

CHIMICA ANALITICA II

con LABORATORIO

4. GRAVIMETRIA

Federico Marini

Dept. Chemistry, University of Rome "La Sapienza", Rome, Italy



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Gravimetria

- Consiste nell'isolare e pesare un elemento o un composto dell'elemento a stechiometria definita in una forma quanto più pura possibile.
- L'elemento (o il suo composto) devono essere isolati da un'aliquota pesata del campione in esame.
- Gran parte delle determinazioni nell'analisi gravimetrica coinvolgono la trasformazione dell'elemento o del radicale da quantificare in un composto puro stabile che possa poi essere facilmente convertito in una forma pesabile
- La separazione dell'elemento (o del suo composto) dal resto della matrice può essere effettuata:
 - Per precipitazione
 - Per volatilizzazione (o evoluzione di gas)
 - Attraverso metodi elettroanalitici
 - Attraverso metodi estrattivi o cromatografici
- L'analisi quantitativa classica considera solo i primi due aspetti, mentre gli altri ricadono nell'ambito dell'analisi quantitativa strumentale.

Vantaggi dell'analisi gravimetrica

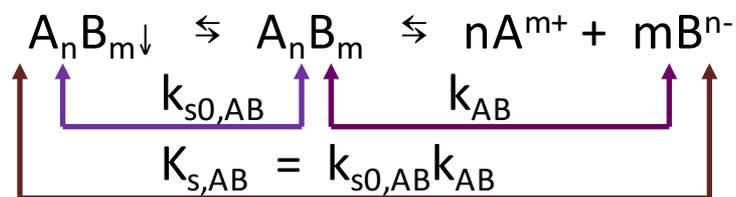
- È una tecnica molto esatta e precisa, quando si usino le moderne bilance analitiche
- Le possibili fonti di errore possono essere controllate in maniera relativamente facile:
 - I filtrati possono essere controllati per verificare la completezza della precipitazione
 - I precipitati possono essere analizzati per verificare la presenza di eventuali impurezze
- È un metodo assoluto:
 - La quantificazione si basa su una misura diretta senza la necessità di alcun tipo di calibrazione
- Le determinazioni possono essere condotte con un apparato sperimentale relativamente poco costoso:
 - Gli elementi più costosi sono una muffola e, se necessario, un crogiolo di platino.

Separazione per precipitazione

- I metodi di precipitazione i più utilizzati nell'analisi gravimetrica:
 - Il costituente da determinare è precipitato dalla soluzione in una forma sufficientemente poco solubile da non avere perdite significative quando il precipitato venga separato per filtrazione e pesato
- I fattori che determinano una buona precipitazione sono:
 1. Il precipitato deve essere così insolubile che non si abbia nessuna perdita apprezzabile quando esso venga isolato per filtrazione (in pratica, la quantità rimanente in soluzione deve essere <0.1 mg)
 2. Lo stato fisico del precipitato deve essere tale che esso possa essere facilmente separato dalla soluzione per filtrazione e che le eventuali impurezze possano essere eliminate attraverso dei lavaggi (il precipitato deve avere una granulometria opportuna, che non deve essere modificata dai lavaggi).
 3. Il precipitato deve poter essere convertito in una sostanza pura a composizione chimica definita: questo risultato può essere ottenuto attraverso trattamento termico (calcinazione o ignizione) oppure attraverso semplici operazioni chimiche; ad esempio, in presenza di liquidi opportuni, per evaporazione.

Aspetti teorici della precipitazione

- Perché la precipitazione dell'analisa sia "completa" è necessario operare in condizioni di minima solubilità
- Solubilità: concentrazione del soluto in equilibrio con il suo corpo di fondo



$$S_{A_n B_m} = [A_n B_m] + ([A]/n) \quad \text{oppure} \quad S_{A_n B_m} = [A_n B_m] + ([B]/m)$$

- $[A_n B_m]$ è detta solubilità intrinseca e, essendo uguale a $k_{s0,AB}$ è costante a T costante se $([A]/n) = ([B]/m)$

