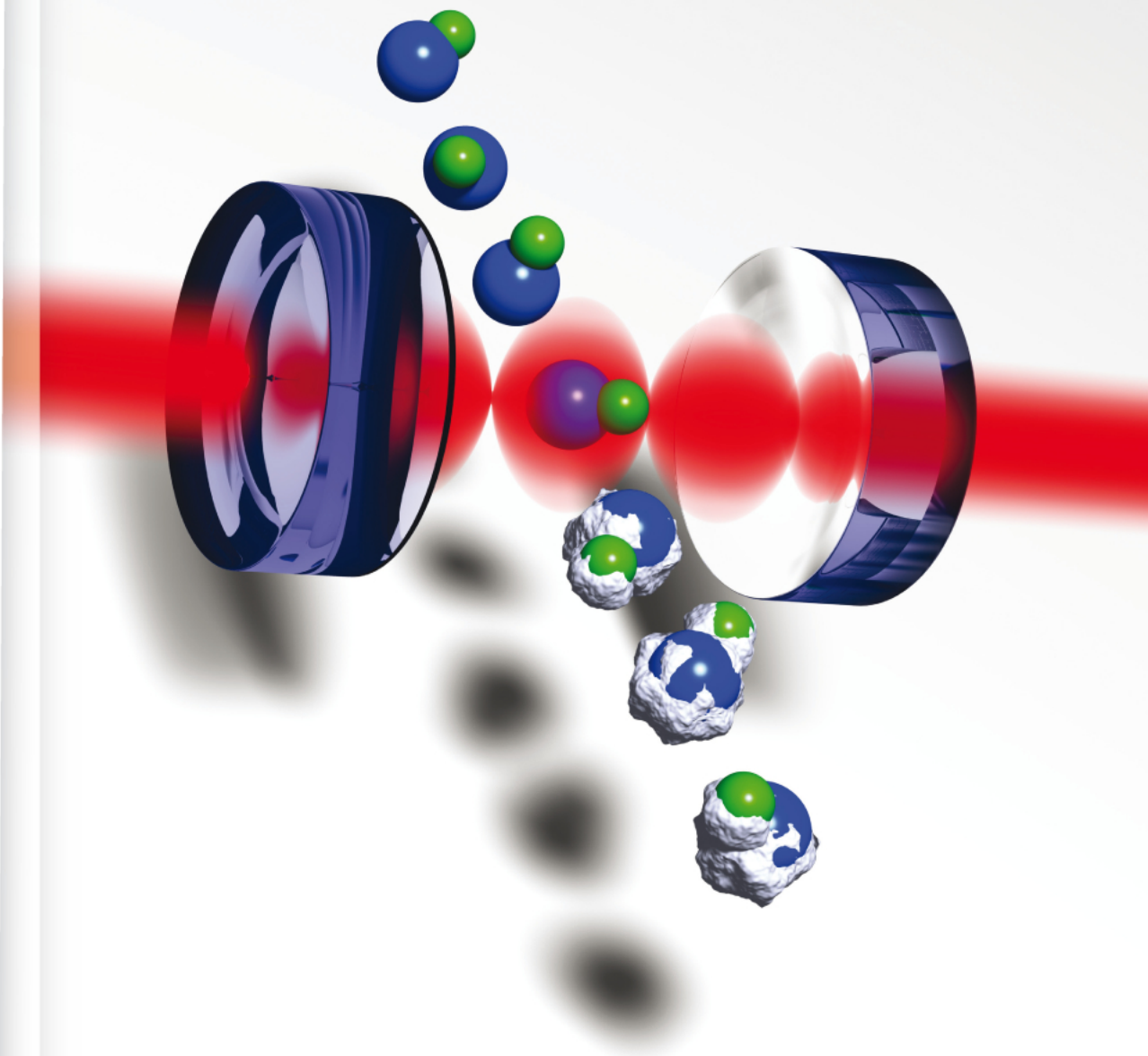
HOLLER • CROUCH

Terza edizione

Fondamenti di Chimica Analitica

di SKOOG & WEST



EdiSES

Fondamenti di Chimica Analitica

di SKOOG e WEST

TERZA EDIZIONE

Douglas A. Skoog†
Stanford University

Donald M. West†
San Jose State University

F. James Holler
University of Kentucky

Stanley R. Crouch
Michigan State University

EdiSES

Titolo originale:
Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. James Holler, Stanley R. Crouch
Foundamentals of Analytical Chemistry
Copyright © 2004, 2014, 9th edition, Brooks/Cole, Cengage Learning

Fondamenti di Chimica Analitica di Skoog e West – III edizione
Copyright © 1998, 2005, 2015, EdiSES S.r.l. – Napoli

9 8 7 6 5 4 3 2 1 0
2019 2018 2017 2016 2015

Le cifre sulla destra indicano il numero e l'anno dell'ultima ristampa effettuata

A norma di legge è vietata la riproduzione, anche parziale, del presente volume o di parte di esso con qualsiasi mezzo.

L'Editore

Edizione italiana a cura di:
Luigia Sabbatini – Università degli Studi di Bari

Fotocomposizione:
Grafic&*Design* – Impaginazione e Grafica editoriale
Napoli

Stampato presso la
Petruzzi s.r.l.
Via Venturelli, 7/B
06012 – Città di Castello (PG)

per conto della
EdiSES s.r.l. – Piazza Dante, 89 – Napoli
Tel. 081/7441706-07 Fax 081/7441705

www.edises.it info@edises.it

ISBN 88 7959 865 1

Autori

Carlucci Giuseppe *Università degli Studi G. D'Annunzio Chieti - Pescara*
Cavazzini Alberto *Università degli Studi di Ferrara*
Fermo Paola *Università degli Studi di Milano*
Fossa Paola *Università degli Studi di Genova*
Furlanetto Sandra *Università degli Studi di Firenze*
Mondello Luigi *Università degli Studi di Messina*
Musci Marilena *Università degli Studi di Parma*
Panigati Monica *Università degli Studi di Milano*
Pasti Luisa *Università degli Studi di Ferrara*
Pepi Federico *Università degli Studi di Roma La Sapienza*
Perissutti Elisa *Università degli Studi di Napoli Federico II*
Pietrogrande Maria Chiara *Università degli Studi di Ferrara*
Tafi Andrea *Università degli Studi di Siena*
Tonelli Michele *Università degli Studi di Genova*
Troiani Anna *Università degli Studi di Roma La Sapienza*

REVISORE

Sabbatini Luigia *Università degli Studi di Bari Aldo Moro*

Sommario

Capitolo 1 La natura della chimica analitica 1

PARTE I STRUMENTI DELLA CHIMICA ANALITICA 14

Capitolo 2 Prodotti chimici, attrezzatura e complesso di operazioni della chimica analitica 15
Capitolo 3 L'uso di fogli di calcolo elettronico in chimica analitica 48
Capitolo 4 Calcoli applicati alla chimica analitica 62
Capitolo 5 Gli errori nelle analisi chimiche 82
Capitolo 6 Errori casuali nell'analisi chimica 93
Capitolo 7 Trattamento e valutazione di dati statistici 123
Capitolo 8 Campionamento, standardizzazione e calibrazione 153

PARTE II EQUILIBRI CHIMICI 196

Capitolo 9 Soluzioni acquose ed equilibri chimici 197
Capitolo 10 Effetto della presenza di elettroliti sugli equilibri chimici 235
Capitolo 11 Risoluzione di problemi di equilibrio per sistemi complessi 249

PARTE III METODI CLASSICI DI ANALISI 279

Capitolo 12 Metodi gravimetrici di analisi 280
Capitolo 13 Titolazioni in chimica analitica 302
Capitolo 14 I principi delle titolazioni di neutralizzazione 322
Capitolo 15 Sistemi acido/base complessi 348
Capitolo 16 Applicazioni delle titolazioni di neutralizzazione 381
Capitolo 17 Reazioni di complessazione e precipitazione e titolazioni 400

PARTE IV METODI ELETTROCHIMICI 441

Capitolo 18 Introduzione all'elettrochimica 442
Capitolo 19 Applicazioni dei potenziali standard elettrodici 473
Capitolo 20 Applicazioni delle titolazioni di ossido-riduzione 509
Capitolo 21 Potenziometria 535
Capitolo 22 Elettrolisi di massa: elettrogravimetria e coulometria 578
Capitolo 23 Voltammetria 610

PARTE V ANALISI SPETTROCHIMICA 649

Capitolo 24 Introduzione ai metodi spettrochimici 650
Capitolo 25 Strumenti per spettroscopia ottica 683
Capitolo 26 Spettroscopia molecolare di assorbimento 722
Capitolo 27 Spettroscopia di fluorescenza molecolare 760
Capitolo 28 Spettroscopia atomica 773
Capitolo 29 Spettrometria di massa 802

PARTE VI CINETICHE E SEPARAZIONI 818

Capitolo 30 Metodi cinetici di analisi 819
Capitolo 31 Introduzione alle separazioni analitiche 847
Capitolo 32 Gas cromatografia 887
Capitolo 33 Cromatografia liquida ad alta prestazione 912
Capitolo 34 Metodi eterogenei di separazione 935

PARTE VII ASPETTI PRATICI DELL'ANALISI CHIMICA 959

I capitoli sono soltanto disponibili sul sito **www.edises.it**.

Capitolo 35 L'analisi di campioni reali 960
Capitolo 36 Preparazione dei campioni per l'analisi 970
Capitolo 37 Decomposizione e solubilizzazione dei campioni 976
Capitolo 38 Selezione dei principali metodi di analisi 986

Glossario G-1

Appendice 1 La letteratura di chimica analitica A-1
Appendice 2 Costanti prodotto di solubilità a 25°C A-6
Appendice 3 Costanti di dissociazione acida a 25°C A-8
Appendice 4 Costanti di formazione a 25°C A-10
Appendice 5 Alcuni potenziali elettrodici standard e formali A-12
Appendice 6 Uso dei numeri esponenziali e dei logaritmi A-15
Appendice 7 Calcoli volumetrici con l'uso della normalità e del peso equivalente A-19
Appendice 8 Composti raccomandati per la preparazione di soluzioni standard di alcuni elementi comuni A-27
Appendice 9 Derivazione delle equazioni di propagazione dell'errore A-29

Risposte a quesiti e problemi selezionati A-34

Indice analitico I-1

Indice generale

Capitolo 1 La natura della chimica analitica 1

1A Il ruolo della chimica analitica 2

1B Metodi di analisi quantitativa 4

1C Una tipica analisi quantitativa 4

1D un ruolo integrale per l'analisi chimica: sistemi di controllo a retroazione 9

Nota 1-1 Morìa di cervi: lo studio di un caso che illustra il ruolo della chimica analitica nella risoluzione di problemi tossicologici 10

PARTE I STRUMENTI DELLA CHIMICA ANALITICA 14

Capitolo 2 Prodotti chimici, attrezzatura e complesso di operazioni della chimica analitica 15

2A Selezione e manipolazione di reagenti ed altri prodotti chimici 16

2B Pulizia e marcatura della vetreria di laboratorio 17

2C Evaporazione dei liquidi 18

2D Misura della massa 18

2E Attrezzatura e manipolazioni connesse con la pesata 25

2F Filtrazione e incenerimento dei solidi 28

2G La misura del volume 34

2H La taratura della vetreria volumetrica 43

2I Il taccuino di laboratorio 45

2J Sicurezza in laboratorio 46

Capitolo 3 L'uso di fogli di calcolo elettronico in chimica analitica 48

3A Inserimento dei dati e calcoli 49

3B Esempi più complessi 52

Capitolo 4 Calcoli applicati alla chimica analitica 62

4A Alcune importanti unità di misura 62

Nota 4-1 L'unità di massa atomica unificata e la mole 65

Nota 4-2 Approccio simbolo-fattore per l'Esempio 4-2 67

4B Soluzioni e loro concentrazioni 67

4C Stechiometria chimica 75

Capitolo 5 Gli errori nelle analisi chimiche 82

5A Alcuni termini importanti 84

5B Errori sistematici 87

Capitolo 6 Errori casuali nell'analisi chimica 93

6A La natura degli errori casuali 93

Nota 6-1 Lancio di monete: una attività pratica per illustrare una distribuzione normale 97