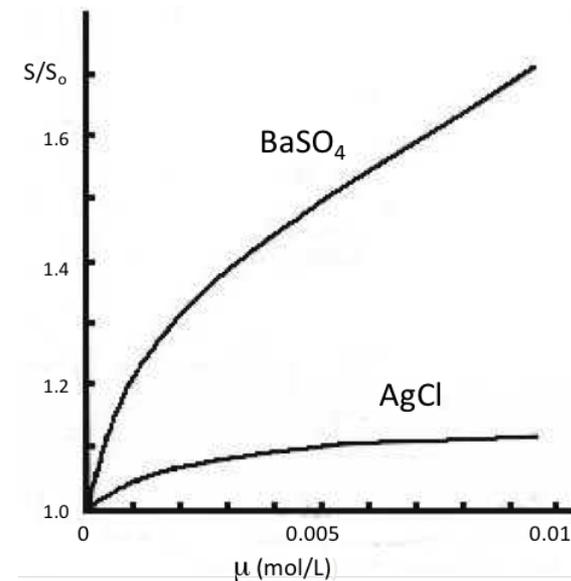
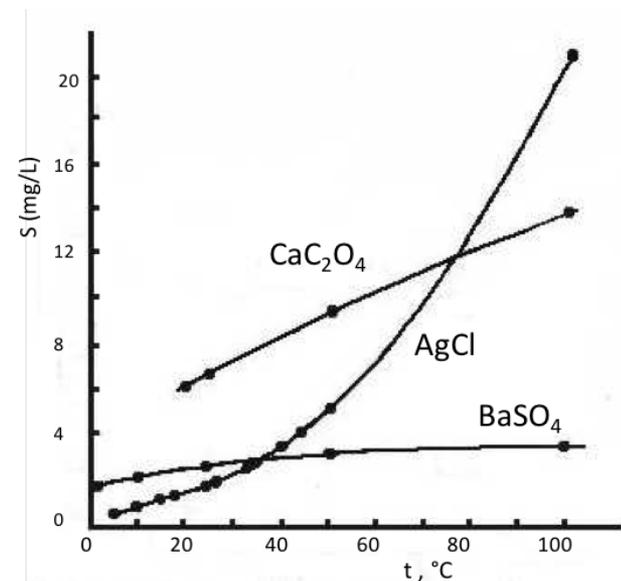
$$[B] = (m/n)[A]$$

$$k_{s,AB} = [A]^n [B]^m = (m^m/n^m)[A]^{n+m}$$

$$[A] = \sqrt[n+m]{\frac{n^m k_{s,AB}}{m^m}} \rightarrow \frac{[A]}{n} = \sqrt[n+m]{\frac{k_{s,AB}}{n^n m^m}} \rightarrow S_{A_n B_m} = k_{s0,AB} + \sqrt[n+m]{\frac{k_{s,AB}}{n^n m^m}}$$

Fattori che influenzano la solubilità

- **Temperatura:**
 - I valori delle costanti di equilibrio variano con la temperatura, quindi anche la solubilità varierà con questo “fattore”
- **Forza ionica:**
 - I valori delle costanti di equilibrio (di concentrazione, k_{s0} e k_s) variano con la forza ionica, quindi anche la solubilità varierà con questo “fattore”



Fattori che influenzano la solubilità - 2

- Effetto dello ione a comune:

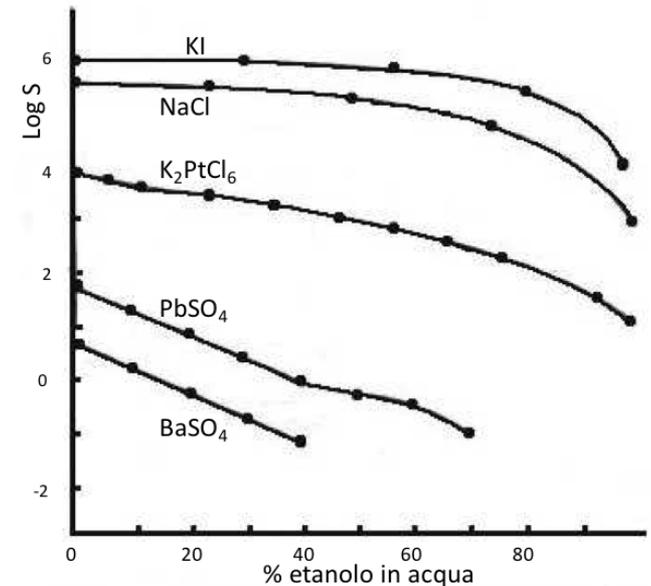
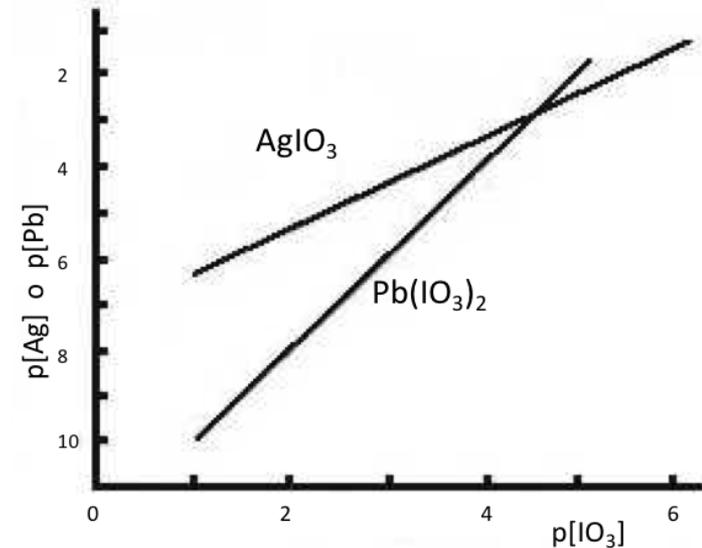