6B Il trattamento statistico dell'errore casuale 98

Nota 6-2 Calcolo dell'area sottesa ad una curva gaussiana 101

Nota 6-3 Il significato del numero di gradi di libertà 104

Nota 6-4 Equazione per il calcolo della deviazione standard cumulata 107

6C La deviazione standard di risultati calcolati 110

6D Come riportare i dati calcolati 115

Capitolo 7 Trattamento e valutazione di dati statistici 123

7A Intervalli di fiducia 124

Nota 7-1 W. S. Gossett ("Student") 127

7B Supporti statistici per la verifica di ipotesi 129

7C Analisi della varianza 140

7D Determinazione di errori grossolani 146

Capitolo 8 Campionamento, standardizzazione e calibrazione 153

8A Campioni e metodi analitici 153

8B Campionamento 156

8C Trattamenti automatizzati del campione 164

8D Standardizzazione e calibrazione 167

Nota 8-1 Laboratorio-su-chip 168

Nota 8-2 Un metodo di confronto per le aflatossine 169

Nota 8-3 Calibrazioni multivariate 180

8E Figure di merito per metodi analitici 186

PARTE II EQUILIBRI CHIMICI 196

Capitolo 9 Soluzioni acquose ed equilibri chimici 197

9A La composizione chimica delle soluzioni acquose 197

9B Equilibrio chimico 202

Nota 9-1 Costanti di formazione intermedie e totali per ioni complessi 205

Nota 9-2 Perché $[H_2O]$ non compare nelle espressioni della costante di equilibrio delle soluzioni acquose 206

Nota 9-3 Forze relative delle coppie coniugate acido/base 212

Nota 9-4 Il metodo delle approssimazioni successive 217

9C Soluzioni tampone 219

Nota 9-5 L'equazione di Henderson-Hasselbalch 221

Nota 9-6 Piogge acide e potere tampone dei laghi 227

Capitolo 10 Effetto della presenza di elettroliti sugli equilibri chimici 235
10A L'effetto degli elettroliti sugli equilibri chimici 235
10B Coefficienti di attività 239
Nota 10-1 Coefficienti medi di attività 242

Capitolo 11 Risoluzione di problemi di equilibrio per sistemi complessi 249
11A La risoluzione di problemi di equilibri multipli mediante un metodo sistematico 250
11B Il calcolo della solubilità con il metodo sistematico 256
Nota 11-1 Espressioni algebriche necessarie per calcolare la solubilità del CaC_2O_4 in acqua 262
11C Separazione degli ioni ottenuta controllando la concentrazione dell'agente precipitante 268
Nota 11-2 Immuno-dosaggio: gli equilibri nella determinazione specifica dei farmaci 272

PARTE III METODI CLASSICI DI ANALISI 279

Capitolo 12 Metodi gravimetrici di analisi 280
12A Precipitazione gravimetrica 280
Nota 12-1 Area superficiale specifica dei colloidi 287
12B Calcolo dei risultati dai dati gravimetrici 291
12C Applicazioni dei metodi gravimetrici 294

Capitolo 13 Titolazioni in chimica analitica 302
13A Termini usati nelle titolazioni volumetriche 303
13B Soluzioni standard 305
13C Calcoli volumetrici 306
Nota 13-1 Un diverso approccio per l'Esempio 13-6(a) 311
Nota 13-2 Arrotondamento della risposta dell'Esempio 13-7 312
13D Titolazioni gravimetriche 314
13E Curve di titolazione 315
Nota 13-3 Calcolo dei volumi di NaOH mostrati nella prima colonna della tabella 13-1 317

Capitolo 14 I principi delle titolazioni di neutralizzazione 322
14A Soluzioni ed indicatori per titolazioni acido/base 322
14B Titolazione di acidi e basi forti 326
Nota 14-1 Uso dell'equazione del bilancio di carica per costruire curve di titolazione 328
Nota 14-2 Cifre significative nei calcoli delle curve di titolazione 331
14C Curve di titolazione per acidi deboli 332
Nota 14-3 Determinazione delle costanti di dissociazione di acidi e basi deboli 334
Nota 14-4 Un approccio basato su un'equazione generale per le titolazioni acido debole/base forte 336
14D Curve di titolazione per basi deboli 337
Nota 14-5 Determinazione dei valori dei p*K* per gli amminoacidi 339
14E La composizione delle soluzioni durante le titolazioni acido/base 341
Nota 14-6 Individuazione dei punti finali delle titolazioni da misure di pH 342

Capitolo 15 Sistemi acido/base complessi 348
15A Miscele di acido forte e acido debole oppure base forte e base debole 348
15B Acidi e basi polifunzionali 352
15C Soluzioni tampone che coinvolgono acidi poliprotici 354
15D Calcolo del pH di soluzioni di NaHA 356
15E Curve di titolazione per acidi polifunzionali 360
Nota 15-1 La dissociazione dell'acido solforico 368
15F Curve di titolazione per basi polifunzionali 369
15G Curve di titolazione per specie anfiprotiche 371
Nota 15-2 Comportamento acido/base degli amminoacidi 371
15H La composizione di soluzioni di un acido poliprotico in funzione del pH 373
Nota 15-3 Un'espressione generale per i valori alfa 374
Nota 15-4 Diagrammi logaritmici della concentrazione 375

Capitolo 16 Applicazioni delle titolazioni di neutralizzazione 381
16A Reagenti per le titolazioni di neutralizzazione 382
16B Applicazioni tipiche delle titolazioni di neutralizzazione 387
Nota 16-1 Determinazione delle proteine totali nel siero 388
Nota 16-2 Altri metodi per determinare l'azoto organico 388
Nota 16-3 Masse equivalenti di acidi e basi 394

Capitolo 17 Reazioni di complessazione e precipitazione e titolazioni 400
17A La formazione dei complessi 400
Nota 17-1 Calcolo dei valori alfa per i complessi metallici 403
17B Titolazioni con agenti complessanti inorganici 406
Nota 17-2 Determinazione del cianuro d'idrogeno nei flussi di impianti di acrilonitrile 407
17C Agenti complessanti organici 413
17D Titolazioni di acidi amminocarbossilici 414
Nota 17-3 Specie presenti in soluzione di EDTA 415
Nota 17-4 EDTA come conservante 418
Nota 17-5 Curve di titolazione con EDTA quando è presente un agente complessante 428
Nota 17-6 Utilizzo degli agenti mascheranti e smascheranti per esaltare la selettività delle titolazioni con EDTA 435
Nota 17-7 Kit per i test per la durezza dell'acqua 436

PARTE IV METODI ELETTROCHIMICI 441

Capitolo 18 Introduzione all'elettrochimica 442
18A Caratterizzazione delle reazioni di ossido-riduzione 442
Nota 18-1 Bilanciamento di equazioni redox 444
18B Celle elettrochimiche 446
Nota 18-2 La cella gravitazionale di Daniell 450
18C Potenziali elettrodici 451
Nota 18-3 Perché non si possono misurare i potenziali elettrodici assoluti 456
Nota 18-4 Convenzioni sui segni nella vecchia letteratura 464
Nota 18-5 Perché nella Tabella 18-1 ci sono due potenziali elettrodici per Br_2? 466

Capitolo 19 Applicazioni dei potenziali standard elettrodici 473
19A Calcolo dei potenziali delle celle elettrochimiche 473
19B Determinazione sperimentale dei potenziali standard 480
Nota 19-1 Sistemi redox biologici 482
19C Calcolo delle costanti di equilibrio redox 482
Nota 19-2 Espressione generale per calcolare le costanti di equilibrio dai potenziali standard 487
19D Costruzione di curve di titolazione redox 488
Nota 19-3 Approccio dell'equazione generale inversa per le curve di titolazione redox 497
Nota 19-4 Velocità di reazione e potenziali elettrodici 502
19E Indicatori di ossido-riduzione 502
19F Punti finali potenziometrici 505

Capitolo 20 Applicazioni delle titolazioni di ossido-riduzione 509
20A Reagenti ausiliari ossidanti e riducenti 509
20B Applicazione dei riducenti standard 511
20C Applicazioni di agenti ossidanti standard 515
Nota 20-1 Determinazione delle specie cromo in campioni acquosi 517
Nota 20-2 Antiossidanti 522

Capitolo 21 Potenziometria 535
21A Principi generali 536
21B Elettrodi di riferimento 537
21C Potenziali di giunzione liquida 539
21D Elettrodi indicatori 540
Nota 21-1 Un elettrodo iono-selettivo a membrana liquida di semplice realizzazione 552
Nota 21-2 Struttura e caratteristiche di funzionamento dei transistor ad effetto di campo iono-selettivi 554
Nota 21-3 Verifica dello stato di salute: gas ed elettroliti del sangue con strumentazione portatile 558
21E Strumenti per la misura dei potenziali di cella 560
Nota 21-4 L'errore di carico nelle misure di potenziale 560
Nota 21-5 Misure di tensione mediante amplificatori operazionali 562
21F Potenziometria diretta 563
21G Titolazioni potenziometriche 569
21H La determinazione potenziometrica delle costanti di equilibrio 573

Capitolo 22 Elettrolisi di massa: elettrogravimetria e coulometria 578
22A Effetto della corrente sul potenziale di cella 579
Nota 22-1 Sovratensione e la batteria a piombo/acido 586
22B La selettività dei metodi elettrolitici 586
22C Metodi elettrogravimetrici 588
22D Metodi coulometrici 594
Nota 22-2 Titolazione coulometrica del cloruro nei fluidi biologici 603

Capitolo 23 Voltammetria 610
23A Segnali di eccitazione in voltammetria 611
23B Strumenti per la voltammetria 612
Nota 23-1 Strumenti per voltammetria basati sugli amplificatori operazionali 613
23C Voltammetria idrodinamica 618
23D Polarografia 633
23E Voltammetria ciclica 635
23F Voltammetria ad impulsi 639
23G Applicazioni della voltammetria 642
23H Metodi di ridissoluzione 643
23I Voltammetria con microelettrodi 645

PARTE V ANALISI SPETTROCHIMICA 649

Capitolo 24 Introduzione ai metodi spettrochimici 650
24A Proprietà della radiazione elettromagnetica 651
24B Interazione della radiazione con la materia 654
Nota 24-1 La spettroscopia e la scoperta degli elementi 657
24C L'assorbimento della radiazione 658
Nota 24-2 La derivazione della legge di beer 660
Nota 24-3 Perché una soluzione rossa è rossa? 665
2D Emissione di radiazione elettromagnetica 674

Capitolo 25 Strumenti per spettroscopia ottica 683
25A Componenti strumentali 683
Nota 25-1 Sorgenti laser: la luce fantastica 687
Nota 25-2 Derivazione dell'Equazione 25-1 693
Nota 25-3 Come produrre reticoli a righe e olografici 695
Nota 25-4 Derivazione dell'Equazione 25-2 698
Nota 25-5 Segnali, rumore e rapporto segnale-rumore 700
Nota 25-6 Misura delle fotocorrenti con amplificatori operazionali 708
25B Fotometri e spettrofotometri ultravioletto/visibile 710
25C Spettrofotometri per l'infrarosso 713
Nota 25-7 Come funziona uno spettrometro infrarosso a trasformata di Fourier? 715

Capitolo 26 Spettroscopia molecolare di assorbimento 722
26A Spettroscopia molecolare di assorbimento nell'ultravioletto e nel visibile 722
26B Metodi fotometrici e spettrofotometrici automatizzati 744
26C Spettroscopia di assorbimento nell'infrarosso 746
Nota 26-1 Spettri prodotti con uno spettrometro FTIR 751

Capitolo 27 Spettroscopia di fluorescenza molecolare 760
27A Teoria della fluorescenza molecolare 760
27B Effetto della concentrazione sull'intensità di fluorescenza 764
27C Strumenti di fluorescenza 765
27D Applicazioni dei metodi di fluorescenza 766
Nota 27-1 L'uso di sonde fluorescenti in neurobiologia: sondare il cervello illuminato 767
27E Spettroscopia molecolare di fosforescenza 769
27F Metodi di chemiluminescenza 770