un aumento della concentrazione di uno dei due ioni (ad esempio, B) causerà una diminuzione della solubilità:

$$S_{A_n B_m} = k_{s0,AB} + \sqrt[n]{\frac{k_{s,AB}}{n^n [B]^m}}$$

- Solvente:

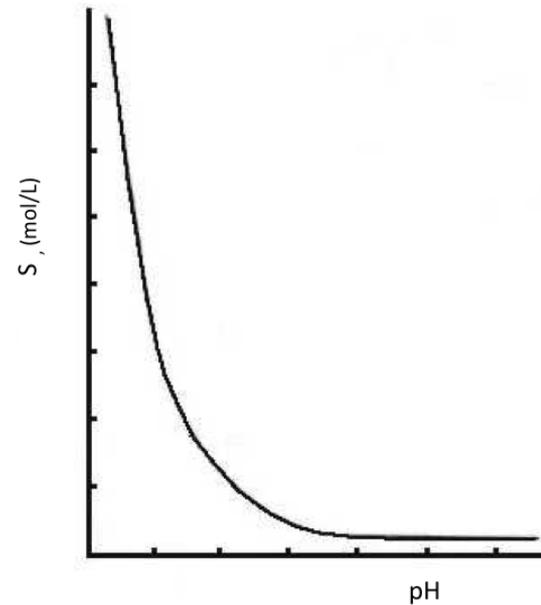
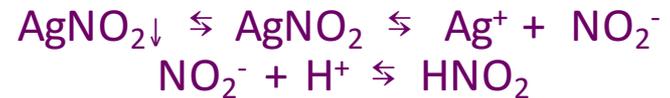
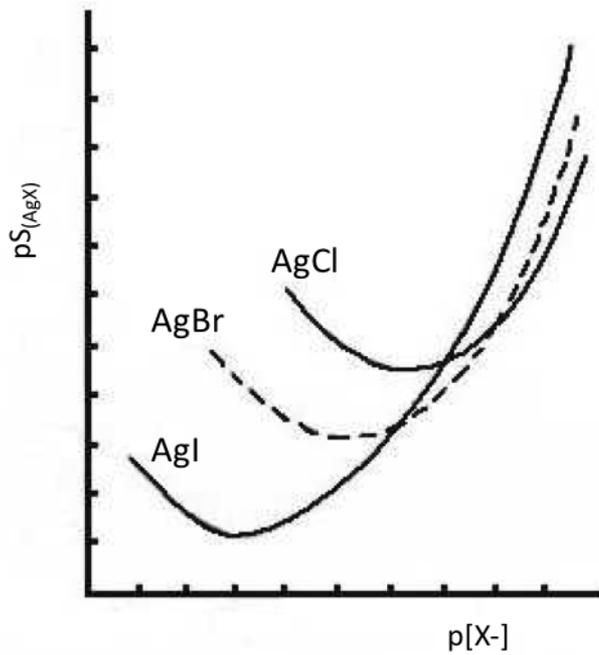
- Una minore costante dielettrica del solvente causerà una diminuzione della solubilità dei composti che sono fortemente dissociati in soluzione



Fattori che influenzano la solubilità - 3

• Reazioni collaterali:

- qualunque reazione collaterale a carico di uno dei prodotti di reazione causerà un aumento della solubilità



Il processo di precipitazione

- Pur essendo apparentemente semplice [$A+B \rightleftharpoons AB \rightleftharpoons AB \downarrow$], è in realtà piuttosto complesso

soluzione soprasatura

È uno stato metastabile, la cui durata dipende da numerosi fattori:
tipo di ioni che formano il precipitato, altre "particelle" presenti in soluzione o in sospensione, temperatura

nucleazione

"nuclei primari": associazione di poche coppie di ioni il cui numero dipende (anche) dal grado di soprasaturazione della soluzione

soluzione colloidale

È formata da micro-particelle colloidali (invisibili ad occhio nudo) prodotte dall'accrescimento dei nuclei primari

microcristalli

Sono formati per accrescimento delle particelle colloidali (non stabilizzate) e sono già filtrabili

macrocristalli

Sono formati per accrescimento dei micro-cristalli e sono facilmente filtrabili

colloidi stabilizzati

Il "doppio strato elettrico" (adsorbimento primario o secondario) stabilizza le particelle colloidali e ne impedisce l'aggregazione e, quindi, la "flocculazione"

L'aggiunta di un opportuno elettrolita sposta gli ioni adsorbiti, rompe il "doppio strato elettrico" consentendo l'aggregazione delle particelle colloidali e, quindi, la loro "flocculazione"

aggregati cristallini

aggregati colloidali

Purezza del precipitato

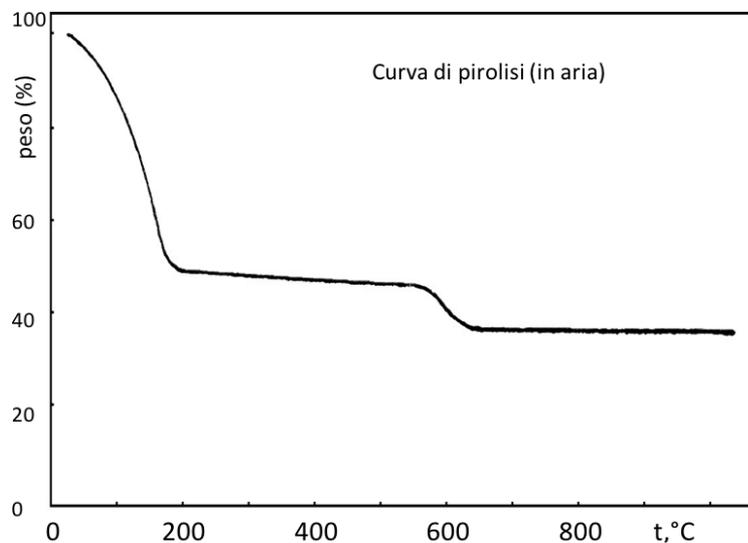
- Il precipitato non deve contenere impurezze che possono modificare “la forma pesabile” del composto finale
- Oltre alla scarsa selettività del reattivo precipitante, altri fenomeni (**sostituzione isomorfa reticolare, adsorbimento, occlusione, post-precipitazione**) possono essere causa di precipitati “sporchi”
- Precipitati più puri e facilmente filtrabili possono essere ottenuti utilizzando diversi accorgimenti:
 - **Pretrattamento:** Se il reattivo precipitante non è altamente selettivo per l’analita, le specie interferenti devono essere preventivamente eliminate o “mascherate”
 - **Soprasaturazione:** Una locale elevata soprasaturazione della soluzione può portare ad una precipitazione “troppo” rapida. Per fare in modo che ciò non accada, bisogna evitare gradienti di concentrazione di reattivo precipitante (soluzioni diluite, agitazione)