Capitolo 28 Spettroscopia atomica 773
28A Origine degli spettri atomici 774
28B Produzione di atomi e di ioni 776
28C Spettrometria di emissione atomica 786
28D Spettroscopia di assorbimento atomico 790

Nota 28-1 Determinazione del mercurio mediante spettroscopia di assorbimento atomico a vapori freddi 797
28E Spettrometria di fluorescenza atomica 799

Capitolo 29 Spettrometria di massa 802
29A Principi della spettrometria di massa 802
29B Spettrometri di massa 804
29C Spettrometria di massa atomica 808
29D Spettrometria di massa molecolare 811

PARTE VI CINETICHE E SEPARAZIONI 818

Capitolo 30 Metodi cinetici di analisi 819
30A Velocità delle reazioni chimiche 820
Nota 30-1 Gli enzimi 827
30B Determinazione delle velocità di reazione 833
Nota 30-2 Reazioni veloci e mescolamento a flusso bloccato 833
30C Applicazioni dei metodi cinetici 840
Nota 30-3 Determinazione enzimatica dell'urea 842

Capitolo 31 Introduzione alle separazioni analitiche 847
31A Separazione mediante precipitazione 848
31B Separazione di specie mediante distillazione 852
31C Separazione mediante estrazione 852
Nota 31-1 Derivazione dell'Equazione 31-3 854
31D Separazione di ioni mediante scambio ionico 857
Nota 31-2 Addolcitori di acqua per uso domestico 860
31E Separazioni cromatografiche 861
Nota 31-3 Qual è l'origine dei termini *piatto* e *altezza del piatto?* 871
Nota 31-4 Derivazione dell'Equazione 31-24 872

Capitolo 32 Gas cromatografia 887
32A Strumenti per cromatografia gas-liquido 888
32B Colonne e fasi stazionarie per gas cromatografia 897
32C Applicazioni della cromatografia gas-liquido 901
Nota 32-1 Uso della GC/MS per identificare il metabolita di un farmaco nel sangue 903
32D Cromatografia gas-solido 909

Capitolo 33 Cromatografia liquida ad alta prestazione 912
33A Strumentazione 913
Nota 33-1 Cromatografia liquida (LC)-Spettrometria di massa (MS) e LC/MS/MS 920
33B Cromatografia di ripartizione 921
33C Cromatografia di adsorbimento 924
33D Cromatografia ionica 925
33E Cromatografia ad esclusione dimensionale 927
Nota 33-2 Buckyball: la separazione cromatografica dei fullereni 929
33F Cromatografia di affinità 931
33G Cromatografia chirale 931
33H Confronto tra la cromatografia liquida ad elevata prestazione e la cromatografia gas-liquido 932

Capitolo 34 Metodi eterogenei di separazione 935
34A Separazioni con fluidi supercritici 935
34B Cromatografia planare 940
34C Elettroforesi capillare 942
Nota 34-1 Elettroforesi a serie di capillari nella determinazione della sequenza del DNA 949
34D Elettrocromatografia capillare 949
34E Frazionamento in campo-flusso 952

PARTE VII ASPETTI PRATICI DELL'ANALISI CHIMICA 959

I capitoli sono soltanto disponibili sul sito **www.edises.it**

Capitolo 35 L'analisi di campioni reali 960
35A Campioni reali 960
35B Scelta di un metodo analitico 962
35C L'accuratezza nell'analisi di materiali complessi 967

Capitolo 36 Preparazione dei campioni per l'analisi 970
36A Preparazione dei campioni da laboratorio 970
36B Umidità nei campioni 972
36C La determinazione di acqua nei campioni 975

Capitolo 37 Decomposizione e solubilizzazione dei campioni 976
37A Sorgenti di errore durante la decomposizione e la solubilizzazione 977
37B Decomposizione di campioni con acidi inorganici in recipienti aperti 977
37C Decomposizioni con microonde 979
37D Metodi di combustione per decomporre campioni organici 982
37E Decomposizione di materiali inorganici in mezzi di fusione 984

Capitolo 38 Selezione dei principali metodi di analisi 986
38A Un esperimento introduttivo 987
38B Metodi gravimetrici di analisi 996
38C Titolazioni di neutralizzazione 1000
38D Titolazioni di precipitazione 1009
38E Titolazioni per formazione di complessi con EDTA 1012
38F Titolazioni con permanganato di potassio 1015
38G Titolazioni con iodio 1021
38H Titolazioni con tiosolfato di sodio 1023
38I Titolazioni con bromato di potassio 1026
38J Metodi potenziometrici 1028
38K Metodi elettrogravimetrici 1032
38L Titolazioni coulometriche 1034
38M Voltammetria 1036
38N Metodi basati sull'assorbimento di radiazioni 1038
38O Fluorescenza molecolare 1042
38P Spettroscopia atomica 1043
38Q Applicazioni di resine a scambio ionico 1046
38R Cromatografia gas-liquido 1048

Glossario G-1

APPENDICE 1 La letteratura di chimica analitica A-1

APPENDICE 2 Costanti prodotto di solubilità a 25°C A-6

APPENDICE 3 Costanti di dissociazione acida a 25°C A-8

APPENDICE 4 Costanti di formazione a 25°C A-10

APPENDICE 5 Alcuni potenziali elettrodici standard e formali A-12

APPENDICE 6 Uso dei numeri esponenziali e dei logaritmi A-15

APPENDICE 7 Calcoli volumetrici con l'uso della normalità e del peso equivalente A-19

APPENDICE 8 Composti raccomandati per la preparazione di soluzioni standard di alcuni elementi comuni A-27

APPENDICE 9 Derivazione delle equazioni di propagazione dell'errore A-29

Risposte a quesiti e problemi selezionati A-34

Indice analitico I-1

Prefazione

La nona edizione di *Fondamenti di Chimica Analitica* è un testo introduttivo ideato principalmente per un corso mono o bimestrale per studenti di corsi di studio a prevalente contenuto chimico. Dalla pubblicazione dell'ottava edizione, il campo d'azione della chimica analitica ha continuato ad evolversi e quindi in questa edizione abbiamo incluso molte applicazioni di biologia, medicina, scienza dei materiali, ecologia, medicina legale e altri settori correlati. L'uso assai diffuso del computer a scopo didattico ci ha portati ad inserire molte applicazioni basate sull'utilizzo di fogli di calcolo elettronico, esempi ed esercizi. Abbiamo revisionato molte delle trattazioni più datate per inserire tecniche e strumentazioni moderne. In risposta alle osservazioni di molti lettori e recensori, abbiamo aggiunto un Capitolo sulla Spettrometria di massa per fornire, quanto prima, un insegnamento dettagliato su questo importante argomento. Il testo collegato al presente, *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2nd ed., fornisce agli studenti una guida per l'applicazione di fogli di calcolo elettronico nella chimica analitica ed introduce ulteriori nuove operazioni dei fogli di calcolo elettronico.

Siamo consapevoli del fatto che i corsi di chimica analitica variano da istituto ad istituto e dipendono dalle attrezzature disponibili, dal tempo assegnato alla chimica analitica nel curriculum di chimica e dalle inclinazioni dei singoli docenti. Abbiamo quindi realizzato la nona edizione di *Fondamenti di Chimica Analitica* in modo che i docenti possano adattare il testo alle loro necessità e gli studenti possano affrontare l'argomento a diversi livelli in termini di descrizioni, illustrazioni, figure ed altro.

Dalla realizzazione dell'ottava edizione di questo testo, i compiti e le responsabilità per la pianificazione e la scrittura di una nuova edizione sono ricaduti su due di noi (FJH e SRC). Pur facendo i molti cambiamenti e miglioramenti citati in seguito, abbiamo scelto di mantenere la filosofia e l'organizzazione delle otto edizioni precedenti e ci siamo adoperati per conservare gli stessi standard elevati che hanno caratterizzato quei testi.

OBIETTIVI

L'obiettivo principale di questo testo è quello di fornire una esauriente conoscenza di base di quei principi di chimica che rivestono particolare importanza per la chimica analitica. In secondo luogo, vogliamo che gli studenti sviluppino capacità critica nel difficile compito di giudicare l'accuratezza e la precisione dei dati sperimentali e che mostrino in che modo questi giudizi possano essere affinati con l'applicazione dei metodi statistici. Il nostro terzo obiettivo è di far conoscere un'ampia varietà di tecniche estremamente utili nella chimica analitica moderna. Inoltre, ci auguriamo che con l'aiuto di questo testo gli studenti sviluppino le capacità necessarie per risolvere i problemi analitici in modo quantitativo, in particolare con l'aiuto di Fogli di calcolo elettronico, comunemente disponibili. Infine, miriamo ad insegnare quelle pratiche di laboratorio che danno agli studenti fiducia nella propria capacità di ottenere dati analitici di elevata qualità.

STRUTTURA ED ORGANIZZAZIONE

Questo testo affronta sia gli aspetti basilari che pratici dell'analisi chimica. Abbiamo organizzato i capitoli in Parti, che raggruppano gli argomenti tra loro connessi. Ci sono sette Parti principali che seguono la breve introduzione del Capitolo 1.

- La **Parte I** tratta gli strumenti della chimica analitica e comprende sette capitoli. Il Capitolo 2 tratta le sostanze chimiche e la strumentazione usata nei laboratori analitici ed include molte fotografie delle operazioni analitiche. Il Capitolo 3 è un'introduzione tutoriale all'uso di fogli di calcolo elettronico nella chimica analitica. Il Capitolo 4 rivisita i calcoli di base della chimica analitica, includendo le espressioni della concentrazione chimica e delle relazioni stechiometriche. I Capitoli 5, 6 e 7 presentano argomenti di statistica e analisi dei dati che sono importanti in chimica analitica e fanno largo uso di fogli di calcolo elettronico. L'analisi della varianza, ANOVA, è un nuovo argomento incluso nel Capitolo 7. Il Capitolo 8 approfondisce gli argomenti relativi al campionamento, alla standardizzazione e alla calibrazione.
- La **Parte II** tratta i principi e l'applicazione dei sistemi di equilibrio chimico nell'analisi quantitativa. Il Capitolo 9 riporta le basi degli equilibri chimici. Il Capitolo 10 tratta l'effetto degli elettroliti sui sistemi di equilibrio. L'approccio sistematico per affrontare i sistemi di equilibrio nei sistemi complessi è l'argomento del Capitolo 11.
- La **Parte III** comprende diversi capitoli inerenti la chimica analitica classica gravimetrica e volumetrica. Il Capitolo 12 copre l'analisi gravimetrica. Nei Capitoli che vanno dal 13 al 17 consideriamo la teoria e la pratica di metodi di analisi basati sulle titolazioni, includendo le titolazioni acido/base, titolazioni di precipitazione e quelle complessometriche. In questi capitoli risulta didatticamente utile l'approccio sistematico agli equilibri e l'uso dei fogli di calcolo elettronico nei calcoli.
- La **Parte IV** è dedicata ai metodi elettrochimici. Dopo un'introduzione ai metodi elettrochimici nel Capitolo 18, il Capitolo 19 descrive i numerosi casi di utilizzo dei potenziali elettrodici. Le titolazioni di ossido-riduzione sono l'argomento del Capitolo 20, mentre il Capitolo 21 presenta l'uso dei metodi potenziometrici per ottenere le concentrazioni delle specie molecolari e ioniche. Il Capitolo 22 considera i metodi elettrolitici di massa dell'elettrogravimetria e della coulometria, mentre il Capitolo 23 discute i metodi voltammetrici, includendo la voltammetria a scansione lineare e quella ciclica, la voltammetria di ridissoluzione anodica e la polarografia.
- La **Parte V** tratta i metodi di analisi spettroscopici. Nel Capitolo 24 vengono riportate le nozioni di base sulla natura della luce e sulla sua interazione con la materia. Nel Capitolo 25 vengono descritti gli strumenti spettroscopici e i loro componenti. Le varie applicazioni dei metodi spettroscopici di assorbimento molecolare vengono trattati con un certo dettaglio nel Capitolo 26, mentre il Capitolo 27 si occupa della spettroscopia di fluorescenza molecolare. Il Capitolo 28 discute dei vari metodi di spettrometria atomica, compresa la spettrometria atomica di massa, la spettrometria di emissione al plasma e la spettrometria di assorbimento atomico. In questa edizione è stato introdotto un nuovo capitolo sulla spettrometria di massa, il Capitolo 29, in cui viene presentata un'introduzione sulla sorgente di ionizzazione, sull'analisi di massa e sui rivelatori di ioni. Sono inclusi sia i metodi di spettrometria di massa atomica che molecolare.
- La **Parte VI** comprende cinque capitoli che trattano le separazioni cinetiche e analitiche. I metodi cinetici di analisi vengono trattati nel Capitolo 30. Il Capitolo 31 introduce le separazioni analitiche, includendo i vari metodi cromatografici. Il Capitolo 32 tratta la gas cromatografia, mentre la cromatografia

liquida ad alta prestazione viene presentata nel Capitolo 33. Il capitolo finale di questa parte, il Capitolo 34, include i metodi di separazione delle miscele, la cromatografia con fluidi supercritici, l'elettroforesi capillare e il frazionamento in campo-flusso.

- L'ultima parte, la **Parte VII** è costituita da quattro capitoli che affrontano gli aspetti pratici della chimica analitica. Questi capitoli sono presenti sul nostro sito. Nel Capitolo 35 vengono considerati i campioni reali e confrontati con quelli ideali. Nel Capitolo 36 vengono discussi i metodi di preparazione dei campioni, mentre le tecniche di decomposizione e di solubilizzazione dei campioni vengono trattate nel Capitolo 37. Il testo termina con il Capitolo 38, in cui sono presentate, in maniera dettagliata, le procedure per gli esperimenti di laboratorio che riguardano molti dei principali argomenti e applicazioni trattati nei precedenti capitoli.

FLESSIBILITÀ

Considerato che il testo è diviso in Parti, esiste una buona flessibilità nell'utilizzo del materiale. Molte parti possono considerarsi a sé stanti oppure essere considerate secondo ordini diversi. Per esempio, i docenti possono decidere di trattare i metodi spettroscopici prima di quelli elettrochimici o i metodi di separazione prima di quelli spettroscopici.

CARATTERISTICHE PRINCIPALI

Questa edizione comprende molte caratteristiche e metodi finalizzati a migliorare l'apprendimento degli studenti e a fornire ai docenti uno strumento di insegnamento versatile.

Equazioni importanti. Le equazioni ritenute più importanti sono evidenziate da un riquadro colorato per renderle più visibili e facilitarne il ripasso.

Livello matematico. Generalmente, i principi dell'analisi chimica sviluppati in questo testo si basano sull'algebra a livello di scuola media superiore. Alcuni dei concetti presentati richiedono una conoscenza di base del calcolo differenziale ed integrale.

Esempi svolti. Sono stati inseriti molti esempi svolti come ausilio per la comprensione di concetti di chimica analitica. In questa edizione, abbiamo assegnato i titoli agli esempi per riconoscerli facilmente. Come nell'ottava edizione, viene seguita la pratica di includere le unità di misura nei calcoli chimici anche come controllo della loro correttezza. Gli esempi costituiscono anche dei modelli per la risoluzione dei problemi forniti alla fine della maggior parte dei capitoli. Molti di essi usano fogli di calcolo elettronico, come descritto successivamente. Dove appropriato, le soluzioni a questi esempi sono chiaramente identificate dalla *parola* Soluzione.

Foglio di calcolo elettronico. In tutto il testo abbiamo introdotto dei fogli di calcolo elettronico per risolvere problemi, per l'analisi grafica e per molte altre applicazioni. Microsoft Excel® è stato utilizzato come programma di riferimento per questi calcoli anche se le istruzioni potrebbero essere facilmente adattate ad altri programmi. Diversi capitoli si occupano dell'inserimento di valori, formule e funzioni. Molti altri esercizi svolti in maniera dettagliata vengono presentati nel testo collegato, *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2nd ed. Abbiamo cercato di documentare ciascun foglio di calcolo elettronico mediante formule e dati operativi.

Sommari di Foglio di calcolo elettronico. I riferimenti al testo collegato, *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2nd ed., vengono forniti come Sommari di Foglio di calcolo elettronico nei vari capitoli. Il loro scopo è quello di introdurre l'utente agli esempi, lezioni ed elaborazioni relativi agli argomenti del testo.

Quesiti e problemi. Un'ampia serie di quesiti e problemi è stata inclusa nella parte finale della maggior parte dei capitoli. Le risposte di circa la metà dei problemi sono riportate alla fine del testo. Molti dei problemi sono risolvibili usando fogli di calcolo elettronico. Questi vengono identificati con l'icona del foglio di calcolo elettronico posizionata accanto al problema.

Problemi sfida. La maggior parte dei capitoli include un problema sfida alla fine della sezione dei quesiti e problemi. Tali problemi hanno lo scopo di ampliare le conoscenze specifiche perché simili ai problemi che si incontrano nella ricerca e più complessi del normale. Questi problemi possono essere costituiti da vari stadi, dipendenti uno dall'altro, o possono coinvolgere ricerche su Web e librerie per acquisire le informazioni necessarie. Speriamo che questi problemi sfida stimolino la discussione ed allarghino gli argomenti del capitolo verso nuove aree. Esortiamo i docenti ad utilizzarli in maniera innovativa come progetti di gruppo, apprendimento guidato dalle domande poste e discussioni di casi di studio. Poiché molti problemi sfida sono aperti a qualsiasi interpretazione e possono avere soluzioni multiple, non abbiamo fornito risposte né spiegazioni.

Note. Nel corso del testo si trovano una serie di note riportate in riquadro e poste in evidenza. Esse contengono interessanti applicazioni della chimica analitica contemporanea, derivazioni di equazioni, spiegazioni dei più difficili argomenti teorici e appunti storici. Come esempi citiamo W. S. Gossett ("Student") (Capitolo 7), Antiossidanti (Capitolo 20), Spettroscopia a trasformata di Fourier (Capitolo 25), LC/MS/MS (Capitolo 33) e Elettroforesi a serie di capillari nella determinazione della sequenza del DNA (Capitolo 34).

Illustrazioni e foto. Siamo fermamente convinti che le fotografie, i disegni, le illustrazioni ed altre forme di supporto visivo siano di grande aiuto nell'insegnamento. Pertanto, è stato inserito materiale visivo nuovo ed aggiornato al fine di favorire l'apprendimento da parte dello studente. La maggior parte dei disegni è stata eseguita in due colori per ampliare il contenuto di informazioni e per mettere in evidenza gli aspetti importanti delle figure. Le fotografie e le tavole a colori prodotte esclusivamente per questo libro dal rinomato fotografo chimico Charles Winters hanno lo scopo di illustrare i concetti, le apparecchiature e le procedure che sono difficili da illustrare con i disegni.

Didascalie estese delle figure. Dove ritenuto appropriato, abbiamo cercato di rendere le didascalie delle figure abbastanza descrittive in modo che la lettura della didascalia fornisse un secondo livello di spiegazione per la maggior parte dei concetti.

Lavori Web. Nella parte finale di molti capitoli abbiamo aggiunto una breve nota sui Lavori Web. In queste note, chiediamo agli studenti di cercare le informazioni sul web, di eseguire delle ricerche on line, di visitare i siti web dei costruttori di strumenti o di risolvere i problemi analitici. Questi Lavori Web, insieme ai collegamenti forniti, hanno lo scopo di stimolare l'interesse dello studente nell'esame delle informazioni disponibili nel "Word Wide Web".

Glossario. Il glossario alla fine del libro definisce i termini più importanti, le frasi, le tecniche e le operazioni usate nel testo. Il glossario intende fornire agli studenti un accesso rapido ai significati dei termini senza cercarli nel testo.

Appendici ed allegati. Inclusi nelle appendici si trovano una guida aggiornata alla letteratura della chimica analitica, tabelle di costanti chimiche, potenziali elettrodici e composti raccomandati per la preparazione dei materiali standard, una sezione riguardante l'uso dei logaritmi e delle notazioni esponenziali, una sezione su normalità ed equivalenti (termini che nel testo non vengono adoperati) e una derivazione delle espressioni della propagazione degli errori. La parte interna della copertina di questo testo riporta una tavola a colori degli indicatori chimici, una tavola periodica, una tabella delle masse atomiche internazionali (IUPAC 2009) e una tabella delle masse molari dei composti di particolare interesse nella chimica analitica.

NOVITÀ DI QUESTA EDIZIONE

I lettori dell'ottava edizione troveranno che la nona edizione ha numerose variazioni non solo nei contenuti, ma anche nello stile e nel formato.

Contenuti. Sono state apportate diverse variazioni di contenuto al fine di valorizzare il libro.

- Molti capitoli sono stati ampliati aggiungendo esempi di fogli di calcolo elettronico, applicazioni e problemi. Il Capitolo 3 fornisce lezioni sulla costruzione e uso dei fogli di calcolo elettronico. Molte altre lezioni sono state incluse nel testo correlato, *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, 2nd ed., e alcune di esse sono state corrette, aggiornate e ampliate.
- Le definizioni di concentrazione molare sono state aggiornate nel Capitolo 4 per essere conformi a quelle correnti secondo la definizione IUPAC e la terminologia associata che include *concentrazione molare* e *concentrazione molare analitica* è stata riportata in tutto il testo.
- I capitoli di statistica (Capitoli 5-7) sono stati aggiornati e resi conformi con la terminologia della statistica moderna. L'analisi della varianza (ANOVA) è stata inclusa nel Capitolo 7. ANOVA è facile da eseguire con i moderni programmi di fogli di calcolo elettronico ed è abbastanza utile nella risoluzione dei problemi analitici. Questi capitoli sono strettamente collegati ai nostri inserimenti Excel attraverso esempi, note e sommari.
- Nel Capitolo 8 vengono presentati i metodi dello standard esterno, interno e delle aggiunte standard e vengono discussi i loro vantaggi e svantaggi. Un'attenzione speciale è rivolta all'uso del metodo dei minimi quadrati nella standardizzazione e nella calibrazione.
- Una nuova introduzione e spiegazione del bilancio di massa è stata elaborata nel Capitolo 11.
- Sono state inserite una spiegazione e una nota a margine sui metodi gravimetrici.
- Nel Capitolo 14 è stata inserita una nuova Nota sull'approccio basato su un'equazione generale.
- Il Capitolo 17 è stato completamente riscritto per includere le reazioni di complessazione e precipitazione e le titolazioni.
- I Capitoli 18, 19, 20 e 21 riguardanti le celle elettrochimiche e i potenziali di cella sono stati ampiamente revisionati per rendere più chiara la discussione. Il Capitolo 23 è stato modificato per ridurre l'enfasi della polarografia classica. La presente edizione contiene una discussione sulla voltammetria ciclica.
- Nel Capitolo 25 è stata data maggiore enfasi ai rivelatori piroelettrici nella discussione sui rivelatori termici IR.
- Nel Capitolo 29 sono state introdotte la spettrometria di massa atomica e la spettrometria di massa molecolare, considerando sia le similitudini che le differenze tra i due metodi. L'introduzione della spettrometria di massa consente ai capitoli sulle separazioni (31-34) di porre maggiore enfasi sulle tecniche combinate, come ad esempio i metodi cromatografici con rivelazione con spettrometria di massa.
- I problemi sfida sono stati aggiornati, ampliati e sostituiti dove appropriato.
- I riferimenti alla letteratura della chimica analitica sono stati aggiornati e corretti dove necessario.
- Gli *Identificatori Digitali di Oggetti* (DOI, *Digital Object Identifiers*) sono stati inseriti nella maggior parte dei riferimenti alla letteratura principale. Questi identificatori universali semplificano notevolmente il compito di trovare gli articoli mediante un link sul sito web **www.doi.org.** Il DOI può essere digitato nella barra di ricerca sulla home page e quando si inserisce l'identificatore il browser rimanda direttamente all'articolo sul sito della rivista in cui è pubblicato. Ad esempio, digitando 10.1351/goldbook.C01222 e cliccando su submit si apre la pagina

dell'articolo IUPAC sulla concentrazione. In alternativa, il DOI può essere inserito direttamente nella URL di qualsiasi browser come http://dx.doi.org/10.1351/goldbook.C01222. È importante sapere che gli studenti o i docenti devono avere l'accesso autorizzato alle riviste di interesse.

Stile e formato. Sono state adottate variazioni di stile e di formato che rendono il testo più leggibile e semplice per lo studente.

- In ciascun capitolo sono stati usati periodi più brevi, parole più semplici, forma attiva e uno stile di scrittura più colloquiale.
- Dove ritenuto opportuno, sono state usate didascalie delle figure più descrittive per consentire allo studente di comprendere le figure e il loro significato senza alternare testo-didascalia.
- I modelli molecolari sono stati usati abbondantemente nella maggior parte dei capitoli al fine di stimolare l'interesse per il meraviglioso mondo delle strutture molecolari e di rafforzare i concetti di struttura e la chimica descrittiva presentati in chimica generale e nei corsi di livello superiore.
- Molte figure delle precedenti edizioni, ormai obsolete, sono state sostituite da quelle nuove.
- Fotografie, scelte accuratamente per questo testo, sono usate in maniera appropriata per illustrare le tecniche, le attrezzature e le operazioni importanti.
- Le note a margine sono usate nel corso dell'intero testo per enfatizzare i concetti appena discussi o per rafforzare le informazioni chiave.
- Il glossario a margine rafforza la terminologia.
- In tutto il libro, i termini chiave sono posizionati al margine della pagina.
- Tutti gli esempi sono caratterizzati dalla domanda e dalla soluzione o risposta.

MATERIALE DI SUPPORTO PER I DOCENTI

I docenti che utilizzano il testo a scopo didattico possono scaricare dal sito **www.edises.it**, previa registrazione all'area docenti, le immagini del libro in formato PowerPoint.

RINGRAZIAMENTI

Desideriamo ringraziare i numerosi revisori per i commenti e i suggerimenti forniti all'edizione precedente, sia prima che scrivessimo l'attuale testo, sia durante la sua stesura.

REVISORI

Lane Baker,
Indiana University
Heather Bullen,
Northern Kentucky University
Peter de Boves Harrington,
Ohio University
Jani Ingram,
Northern Arizona University
R. Scott Martin,
St. Louis University
Gary Rice,
College of William and Mary
Kathryn Severin,
Michigan State University
Dana Spence,
Michigan State University
Scott Waite,
University of Nevada, Reno

Vorremmo ringraziare in maniera particolare il Professore David Zellmer, dell'Università Statale della California, Fresno, che ha svolto il ruolo di revisore dell'intero testo. La profonda conoscenza della chimica analitica di Dave, la sua attenzione ai dettagli, la sua capacità di trovare soluzioni ai problemi e l'abilità nei fogli di calcolo rappresentano risorse fondamentali per il nostro gruppo. Siamo in debito in maniera particolare con Bryan Walker, uno studente del corso di chimica analitica di Dave Zellmer, che ci ha gentilmente segnalato una serie di errori che Dave (e noi) non

avevamo rilevato nell'ottava edizione. L'amabile personalità di Bryan, la sua predisposizione accademica e la sua attenzione ai dettagli hanno convinto Dave a farlo lavorare con noi in questa edizione. Porgiamo un ringraziamento speciale a James Edwards dell'Università di St. Louis che ha controllato tutte le soluzioni dei problemi. Abbiamo apprezzato il lavoro del professore Bill Vining dell'Università Statale di New York, Oneonta, che ha preparato molti tutorial online e Charles M. Winters che ha fornito molte delle nuove foto del testo e le tavole a colori.

Il nostro gruppo di lavoro si è avvalso con piacere della professionalità di un'eccellente bibliotecaria per i riferimenti tecnici, la Sig.ra Janette Carver della biblioteca scientifica dell'Università del Kentucky. Janette ci ha assistito in diversi modi durante la produzione di questo libro, tra i quali ricordiamo il controllo delle referenze, l'esecuzione delle ricerche riguardanti la letteratura e la ricerca delle informazioni di base per molte Note. Ne abbiamo apprezzato la competenza, l'entusiasmo e il buon umore.

Siamo molto grati ai numerosi membri dello staff di Cengage che hanno fornito un eccellente supporto durante la realizzazione di questo testo. Chris Simpson, *Acquiring Sponsoring Editor*, è stato una guida eccellente e ha incoraggito lo staff durante tutto il periodo di questo progetto. Sandi Kiselica, *Senior Developmental Editor*, ha svolto un eccellente lavoro di organizzazione mostrando continuità e fornendo molti commenti e suggerimenti importanti. Siamo molto grati a James Corrick per la sua costante attenzione ai dettagli. Il suo sguardo acuto e la sua consolidata esperienza editoriale hanno contribuito enormemente alla qualità del testo. Alicia Landsberg ha eseguito un eccellente lavoro di coordinamento riguardante il materiale sussidiario e Jeremy Glover, per la ricerca delle foto, ha mostrato stile e buon umore nello svolgimento dei diversi compiti inerenti l'acquisizione di molte delle nuove foto presenti nel testo. Erin Donahue, Project Manager della PreMediaGlobal, ha mantenuto in movimento il progetto con promemoria quotidiani e aggiornamenti frequenti del piano di lavoro, coordinandone allo stesso tempo l'intero sviluppo. La sua controparte editoriale al Cengage è stata Jennifer Risden, Content Project Manager, che ha coordinato tutta l'attività editoriale. Infine, vogliamo ringraziare Rebecca Bererdy Schwartz, il nostro editor per questa edizione.

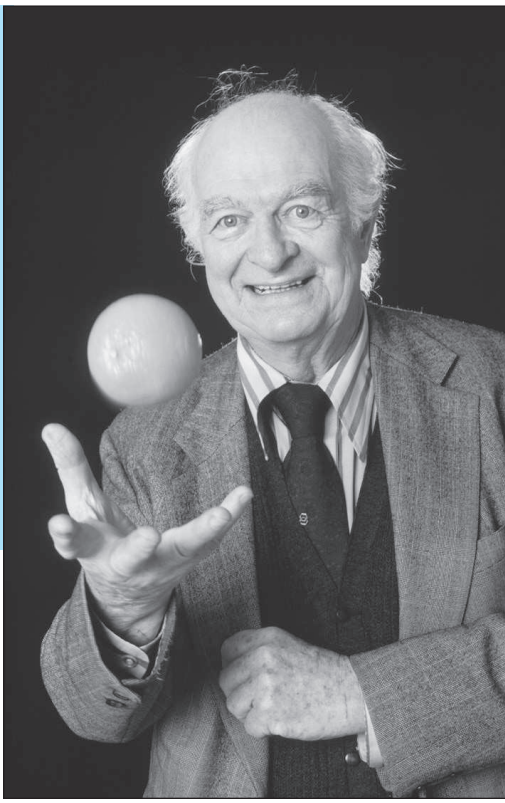
Questa è la prima edizione di *Fondamenti di Chimica Analitica* scritta senza l'abilità, la guida e il consiglio dei nostri migliori coautori Douglas A. Skoog e Donald M. West. Doug è morto nel 2008 e Don nel 2011. Doug è stato il maestro di Don mentre era all'Università di Stanford e, nel 1950, hanno cominciato a scrivere insieme libri di testo di chimica analitica. Hanno ideato venti edizioni di tre libri di testo maggiormente venduti lungo un periodo di 45 anni. L'ampia conoscenza della chimica analitica e la comprovata abilità di scrittura di Doug, unite all'esperienza organizzativa e all'attenzione ai dettagli di Don, hanno costituito un connubio eccezionale. Aspiriamo a mantenere l'alto standard di eccellenza di Skoog e West continuando a creare basandoci sui loro insegnamenti. In onore dei loro evidenti contributi alla filosofia, all'organizzazione e alla scrittura di questo libro e di molti altri, abbiamo scelto di ricordare i loro nomi nel titolo. Dopo la pubblicazione della ottava edizione il nostro gruppo ha perso un altro partner, Judith B. Skoog, moglie di Doug, che è morta nel 2010. Judy era una collaboratrice editoriale di elevatura internazionale che ha digitato e riletto venti edizioni di tre libri (e la maggior parte dei manuali del docente), pari a ben oltre 100000 pagine. Ci mancano la sua precisione, la sua velocità, la sua tenacia, il suo buon umore e l'affiatamento nella creazione di splendidi manoscritti. Infine, siamo profondamente grati alle nostri mogli Vicki Holler e Nicky Crouch per i loro consigli, la loro pazienza e il supporto dimostrato nei vari anni di scrittura e di preparazione per la produzione di questo testo.

F. James Holler
Stanley R. Crouch

Applicazioni delle titolazioni di ossido-riduzione

CAPITOLO **20**

Linus Pauling (1901-1994) è stato uno dei chimici più influenti e famosi del XX secolo. Il suo lavoro, protrattosi nel corso di otto decadi, sul legame chimico, nella cristallografia a raggi X e nelle aree ad essa connesse, ha avuto un forte impatto sulla chimica, sulla fisica e sulla biologia e gli ha valso quasi tutti i riconoscimenti accessibili ai chimici. È stata l'unica persona a ricevere due premi Nobel non condivisi: per la chimica (1954) e, grazie al suo impegno nella proibizione delle armi nucleari, per la pace (1962). Nei suoi ultimi anni, Pauling dedicò il suo immenso intelletto e le sue energie allo studio di svariate malattie e alle loro cure. Egli si convinse che la vitamina C, o acido ascorbico, fosse una panacea. I suoi numerosi libri e articoli su tale argomento alimentarono la popolarità di terapie alternative e specialmente l'uso diffuso della vitamina C per la conservazione preventiva della salute. Questa foto di Pauling che lancia in aria un'arancia è simbolica di questo lavoro e dell'importanza della determinazione delle concentrazioni di acido ascorbico a tutti i livelli nella frutta, nella verdura e nelle preparazioni commerciali di vitamine. Le titolazioni redox con iodio sono ampiamente usate per determinare quantitativamente l'acido ascorbico.



© Roger Ressmeyer/CORBIS

In questo capitolo descriviamo la preparazione di soluzioni standard di ossidanti e riducenti e le loro applicazioni in chimica analitica. Inoltre, vengono trattati i reagenti ausiliari che convertono un analita ad un unico stato di ossidazione.[1]

20A REAGENTI AUSILIARI OSSIDANTI E RIDUCENTI

All'inizio di una titolazione di ossido-riduzione, l'analita deve trovarsi in un unico stato di ossidazione. Tuttavia, spesso, le fasi che precedono la titolazione, quali lo scioglimento del campione e l'eliminazione delle interferenze, trasformano l'analita in una miscela di stati di ossidazione. Per esempio, quando un campione contenente ferro viene disciolto, di solito la soluzione risultante contiene una miscela di ioni ferro(II) e ferro(III). Se scegliamo di usare un ossidante standard per la determinazione del ferro, dobbiamo innanzitutto trattare la soluzione del campione con un agente riducente ausiliario per convertire tutto il ferro in ferro(II). Invece, se programmiamo di titolare con un riducente standard, sarà necessario un pretrattamento con un reagente ossidante ausiliario.[2]

[1]Per ulteriori letture inerenti le titolazioni redox, si veda J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, Section 3, pp. 3.65–3.75, New York: McGraw-Hill, 1995.

[2]Per un breve riassunto dei reagenti ausiliari, si veda J. A. Goldman e V. A. Stenger, in *Treatise on Analytical Chemistry*, I. M. Kolthoff e P. J. Elving, eds., Part I, Vol. 11, pp. 7204–6, New York: Wiley, 1975.

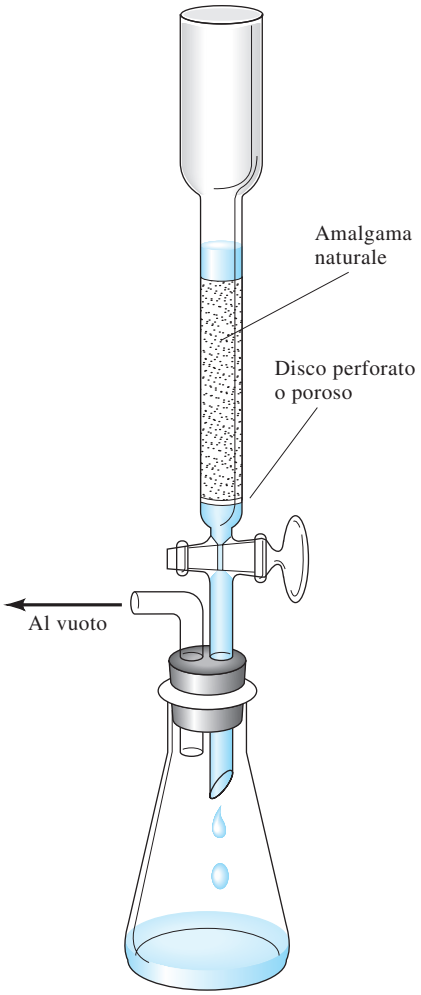


Figura 20-1 Un riduttore di Jones.

Per essere utile come preossidante o preriducente, un reagente deve reagire quantitativamente con l'analita. Inoltre, ogni eccesso del reagente deve essere facilmente rimovibile perché tale eccesso di solito interferisce con la titolazione reagendo con la soluzione standard.

20A-1 Reagenti riducenti ausiliari

Numerosi di metalli sono buoni agenti riducenti e sono stati impiegati per la preriduzione di analiti. Compresi tra questi ci sono: lo zinco, l'alluminio, il cadmio, il piombo, il nichel, il rame e l'argento (in presenza di ione cloruro). Bastoncini o spirali del metallo possono essere immersi direttamente nella soluzione dell'analita. A riduzione completa, il solido viene rimosso manualmente e risciacquato con acqua. È necessario filtrare la soluzione dell'analita per eliminare forme granulari o in polvere del metallo. Un'alternativa alla filtrazione è l'uso di un **riduttore**, come quello illustrato in **Figura 20-1**.[3] In questo caso, il metallo finemente suddiviso è contenuto in un tubo di vetro verticale attraverso il quale la soluzione viene fatta scendere in condizioni di leggero vuoto. Il metallo in un riduttore è sufficiente di solito per centinaia di riduzioni.

Un tipico **riduttore di Jones** ha un diametro di circa 2 cm e contiene una colonna da 40-50 cm di zinco amalgamato. L'amalgama viene realizzata lasciando i granuli di zinco per breve tempo in una soluzione di cloruro di mercurio(II) nella quale avviene la seguente reazione:

$$2Zn(s) + Hg^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Zn(Hg)(s)$$

L'amalgama di zinco è efficace per le riduzioni quasi quanto il metallo puro ed ha l'importante pregio di inibire la riduzione degli ioni idrogeno da parte dello zinco. Questa reazione parassita non solo consuma inutilmente l'agente riducente, ma contamina anche la soluzione del campione con una grande quantità di ioni zinco(II). Soluzioni che sono abbastanza acide possono essere fatte passare attraverso un riduttore di Jones senza significativa formazione di idrogeno.

La **Tabella 20-1** elenca le principali applicazioni del riduttore di Jones. In questa tabella vengono anche elencate le riduzioni che possono essere eseguite con un **ri-**

TABELLA 20-1

Usi del riduttore di Walden e del riduttore di Jones*

Walden $Ag(s) + Cl^- \rightarrow AgCl(s) + e^-$	**Jones** $Zn(Hg)(s) \rightarrow Zn^{2+} + Hg + 2e^-$
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$
$Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$	$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$
$H_2MoO_4 + 2H^+ + e^- \rightarrow MoO_2^{+} + 2H_2O$	$H_2MoO_4 + 6H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Mo^{3+} + 3H_2O$
$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow U^{4+} + 2H_2O$	$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O$
	$UO_2^{2+} + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons U^{3+} + 2H_2O$†
$V(OH)_4^{+} + 2H^+ + e^- \rightarrow VO^{2+} + 3H_2O$	$V(OH)_4^{+} + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons V^{2+} + 4H_2O$
TiO^{2+} non ridotto	$TiO^{2+} + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons Ti^{3+} + H_2O$
Cr^{3+} non ridotto	$Cr^{3+} + e^- \rightleftharpoons Cr^{2+}$

*Da I.M. Kolthoff e R. Belcher, *Volumetric Analysis,* Vol. 3, p. 12. New York: Interscience, 1957. John Wiley & Sons, Inc. Per gentile concessione di John Wiley & Sons Inc.

†Si ottiene una miscela di stati di ossidazione. Il riduttore di Jones può ancora essere usato per l'analisi dell'uranio, comunque, perché U^{2+} formatosi può essere trasformato in U^{4+} agitando la soluzione all'aria per pochi minuti.

[3]Per una trattazione dei riduttori, si veda F. Hecht, in *Treatise on Analytical Chemistry,* I. M. Kolthoff e P. J. Elving, eds., Part I. Vol. 11, pp. 6703–7, New York: Wiley, 1975.

duttore di Walden, in cui il riducente è argento metallico granulare contenuto in una stretta colonna di vetro. L'argento non è un buon agente riducente, a meno che non sia presente lo ione cloruro o qualche altro ione che forma un sale d'argento scarsamente solubile. Per questo motivo, le preriduzioni con un riduttore di Walden vengono solitamente eseguite su soluzioni in acido cloridrico dell'analita. Lo strato di cloruro d'argento prodotto sul metallo viene rimosso periodicamente immergendo una bacchetta di zinco nella soluzione che ricopre l'impaccato.

La Tabella 20-1 indica che il riduttore di Walden è un po' più selettivo nella sua azione rispetto al riduttore di Jones.

20A-2 Reagenti ossidanti ausiliari

Bismutato di sodio

Il bismutato di sodio è un potente agente ossidante, in grado, per esempio, di trasformare quantitativamente il manganese(II) in ione permanganato. Questo sale di bismuto è un solido poco solubile con una formula che di solito viene scritta come $NaBiO_3$, sebbene la sua esatta composizione sia incerta. Le ossidazioni vengono eseguite sospendendo il bismutato nella soluzione dell'analita e facendo bollire per breve tempo. Il reagente inutilizzato viene quindi rimosso per filtrazione. La semi-reazione per la riduzione del bismutato di sodio può essere scritta nella forma

$$NaBiO_3(s) + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons BiO^+ + Na^+ + 2H_2O$$

Perossibisolfato di ammonio

Anche il perossibisolfato di ammonio $(NH_4)_2S_2O_8$ è un potente agente ossidante. In soluzione acida, esso trasforma il cromo(III) in bicromato, il cerio(III) in cerio(IV) e il manganese(II) in permanganato. La semi-reazione è

$$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$$

Le ossidazioni vengono catalizzate da tracce di ioni argento. Il reagente in eccesso viene subito decomposto con un breve periodo di bollitura:

$$2S_2O_8^{2-} + 2H_2O \rightarrow 4SO_4^{2-} + O_2(g) + 4H^+$$

Perossido di sodio e perossido di idrogeno

Il perossido è un utile agente ossidante sia sotto forma di sale di sodio solido, che di soluzione diluita dell'acido. La semi-reazione per il perossido di idrogeno in soluzione acida è

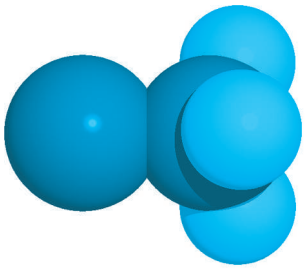
$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O \qquad E^0 = 1{,}78\ \text{V}$$

A ossidazione completa, la soluzione viene liberata dal reagente in eccesso mediante bollitura:

$$2H_2O_2 \rightleftharpoons 2H_2O + O_2(g)$$

20B APPLICAZIONE DEI RIDUCENTI STANDARD

Le soluzioni standard della maggior parte dei riducenti tendono a reagire con l'ossigeno atmosferico. Per questo motivo, i riducenti vengono usati di rado per la titolazione diretta degli analiti ossidanti; si usano, invece, metodi indiretti. I due più comuni riducenti, ioni ferro(II) e ioni tiosolfato, sono discussi nei paragrafi seguenti.



Modello molecolare dello ione tiosolfato. Il tiosolfato di sodio, un tempo chiamato iposolfito di sodio o **ipo**, è usato per "fissare" le immagini fotografiche, per estrarre l'argento dai minerali grezzi, come antidoto nell'avvelenamento da cianuro, come mordente nell'industria dei coloranti, come agente smacchiante in diverse applicazioni, come soluto nelle soluzioni soprassature di impacchi caldi e, ovviamente, come agente riducente analitico. L'azione del tiosolfato come fissatore fotografico è basata sulla sua capacità di formare complessi con l'argento e quindi di dissolvere il bromuro di argento non esposto della superficie della pellicola fotografica e della carta. Il tiosolfato è usato spesso come agente declorinante per rendere sicura l'acqua degli acquari per i pesci e per altre forme della vita acquatica.

20B-1 Soluzioni di ferro(II)

Le soluzioni di ferro(II) vengono preparate facilmente da ammoniosolfato di ferro(II), $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (sale di Mohr), oppure dallo strettamente connesso solfato di ferro(II) etilendiammina, $FeC_2H_4(NH_3)_2(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (sale di Oesper). L'ossidazione all'aria del ferro(II) avviene rapidamente in soluzioni neutre, ma viene inibita in presenza di acidi, e le preparazioni più stabili sono quelle circa 0,5 M in H_2SO_4. In ogni caso, tali soluzioni sono stabili per non più di un giorno. Numerosi agenti ossidanti vengono opportunamente determinati mediante trattamento della soluzione di analita con un eccesso misurato di ferro(II) standard, seguito da immediata titolazione dell'eccesso con una soluzione standard di bicromato di potassio o di cerio(IV) (si vedano le Sezioni 20C-1 e 20C-2). Appena prima o dopo che l'analita è stato titolato, si stabilisce il rapporto volumetrico tra l'ossidante standard e la soluzione di ferro(II), titolando due o tre aliquote di quest'ultimo con il primo). Questo procedimento è stato applicato alla determinazione di perossidi organici, idrossilammina, cromo(VI), cerio(IV), molibdeno(VI), ioni nitrato, clorato e perclorato e molti altri ossidanti (si vedano, per esempio, i Problemi 20-20 e 20-21).

20B-2 Tiosolfato di sodio

Lo ione tiosolfato ($S_2O_3^{2-}$) è un agente riducente di moderata forza che è stato ampiamente usato per determinare gli agenti ossidanti con un procedimento indiretto che coinvolge lo iodio come intermedio. Con lo iodio, lo ione tiosolfato viene ossidato quantitativamente a ione tetrationato ($S_4O_6^{2-}$) e la semi-reazione è

Nella sua reazione con lo iodio, ogni ione tiosolfato perde un elettrone. ❯

$$2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + 2e^-$$

La reazione quantitativa con lo iodio è unica. Altri ossidanti ossidano lo ione tetrationato a ione solfato.

Lo schema usato per determinare gli agenti ossidanti implica l'aggiunta di un eccesso non misurato di ioduro di potassio ad una soluzione leggermente acida dell'analita. La riduzione dell'analita produce una quantità di iodio stechiometricamente equivalente. Lo iodio liberato viene quindi titolato con una soluzione standard di tiosolfato di sodio, $Na_2S_2O_3$, uno dei pochi agenti riducenti stabili rispetto all'ossidazione all'aria. Un esempio di questo procedimento è la determinazione dell'ipoclorito di sodio nelle candeggine. Le reazioni sono

Il tiosolfato di sodio è uno dei pochi agenti riducenti non ossidati dall'aria. ❯

$$OCl^- + 2I^- + 2H^+ \rightarrow Cl^- + I_2 + H_2O \quad \text{(eccesso non misurato di KI)}$$

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-} \qquad (20\text{-}1)$$

La trasformazione quantitativa dello ione tiosolfato in ione tetrationato mostrata nell'Equazione 20-1 richiede un pH inferiore a 7. Se si devono titolare soluzioni fortemente acide, bisogna prevenire l'ossidazione all'aria dello ioduro in eccesso coprendo del tutto la soluzione con un gas inerte, come il biossido di carbonio o l'azoto.

Rivelamento dei punti finali nelle titolazioni iodio/tiosolfato

Una soluzione che è circa 5×10^{-6} M in I_2 ha un colore visibile, che corrisponde a meno di una goccia di una soluzione di iodio 0,05 M in 100 mL. Pertanto, purché la soluzione di analita sia incolore, la scomparsa del colore dello iodio può servire come indicatore nelle titolazioni con tiosolfato di sodio.

Più comunemente, le titolazioni che coinvolgono lo iodio vengono eseguite con una sospensione di amido come indicatore. L'intenso colore blu che si sviluppa in

presenza di iodio si pensa derivi dall'assorbimento dello iodio nella catena elicoidale del β-amilosio (si veda la **Figura 20-2**), un componente macromolecolare della maggior parte degli amidi. Lo strettamente correlato α-amilosio forma con lo iodio un addotto rosso. Dato che questa reazione non è facilmente reversibile, essa è indesiderata. Nell'*amido solubile* disponibile commercialmente, la frazione alfa è stata rimossa per lasciare principalmente β-amilosio. Da questo prodotto si preparano facilmente le soluzioni dell'indicatore.

Le sospensioni acquose di amido si decompongono nel giro di pochi giorni, principalmente a causa dell'azione batterica. I prodotti di decomposizione tendono ad interferire con le proprietà di indicatore della preparazione e possono anche essere ossidati dallo iodio. La velocità di decomposizione può essere inibita preparando e conservando l'indicatore in condizioni sterili e aggiungendo ioduro di mercurio(II) o cloroformio come batteriostatico. Probabilmente, l'alternativa più semplice è preparare una sospensione fresca dell'indicatore, cosa che richiede solo pochi minuti, ogni giorno in cui deve essere adoperato.

L'amido si decompone irreversibilmente in soluzioni che contengono alte concentrazioni di iodio. Perciò, nel titolare soluzioni di iodio con lo ione tiosolfato, come nella determinazione indiretta degli ossidanti, l'aggiunta dell'indicatore viene ritardata fino al cambiamento del colore della soluzione dal rosso-bruno al giallo; a questo punto la titolazione è quasi completa. L'indicatore può essere introdotto all'inizio, quando si stanno titolando le soluzioni di tiosolfato direttamente con lo iodio.

In soluzioni con alte concentrazioni di I_2 l'amido va incontro a decomposizione. In titolazioni di eccesso di iodio con $Na_2S_2O_3$, l'aggiunta dell'indicatore deve essere rinviata fino a che la maggior parte dello iodio è stata ridotta.

Stabilità delle soluzioni di tiosolfato di sodio

Sebbene le soluzioni di tiosolfato di sodio siano resistenti all'ossidazione all'aria, esse tendono a decomporsi per dare zolfo e ione solfito acido:

$$S_2O_3^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HSO_3^- + S(s)$$

Quando si aggiunge tiosolfato di sodio ad un mezzo fortemente acido, quasi immediatamente si sviluppa una torbidità in conseguenza della precipitazione dello zolfo elementare. Perfino in soluzione neutra, questa reazione procede a tale velocità che il tiosolfato di sodio standard deve essere periodicamente ristandardizzato.

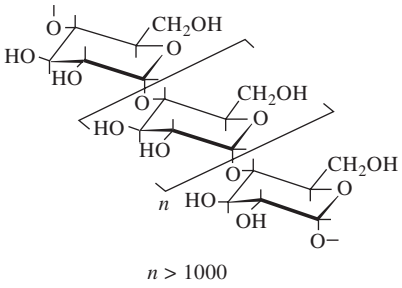
Tra le variabili che influenzano la velocità di questa reazione ci sono il pH, la presenza di microrganismi, la concentrazione della soluzione, la presenza di ioni rame(II) e l'esposizione alla luce solare. Queste variabili possono far sì che la concentrazione di una soluzione di tiosolfato cambi di parecchi punti percentuali nel giro di poche settimane. Una particolare attenzione al dettaglio garantirà soluzioni che solo occasionalmente avranno bisogno di ristandardizzazione. La velocità della reazione di decomposizione aumenta notevolmente quando la soluzione diventa acida.

La più importante causa singola di instabilità delle soluzioni neutre o leggermente basiche di tiosolfato è rappresentata dai batteri che metabolizzano lo ione tiosolfato a ioni solfito e solfato e anche a zolfo elementare. Per ridurre al minimo questo problema, si preparano le soluzioni standard del reagente in condizioni di ragionevole sterilità. L'attività batterica risulta essere minima a valori di pH compresi tra 9 e 10, il che spiega, almeno in parte, la maggiore stabilità del reagente in soluzioni leggermente basiche. Anche la presenza di un battericida, come il cloroformio, il benzoato di sodio o lo ioduro di mercurio(II), rallenta la decomposizione.

Standardizzazione delle soluzioni di tiosolfato

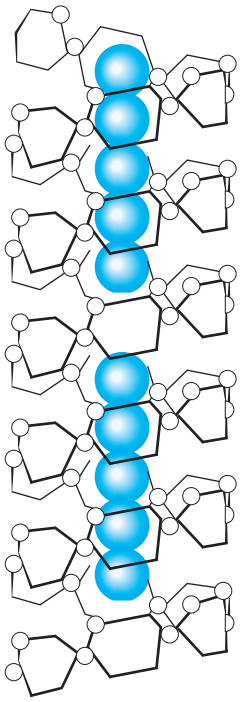
Lo iodato di potassio è un eccellente standard primario per le soluzioni di tiosolfato. In questa sua applicazione, quantità esattamente pesate del reagente di grado standard primario vengono sciolte in acqua contenente un eccesso di ioduro di potassio. Quando questa miscela viene acidificata con un acido forte, avviene istantaneamente la reazione

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightleftharpoons 3I_2 + 3H_2O$$



$n > 1000$

(a)



(b)

Figura 20-2 Migliaia di molecole di glucosio polimerizzano per formare enormi molecole di β-amilosio, come schematicamente illustrato in (a). Le molecole di β-amilosio tendono ad assumere una struttura ad elica. La specie iodio I_5^-, come illustrato in (b), viene incorporata nell'elica di amilosio. Per ulteriori dettagli, si veda R. C. Teitelbaum, S. L. Ruby, e T. J. Marks, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 3322. Copyright 1980 American Chemical Society.

Lo iodio liberato viene quindi titolato con la soluzione di tiosolfato. La stechiometria della reazione è

$$1 \text{ mol } IO_3^- = 3 \text{ mol } I_2 = 6 \text{ mol } S_2O_3^{2-}$$

ESEMPIO 20-1

Una soluzione di tiosolfato di sodio è stata standardizzata sciogliendo in acqua 0,1210 g di KIO_3 (214,00 g/mol), aggiungendo un forte eccesso di KI ed acidificando con HCl. Lo iodio liberato ha richiesto 41,64 mL della soluzione di tiosolfato per decolorare il complesso blu amido/iodio. Calcolate la molarità di $Na_2S_2O_3$.

Soluzione

$$\text{quantità di } Na_2S_2O_3 = 0{,}1210 \text{ g } \cancel{KIO_3} \times \frac{1 \text{ } \cancel{\text{mmol } KIO_3}}{0{,}21400 \text{ g } \cancel{KIO_3}} \times \frac{6 \text{ mmol } Na_2S_2O_3}{\cancel{\text{mmol } KIO_3}}$$

$$= 3{,}3925 \text{ mmol } Na_2S_2O_3$$

$$c_{Na_2S_2O_3} = \frac{3{,}3925 \text{ mmol } Na_2S_2O_3}{41{,}64 \text{ mL } Na_2S_2O_3} = 0{,}08147 \text{ M}$$

Altri standard primari per il tiosolfato di sodio sono il bicromato di potassio, il bromato di potassio, lo iodato acido di potassio, l'esacianoferrato(III) di potassio ed il rame metallico. Tutti questi composti liberano quantità stechiometriche di iodio se trattati con un eccesso di ioduro di potassio.

Applicazioni delle soluzioni di tiosolfato di sodio

Numerose sostanze possono essere determinate col metodo indiretto che prevede la titolazione con tiosolfato di sodio; le applicazioni tipiche sono sintetizzate nella **Tabella 20-2**.

TABELLA 20-2

Alcune applicazioni del tiosolfato di sodio come riducente

Analita	Semi-reazione	Condizioni particolari
IO_4^-	$IO_4^- + 8H^+ + 7e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2 + 4H_2O$	Soluzione acida
	$IO_4^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons IO_3^- + H_2O$	Soluzione neutra
IO_3^-	$IO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2 + 3H_2O$	Acido forte
BrO_3^-, ClO_3^-	$XO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons X^- + 3H_2O$	Acido forte
Br_2, Cl_2	$X_2 + 2I^- \rightleftharpoons I_2 + 2X^-$	
NO_2^-	$HNO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons NO(g) + H_2O$	
Cu^{2+}	$Cu^{2+} + I^- + e^- \rightleftharpoons CuI(s)$	
O_2	$O_2 + 4Mn(OH)_2(s) + 2H_2O \rightleftharpoons 4Mn(OH)_3(s)$	Soluzione basica
	$Mn(OH)_3(s) + 3H^+ + e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 3H_2O$	Soluzione acida
O_3	$O_3(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2(g) + H_2O$	
Perossido organico	$ROOH + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons ROH + H_2O$	

20C APPLICAZIONI DI AGENTI OSSIDANTI STANDARD

La **Tabella 20-3** riassume le proprietà di cinque tra i reagenti ossidanti volumetrici più ampiamente usati. Si noti che i potenziali standard di questi reagenti variano da 0,5 a 1,5 V. La scelta tra essi dipende dalla forza dell'analita come agente riducente, dalla velocità della reazione tra ossidante e analita, dalla stabilità delle soluzioni standard dell'ossidante, dal costo, e dalla disponibilità di un indicatore soddisfacente.

20C-1 Gli ossidanti forti: permanganato di potassio e cerio(IV)

Le soluzioni di ione permanganato e di ione cerio(IV) sono forti reagenti ossidanti le cui applicazioni corrono strettamente parallele l'una all'altra. Le loro semi-reazioni sono

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O \qquad E^0 = 1{,}51\ V$$

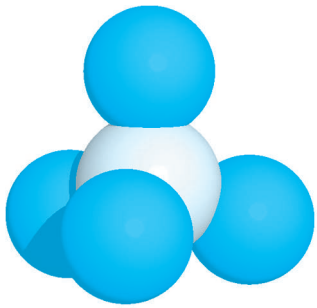
$$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+} \qquad E^{0\prime} = 1{,}44\ V (1\ M\ H_2SO_4)$$

Il potenziale formale indicato per la riduzione del cerio(IV) è relativo a soluzioni 1 M in acido solforico. In acido perclorico 1 M e in acido nitrico 1 M, i potenziali sono, rispettivamente, 1,70 e 1,61 V. Le soluzioni di cerio(IV) negli ultimi due acidi non sono molto stabili e trovano perciò un impiego limitato.

La semi-reazione illustrata per lo ione permanganato avviene solo in soluzioni 0,1 M o più, in acido forte. In mezzi meno acidi, il prodotto può essere Mn(III), Mn(IV) o Mn(VI), a seconda delle condizioni.

Confronto tra i due reagenti

Ai fini pratici, le forze ossidanti delle soluzioni di permanganato e di cerio(IV) sono paragonabili. Le soluzioni di cerio(IV) in acido solforico, invece, sono in-



Modello molecolare dello ione permanganato, MnO_4^-. Oltre al suo uso come reagente analitico, solitamente nella sua forma di sale di potassio, il permanganato è molto utile come agente ossidante nella chimica organica di sintesi. Esso è usato come agente sbiancante con grassi, olii, cotone, seta e altre fibre. Esso è stato anche usato come antisettico e anti-infettivo, come componente negli equipaggiamenti per la sopravvivenza all'aperto, per distruggere materiale organico nelle peschiere, nella produzione di quadri elettrici stampati, per neutralizzare gli effetti del pesticida rotenone e per lavare i fumi nella determinazione del mercurio. Il permanganato di potassio solido reagisce violentemente con il materiale organico e spesso tale effetto viene usato come dimostrazione nei corsi di chimica generale. Per esaminare sia questi che altri usi del permanganato si vada a http://www.google.com/. Digitate "*usi del permanganato*" come parole di ricerca.

TABELLA 20-3

Alcuni comuni ossidanti usati come soluzioni standard

Reagente e formula	Prodotto di riduzione	Potenziale standard, V	Standardizzato con	Indicatore*	Stabilità†
Permanganato di potassio, $KMnO_4$	Mn^{2+}	1,51‡	$Na_2C_2O_4$, Fe, As_2O_3	MnO_4^-	(b)
Bromato di potassio, $KBrO_3$	Br^-	1,44‡	$KBrO_3$	(1)	(a)
Cerium(IV), Ce^{4+}	Ce^{3+}	1,44‡	$Na_2C_2O_4$, Fe, As_2O_3	(2)	(a)
Bicromato di potassio, $K_2Cr_2O_7$	Cr^{3+}	1,33‡	$K_2Cr_2O_7$, Fe	(3)	(a)
Iodio, I_2	I^-	0,536‡	$BaS_2O_3 \cdot H_2O$, $Na_2S_2O_3$	amido	(c)

*(1) α-Naftoflavone; (2) complesso di 1,10-fenantrolina e ferro(II) (ferroina); (3) acido difenilammino-solfonico.

†(a) Indefinitamente stabile; (b) moderatamente stabile, richiede una standardizzazione periodica; (c) un po' instabile, richiede una frequente standardizzazione.

‡$E^{0\prime}$ in H_2SO_4 1 M.

definitamente stabili, mentre le soluzioni di permanganato si decompongono lentamente e quindi richiedono occasionali ristandardizzazioni. Inoltre, le soluzioni di cerio(IV) in acido solforico non ossidano lo ione cloruro e perciò possono essere usate per titolare soluzioni in acido cloridrico degli analiti; al contrario, lo ione permanganato non può essere usato con soluzioni di acido cloridrico, a meno che non si prendano speciali precauzioni per evitare la lenta ossidazione dello ione cloruro che porta ad un sovraconsumo del reagente standard. Un ulteriore vantaggio del cerio(IV) è che è disponibile un sale di grado standard primario del reagente e ciò rende possibile la preparazione diretta delle soluzioni standard.

Nonostante questi vantaggi delle soluzioni di cerio rispetto a quelle di permanganato, queste ultime sono più ampiamente usate. Un motivo è il colore delle soluzioni di permanganato, che è abbastanza intenso da servire come indicatore nelle titolazioni. Un secondo motivo della diffusione delle soluzioni di permanganato è il loro modesto costo. Il costo di un litro di soluzione 0,02 M di $KMnO_4$ è circa un decimo del costo di 1 litro di una soluzione di Ce(IV) di forza paragonabile (1/100 se si impiega il reagente di grado standard primario). Un altro svantaggio delle soluzioni di cerio(IV) è la loro tendenza a formare precipitati di sali basici scarsamente solubili in soluzioni che siano inferiori a 0,1 M in acido forte.

Rilevamento di punti finali

Un'utile proprietà di una soluzione di permanganato di potassio è il suo intenso color porpora, che è sufficiente per servire come indicatore per la maggior parte delle titolazioni. Se si aggiunge una quantità piccola come 0,01-0,02 mL di una soluzione 0,02 M di permanganato a 100 mL di acqua si potrà percepire il color porpora della soluzione risultante. Se la soluzione è molto diluita, l'acido difenilamminosolfonico o il complesso con 1,10-fenantrolina di ferro(II) (si veda la Tabella 19-3) forniscono un punto finale più netto.

Il punto finale del permanganato non è indefinitamente stabile perché l'eccesso di ione permanganato reagisce lentamente con la concentrazione relativamente alta di ioni manganese(II) presenti al punto finale, secondo la reazione

$$2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons 5MnO_2(s) + 4H^+$$

La costante di equilibrio per questa reazione è circa 10^{47}, il che indica che la concentrazione di equilibrio dello ione permanganato è incredibilmente piccola tanto da tendere a zero anche in ambienti fortemente acidi. Per fortuna, la velocità alla quale viene raggiunto questo equilibrio è così lenta che il punto finale si affievolisce con gradualità in un tempo di circa trenta secondi.

Le soluzioni di cerio(IV) sono di color giallo-arancio, ma il colore non è intenso abbastanza da agire come indicatore nelle titolazioni. Diversi indicatori di ossido-riduzione sono disponibili per le titolazioni con soluzioni standard di cerio(IV). Tra essi, il più ampiamente usato è il complesso con 1,10-fenantrolina di ferro(II) o uno dei suoi derivati di sostituzione (si veda la Tabella 19-3).

Preparazione e stabilità delle soluzioni standard

Le soluzioni acquose di permanganato non sono completamente stabili a causa dell'ossidazione dell'acqua:

$$4MnO_4^- + 2H_2O \rightarrow 4MnO_2(s) + 3O_2(g) + 4OH^-$$

Sebbene la costante di equilibrio per questa reazione indichi che sono favoriti i prodotti, le soluzioni di permanganato, se opportunamente preparate, sono ragione-

volmente stabili perché la reazione di decomposizione è lenta. Essa è catalizzata dalla luce, dal calore, dagli acidi, dalle basi, dal manganese(II) e dal biossido di manganese.

Si possono preparare soluzioni moderatamente stabili di ione permanganato se gli effetti di questi catalizzatori, specie del biossido di manganese, vengono ridotti al minimo. Il biossido di manganese è un contaminante persino nel permanganato di potassio solido di migliore qualità. Inoltre, questo composto si forma nelle soluzioni del reagente preparate di fresco in conseguenza della reazione dello ione permanganato con le sostanze organiche e la polvere presenti nell'acqua usata per preparare la soluzione. La rimozione del biossido di manganese per filtrazione prima della standardizzazione migliora notevolmente la stabilità delle soluzioni standard di permanganato. Prima della filtrazione, la soluzione del reagente viene lasciata a riposo per circa 24 ore oppure viene riscaldata per breve tempo per affrettare l'ossidazione delle specie organiche generalmente presenti in piccole quantità in acqua distillata e deionizzata. Non si può usare la carta per filtrare, perché lo ione permanganato reagisce con essa per formare ulteriore biossido di manganese.

Le soluzioni di permanganato sono moderatamente stabili purché siano private del biossido di manganese e conservate in un recipiente scuro.

Le soluzioni standardizzate di permanganato andrebbero conservate al buio. Sono richieste la filtrazione e la ristandardizzazione se si riscontra un po' di solido in soluzione o sulle pareti del recipiente di conservazione. In ogni caso, la ristandardizzazione ogni una o due settimane è una buona misura precauzionale.

Le soluzioni che contengono un eccesso di permanganato standard non dovrebbero mai essere riscaldate perché si decompongono ossidando l'acqua. Questa decomposizione non può essere compensata con un bianco. È possibile titolare soluzioni acide molto calde di riducenti con il permanganato senza errore, comunque, se il reagente viene aggiunto abbastanza lentamente da non permettere l'accumulo di larghi eccessi.

NOTA 20-1

Determinazione delle specie cromo in campioni acquosi

Il cromo è un metallo importante da monitorare nei campioni ambientali. Non solo è importante la quantità totale di cromo, ma anche lo stato di ossidazione nel quale il cromo si trova. In acqua, il cromo può esistere come specie Cr(III) o Cr(VI). Il cromo(III) è un nutriente essenziale e non è tossico. Il cromo(VI), invece, è un noto carcinogeno. Quindi, la determinazione dell'ammontare di cromo in ognuno di questi stati di ossidazione spesso è più interessante della quantità di cromo totale. Sono disponibili diversi metodi efficaci per la determinazione selettiva del Cr(VI). Uno dei più comuni coinvolge l'ossidazione del reagente 1,5-difenilcarboidrazide (difenilcarbazide) da parte del Cr(VI) in soluzione acida. La reazione produce un chelato rosso-porpora di Cr(III) e di fenilcarbazide che può essere monitorato colorimetricamente. La reazione diretta tra il Cr(III) e il reagente è così lenta che fondamentalmente è misurato solo il Cr(VI). Per determinare il Cr(III), il campione è ossidato con un eccesso di permanganato in soluzione alcalina per trasformare tutto il Cr(III) in Cr(VI). L'eccesso di ossidante è distrutto con sodio azide. Si esegue quindi, una nuova misura colorimetrica per determinare il cromo totale [il Cr(VI) originale più quello formato per ossidazione del Cr(III)]. La quantità di Cr(III) presente è quindi ottenuta sottraendo la quantità di Cr(VI) ottenuta nella misura originale dalla quantità di cromo totale ottenuta dopo ossidazione con il permanganato. Si noti che qui il permanganato è stato usato come agente ossidante ausiliario.

Il cromo è stato a lungo apprezzato per la sua bellezza come rivestimento lucido sui metalli (si veda la foto) e per le sue proprietà anticorrosive nell'acciaio inossidabile e in altre leghe. Il cromo(III) in tracce è un nutriente essenziale. Il cromo (VI) nella forma di dicromato di sodio è ampiamente usato nelle soluzioni acquose come inibitore di corrosione nei processi industriali in larga scala. Si veda la nota a margine a pagina 523 per ulteriori dettagli sul cromo.

© Don Conrard/CORBIS

ESEMPIO 20-2

Descrivete in che modo preparereste 2,0 L di soluzione circa 0,010 M di $KMnO_4$ (158,03 g/mol).

Soluzione

$$\text{massa di } KMnO_4 \text{ necessaria} = 2{,}0 \text{ L} \times 0{,}010 \frac{\cancel{\text{mol KMnO}_4}}{\text{L}} \times 158{,}03 \frac{\text{g KMnO}_4}{\cancel{\text{mol KMnO}_4}}$$

$$= 3{,}16 \text{ g } KMnO_4$$

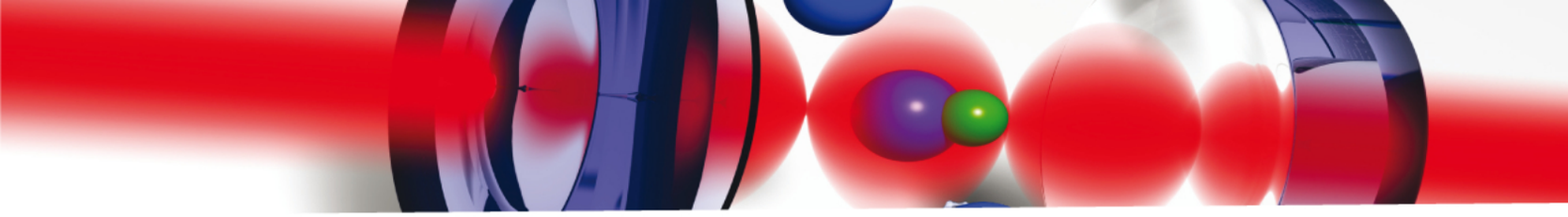
Sciogliete circa 3,2 g di $KMnO_4$ in un po' di acqua. Quando la dissoluzione è completa, aggiungete acqua per portare il volume a circa 2,0 L. Riscaldate la soluzione fino ad ebollizione per un breve periodo e lasciate riposare finché si raffredda. Filtrate attraverso un crogiuolo filtrante in vetro e conservate in una bottiglia scura pulita.

I composti più ampiamente usati per preparare soluzioni di cerio(IV) sono elencati nella **Tabella 20-4**. Il nitrato di cerio e ammonio di grado standard primario è disponibile in commercio e può essere usato per preparare soluzioni standard del catione direttamente tramite pesata. Più comunemente, si usa il meno costoso nitrato di cerio(IV) e ammonio di grado reagente o l'idrossido di cerio per preparare soluzio-

TABELLA 20-4

Composti del cerio(IV) analiticamente utili

Nome	Formula	Massa molare
Nitrato di cerio(IV) e ammonio	$Ce(NO_3)_4 \cdot 2NH_4NO_3$	548,2
Solfato di cerio(IV) e ammonio	$Ce(SO_4)_2 \cdot 2(NH_4)_2SO_4 \cdot 2H_2O$	632,6
Idrossido di cerio(IV)	$Ce(OH)_4$	208,1
Solfato acido di cerio(IV)	$Ce(HSO_4)_4$	528,4



HOLLER • CROUCH

Fondamenti di Chimica Analitica

di SKOOG & WEST

EdiSES
www.edises.it

ISBN 978–88–7959–865–1

9 788879 598651

€ 49,00