Ottenere precipitati più puri e facilmente filtrabili

- **Temperatura:** Una temperatura “relativamente” elevata riduce il grado di soprassaturazione ed il fenomeno dell’adsorbimento, favorisce il processo dinamico di precipitazione, facilita la coagulazione dei colloidali
- **Fase omogenea:** Quando possibile, scegliere reagenti che “liberino” la specie precipitante direttamente in soluzione [urea (OH^-), trimetifosfato (PO_4^{3-}), dimetilossalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), tricloroacetato (CO_3^{2-}), acido solfamminico (SO_4^{2-}), tioacetammide (S^{2-})] oppure “sfruttare” la dipendenza della solubilità dal pH della soluzione
- **Doppia precipitazione:** Quando possibile, il precipitato ottenuto viene separato dalle “acque madri”, riportato in soluzione e precipitato di nuovo (questa volta in una matrice “più pulita”). Questa operazione viene ripetuta fino a scomparsa della specie interferente
- **Digestione:** Un prolungato contatto (1 ora a caldo, una notte a freddo) del precipitato con le sue “acque madri” consente una sua lenta purificazione a causa dell’equilibrio dinamico dissoluzione – precipitazione [particelle di precipitato di dimensioni maggiori, forma più regolare e minori in numero]
- **Lavaggi:** È l’ultima operazione di purificazione del precipitato prima di raccogliarlo nel filtro. Il precipitato è lavato (per decantazione) fino a scomparsa di ogni traccia di contaminanti nelle “acque di lavaggio” (la temperatura e la soluzione di lavaggio sono scelte in funzione del tipo di precipitato)

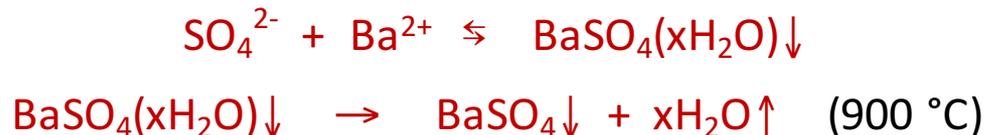
Trasformazione in “forma pesabile”

- Per risalire alla quantità di analita presente nel campione è necessario conoscere l'esatta composizione chimica del composto pesato
- **Filtrazione:** Il sistema filtrante (gooch, crogiolo, carta) è scelto in funzione del tipo di precipitato (porosità del filtro) e del trattamento termico cui deve essere sottoposto prima della pesata finale (temperatura, ambiente)
- **Trattamento termico:** Serve a “purificare” il residuo da tutte le restanti specie “contaminanti” (trasformandole in composti volatili alla temperatura scelta per il trattamento) e a dare una stechiometria esatta e nota al composto che dovrà essere pesato (curve di pirolisi)
- **Pesata:** Mentre la temperatura del trattamento termico è rilevabile dalla curva di pirolisi, la sua durata viene stabilita “empiricamente” (riscaldamento fino a peso costante)
- **Calcoli:** La percentuale di analita presente nel campione analizzato è calcolata dal peso del residuo finale ottenuto tenendo conto della sua composizione chimica (fattore gravimetrico)

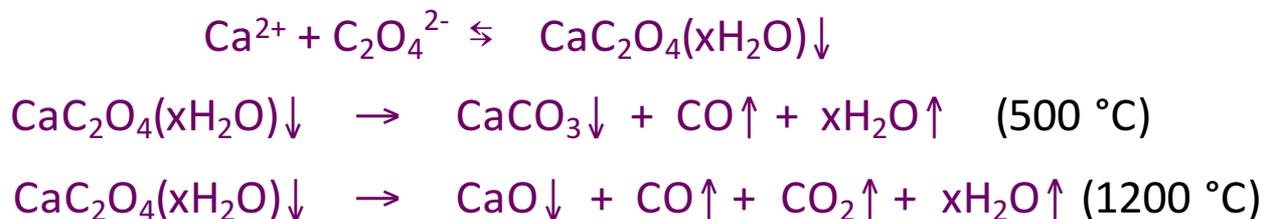


Applicazioni della gravimetria

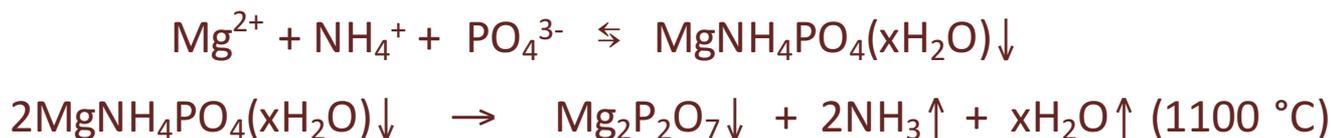
- Dosaggio dei solfati:



- Dosaggio del calcio:



- Dosaggio del magnesio:



- Dosaggio del ferro:

