

# Corso di Analisi Chimico Farmaceutica e Tossicologica I (M-Z)

*Corso di Laurea in Chimica e Tecnologia Farmaceutiche  
Facoltà di Farmacia e Medicina  
Anno Accademico 2020/2021*

**Prof. Giuseppe LA REGINA**



**SAPIENZA**  
UNIVERSITÀ DI ROMA

**Parte Terza**

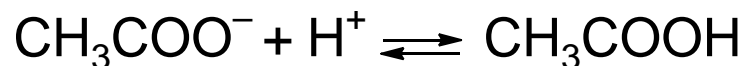
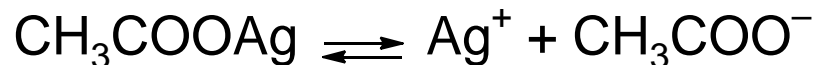
**Principi Generali: Sezione 4**

*“Tu, disperato pilota, frangi ora fra gli scogli la mia  
barca già stanca e squassata per tante tempeste!  
A te accanto, mio amore! Oh schietto farmacista!  
Efficace è la tua droga. Con questo bacio io muoio.”  
W. Shakespeare. Giulietta e Romeo, Atto 5, Scena 3.*

# Precipitazione e Acidità

## *Solubilità dei sali poco solubili al variare del pH*

- Dal momento che l'acido acetico è un acido debole ( $K_A = 1 \cdot 10^{-5}$ ), nella soluzione risultano i seguenti equilibri:



- Se si aumenta la concentrazione degli ioni  $\text{H}^+$  aggiungendo acido nitrico, il secondo equilibrio si sposta verso destra, sottraendo una parte degli ioni  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .
- La diminuzione di questi ioni richiede che altri se ne formino a spese dell'acetato di argento.

# Precipitazione e Acidità

## *Solubilità dei sali poco solubili al variare del pH*

- Tale processo, con una sufficiente quantità di acido forte, continua sino alla completa dissoluzione del sale.
- E' evidente che in casi simili, la dissoluzione di un sale in un acido non è semplice un fenomeno fisico, come la dissoluzione del cloruro di sodico in acqua, ma è la conseguenza di una reazione chimica, che altera completamente la natura del sale.
- Le reazioni in cui un sale si scioglie in un acido sono molto usate in analisi qualitativa inorganica, per portare in soluzione sostanze che non si sciolgono in acqua.

# Precipitazione e Acidità

## *Solubilità dei sali poco solubili al variare del pH*

- In generale, per un sale di formula generica MX derivante dall'acido debole HX, la solubilità S in funzione di  $[H^+]$  è data dalla relazione:

$$S = [M^+] = \sqrt{P_s(1 + [H^+]/K_A)}$$

- Da questa relazione si vede che la solubilità S è tanto maggiore quanto maggiore è il prodotto di solubilità  $P_s$  ed il pH della miscela.
- Inoltre, la solubilità è tanto maggiore quanto minore è la costante di dissociazione  $K_A$  dell'acido.

# Precipitazione e Acidità

## *Solubilità dei sali poco solubili al variare del pH*

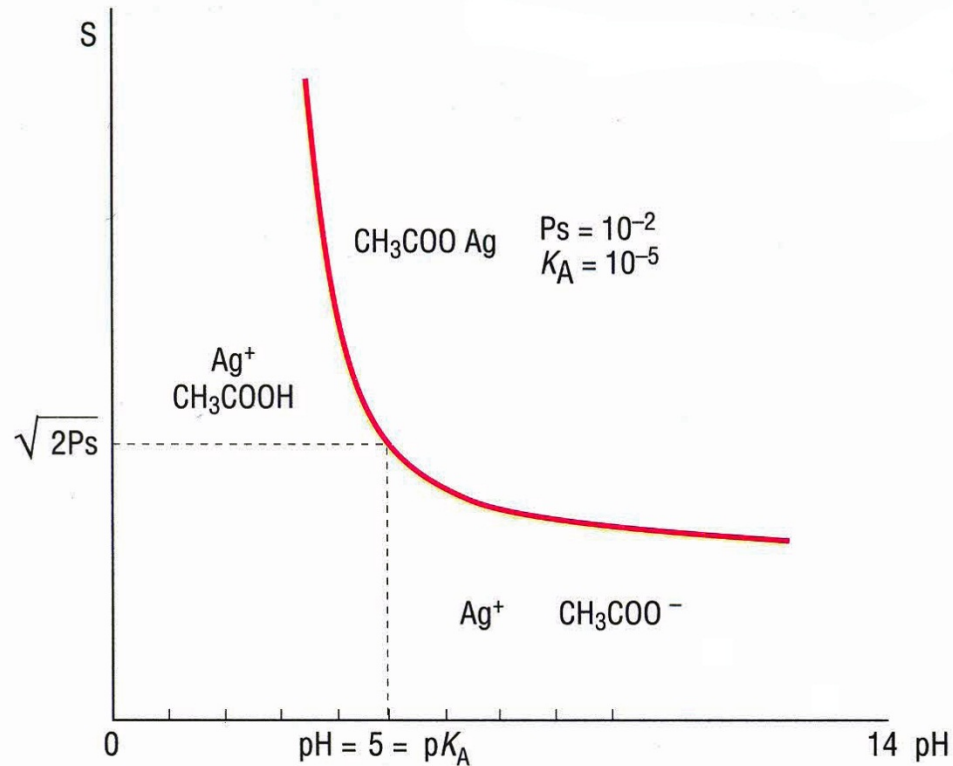
- Dalla formula si vede anche quando  $[H^+] = K_A$ , si ha:

$$S = \sqrt{2Ps}$$

- Per piccoli valori di  $[H^+]$ , la solubilità risulta praticamente indipendente dal pH.
- A partire da  $[H^+] > K_A$ , cioè quando  $pH < pK_A$ , la solubilità aumenta rapidamente.

# Precipitazione e Acidità

## *Solubilità dei sali poco solubili al variare del pH*



**Solubilità dell'acetato d'argento in funzione del pH**

# Precipitazione e Acidità

## *Solubilità dei sali poco solubili al variare del pH*

- Si considerino 3 sali poco solubili, quali carbonato, cromato e solfato di bario.
- Il primo deriva da un acido debole ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), il secondo da un acido di media forza ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ), il terzo da un acido forte ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).
- Questi 3 sali hanno solubilità in acqua poco diverse tra loro.
- Tuttavia, il carbonato si scioglie facilmente in  $\text{HCl}$  2 M, il cromato in  $\text{HCl}$  6 M, il solfato non si scioglie in  $\text{HCl}$  12 M.

# Precipitazione e Acidità

## *Solubilità dei sali poco solubili al variare del pH*

- Tale esempio dimostra che gli acidi forti sciolgono più facilmente il sale che deriva dall'acido più debole.
- I sali poco solubili derivanti da acidi forti (cloruri, bromuri, tiocianati) sono praticamente insensibili all'azione degli altri acidi forti.
- Questo comportamento si può illustrare mediante diagrammi solubilità/pH, analoghi a quello dell'acetato di argento.



# Precipitazione e Acidità

## *Solubilità dei sali poco solubili al variare del pH*

- Bisogna, tuttavia, tener presente che i sali estremamente poco solubili ( $\text{HgS}$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ , ecc.), benché derivanti da acidi molto deboli, possono rimanere praticamente indisciolti anche negli acidi molto forti.

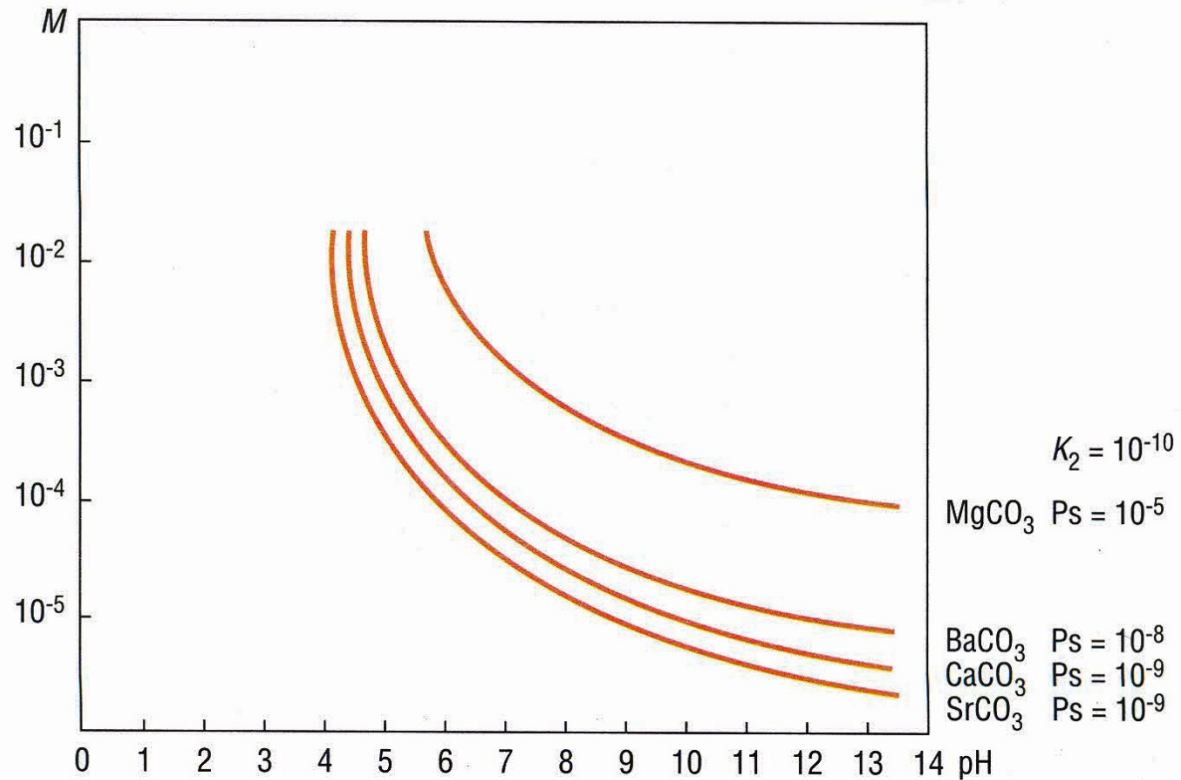
# Precipitazione e Acidità

## *Solubilità dei carbonati alcalino-terrosi*

- La solubilità dei carbonati di calcio, stronzio, bario e magnesio variano al variare del pH.
- Questi sali derivanti da un acido molto debole hanno una solubilità che comincia ad aumentare già partendo da elevati valori di pH.
- Tuttavia, ad un determinato pH, i carbonati di calcio, stronzio e bario sono meno solubili di  $\text{MgCO}_3$  perché hanno un più basso prodotto di solubilità.

# Precipitazione e Acidità

## Solubilità dei carbonati alcalino-terrosi



Solubilità dei carbonati alcalino-terrosi in funzione del pH  
(valori approssimati)

# Precipitazione e Acidità

## *Solubilità dei carbonati alcalino-terrosi*

- Per un valutazione più esatta della solubilità dei sali considerati si dovrebbero prendere in considerazione tutte le reazioni secondarie, e cioè tutti gli equilibri inerenti non soltanto all'anione, ma anche al catione.
- Infatti, a certi valori di pH, la formazione di alcuni ioni complessi solubili, es.  $\text{Ca}(\text{OH})^+$ , non è più trascurabile.
- Inoltre, in ambiente sufficientemente basico, può precipitare l'idrossido anziché il carbonato.

# Precipitazione e Acidità

## *Solubilità dei carbonati alcalino-terrosi*

- I cationi  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  e  $\text{Ba}^{2+}$  possono essere precipitati come carbonati mediante carbonato ammonico.
- Dal grafico precedentemente considerato risulta evidente che conviene eseguire la precipitazione ad un pH possibilmente alto, però non tanto alto che possa precipitare anche il magnesio.
- L'optimum è di eseguire la precipitazione in soluzione tamponata a  $\text{pH} \approx 9$  ( $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$ ).

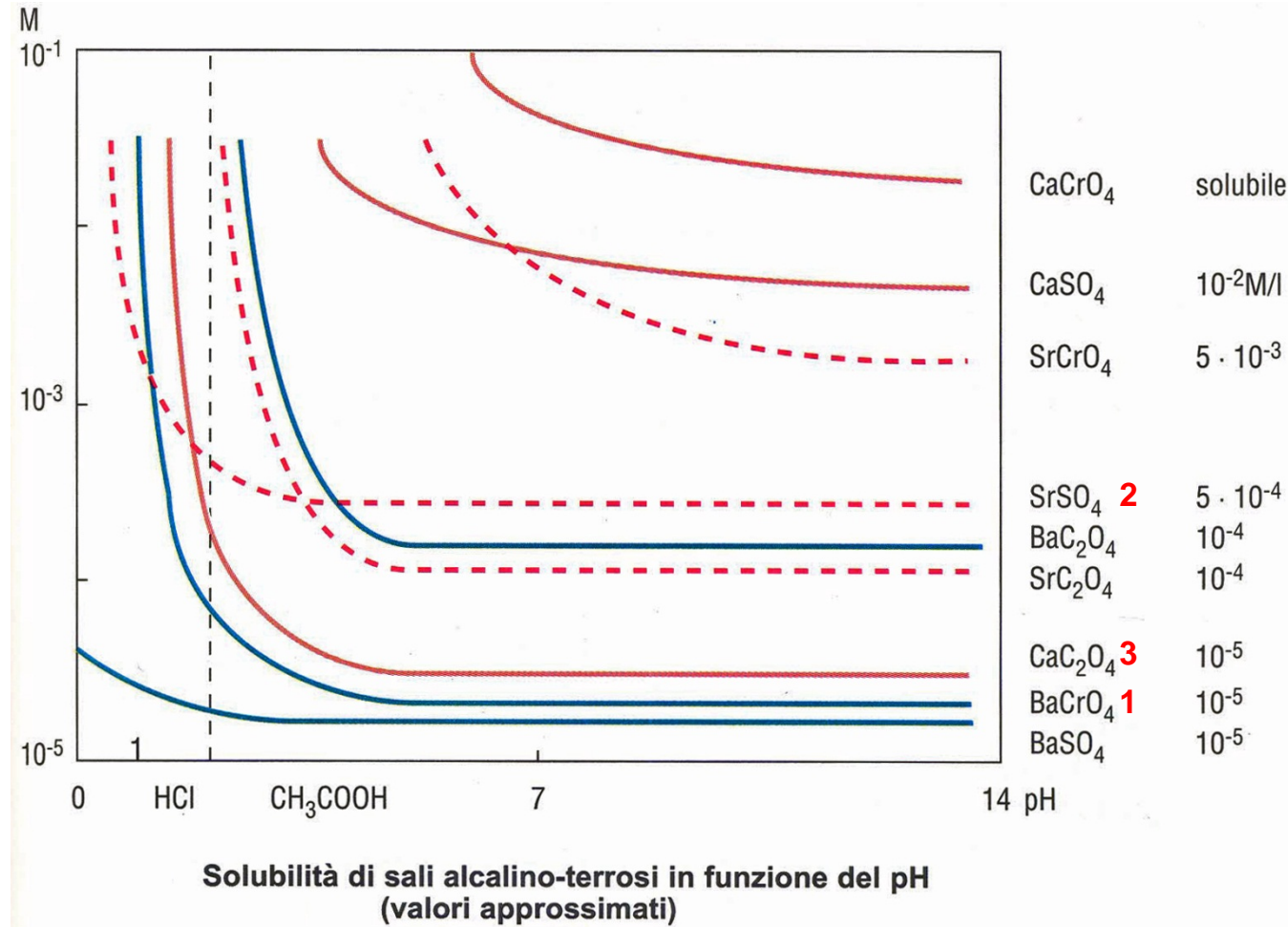
# Precipitazione e Acidità

## *Solubilità dei carbonati alcalino-terrosi*

- E' importante tener presente che la precipitazione si considera quantitativa, cioè completa, quando la concentrazione della sostanza nella soluzione si è ridotta a  $\sim 1 \cdot 10^{-5}$  mol/l.
- A questa concentrazione, i reattivi comunemente usati in analisi qualitativa inorganica cessano di rivelare gli ioni in soluzione.
- In analisi, la concentrazione iniziale che si usa comunemente è uguale a  $\sim 10^{-2}$  mol/l.
- Pertanto, la precipitazione si considera completa quando la sua concentrazione è ridotta a  $\sim 1/1000$  dal valore iniziale.

# Precipitazione e Acidità

## Separazione calcio - stronzio - bario



# Precipitazione e Acidità

## *Separazione calcio - stronzio - bario*

- Dal grafico risulta che una separazione dei 3 cationi si può eseguire precipitando prima il bario come cromato, poi lo stronzio come solfato ed infine il calcio come ossalato.
- Infatti, seguendo un ordine diverso, le separazioni risulterebbero impossibili.
- Ad esempio, se si volesse cominciare col precipitare il bario come solfato, precipiterebbe anche lo stronzio.



# Precipitazione e Acidità

## *Separazione calcio - stronzio - bario*

- In queste condizioni operative, tuttavia, la precipitazione dello stronzio come solfato non è completa, e pertanto piccole quantità di stronzio che restano in soluzione potrebbero precipitare successivamente allo stato di ossalato di stronzio.
- Si può evitare questo inconveniente operando ad un pH tale che la solubilità degli ossalati risulti opportunamente aumentata.
- Per l'acido ossalico si ha  $pK_2 \approx 4$ ; si può, pertanto, operare in ambiente di acido acetico in eccesso ( $pH \approx 2$ ).

# Precipitazione e Acidità

## *Precipitazione degli elementi come solfuri o idrossidi*

- Molti elementi formano solfuri e idrossidi poco solubili, la cui solubilità dipende da molti fattori.
- Per i sali ionizzati, la solubilità dipende soprattutto dalle dimensioni degli ioni, dalla loro carica e dalla stechiometria del composto.
- Per le sostanze covalenti, la solubilità dipende dalla differenza di elettronegatività degli elementi che costituiscono il composto.

# Precipitazione e Acidità

## *Precipitazione degli elementi come solfuri o idrossidi*

- Nel caso dei solfuri, dalla definizione stessa di elettronegatività si può desumere che, quanto più l'elettronegatività del metallo si avvicina a quella dello zolfo (2,5), tanto minore diventa la capacità dello zolfo di sottrarre elettroni al metallo per formare ioni S<sup>2-</sup>.
- Pertanto, tanto minore risulta la tendenza del solfuro a passare in soluzione secondo l'equazione:



# Precipitazione e Acidità

## *Precipitazione degli elementi come solfuri o idrossidi*

- I metalli alcalini e alcalino-terrosi, che hanno bassa elettronegatività, danno solfuri molto solubili.
- D'altra parte, considerando le elettronegatività dello zinco (1,6), del cadmio (1,7) e del mercurio (1,9), risulta che la solubilità dei solfuri di questi metalli deve diminuire nell'ordine:



- E, infatti, si ha:  $pK_{\text{psZnS}} = 23$ ,  $pK_{\text{psCdS}} = 27$ ,  $pK_{\text{psHgS}} = 52$ .

# Precipitazione e Acidità

## *Precipitazione degli elementi come solfuri o idrossidi*

- Inoltre, poiché l'elettronegatività di un elemento aumenta con l'aumentare dello stato di ossidazione, risulta che, in generale, con l'aumentare dello stato di ossidazione del metallo, diminuisce la tendenza del solfuro a dissociarsi in ioni  $\text{Me}^{n+}$  e  $\text{S}^{2-}$ .
- Ciò porta ad una diminuzione della solubilità; ad esempio, si ha:



- Dunque, la solubilità dei solfuri dipende molto dalla differenza di elettronegatività dei 2 elementi considerati.

# Precipitazione e Acidità

## *Precipitazione degli elementi come solfuri o idrossidi*

- Nel caso degli idrossidi, che sono covalenti più o meno come i solfuri, si nota un comportamento analogo.
- La solubilità degli idrossidi dipende, infatti, dalla differenza di elettronegatività tra il metallo e l'ossigeno, la cui elettronegatività è sostanzialmente uguale a quella del gruppo  $\text{OH}^-$ .
- Per alcuni elementi i cui solfuri precipiterebbero a pH relativamente alti, può accadere che la solubilità dell'idrossido sia minore di quella del solfuro.

## Precipitazione e Acidità

### *Precipitazione degli elementi come solfuri o idrossidi*

- In tal caso, invece del solfuro, precipita l'idrossido; ad esempio, l'alluminio ed il cromo(III) precipitano come  $\text{Al}(\text{OH})_3$  e  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  e non come solfuri.
- Infatti, dato che l'elettronegatività degli elementi diminuisce verso la parte sinistra della tavola periodica, la solubilità sia dei solfuri che degli idrossidi aumenta verso sinistra.
- Tuttavia, la solubilità dei solfuri aumenta più rapidamente della solubilità degli idrossidi.

# Precipitazione e Acidità

## *Precipitazione degli elementi come solfuri o idrossidi*

- Ne risulta che in sostanza gli elementi che si trovano a destra del manganese, precipitano come solfuri piuttosto che come idrossidi.
- Viceversa, gli elementi che si trovano a sinistra del manganese precipitano come idrossidi piuttosto che come solfuri, quando il pH della soluzione ha raggiunto un valore opportuno.
- Ad esempio, nel caso dell'antimonio, la concentrazione di ioni  $\text{Sb}^{3+}$  necessaria per precipitare il solfuro  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  è molto minore di quella necessaria per precipitare l'idrossido  $\text{Sb}(\text{OH})_3$ .



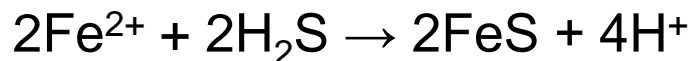
# Precipitazione e Acidità

## *Precipitazione degli elementi come solfuri o idrossidi*

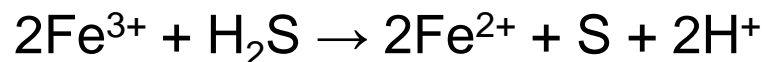
- Per il lantanio, invece, accade il contrario, sicché, in soluzione acquosa, precipita l'idrossido  $\text{La}(\text{OH})_3$  e non il solfuro.
- Il manganese(II) precipita sia come idrossido che come solfuro.
- Il ferro(III) rappresenta un caso limite; cioè: quando il rapporto  $[\text{S}^{2-}]/[\text{OH}^-]$  è elevato precipita  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ , mentre quando è basso precipita  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .
- Ovviamente, in soluzione acida non avviene né l'una né l'altra di queste reazioni, perché si può avere la precipitazione del solfuro di ferro(II):

## Precipitazione e Acidità

### *Precipitazione degli elementi come solfuri o idrossidi*



oppure, se la soluzione è molto acida, si ha la riduzione dello ione  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ :

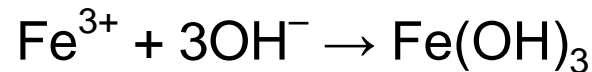


- Si deve, tuttavia, aggiungere che, aumentando lo stato di ossidazione di un determinato elemento (cioè aumentando l'elettronegatività) la precipitazione dell'idrossido è favorita rispetto a quella del solfuro.

# Precipitazione e Acidità

## *pH di precipitazione degli idrossidi*

- Molti cationi formano idrossidi poco solubili; ad esempio, le soluzioni di ferro(III), trattate con una base, danno luogo a precipitazione dell'idrossido  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , molto poco solubile:



- Il pH di precipitazione di un idrossido si può calcolare facilmente se è noto il prodotto di solubilità dell'idrossido stesso.
- Ad esempio, si consideri una soluzione di  $\text{FeCl}_3$  0,01 M. Il prodotto di solubilità dell'idrossido di ferro è:

$$P_s = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 1 \cdot 10^{-35}$$

# Precipitazione e Acidità

## *pH di precipitazione degli idrossidi*

- Poiché  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,01$ , risulta:

$$[\text{OH}^-]^3 = (1 \cdot 10^{-35}) / (1 \cdot 10^{-2}) = 1 \cdot 10^{-33}$$

da cui:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{1 \cdot 10^{-33}} = 1 \cdot 10^{-11}$$

$$\text{pOH} = 11 \text{ e } \text{pH} = 3$$

cioè l'idrossido di ferro(III) comincia a precipitare a  $\text{pH} = 3$ .

- Per ottenere la precipitazione completa del ferro, cioè affinché resti  $[\text{Fe}^{3+}] = 1 \cdot 10^{-5}$ , si calcola:

# Precipitazione e Acidità

## *pH di precipitazione degli idrossidi*

$$[\text{OH}^-]^3 = (1 \cdot 10^{-35}) / (1 \cdot 10^{-5}) = 1 \cdot 10^{-30}$$

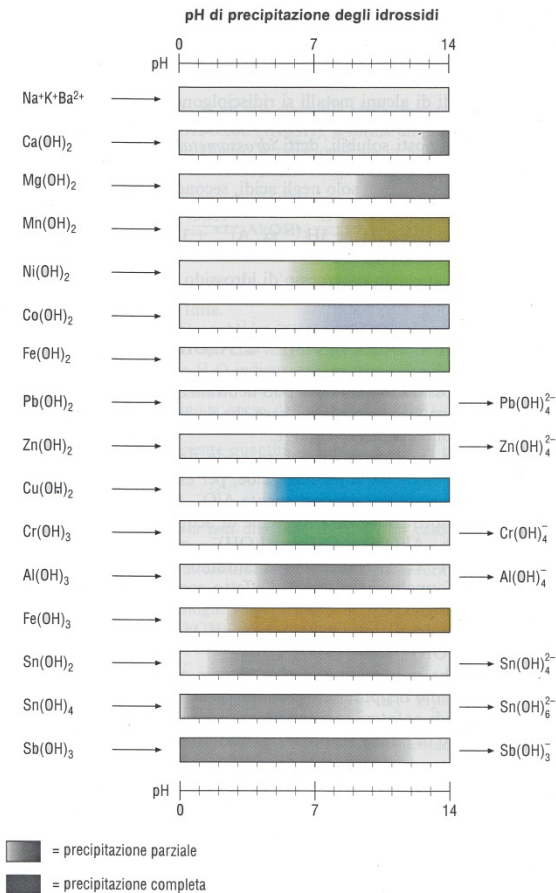
$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{1 \cdot 10^{-30}} = 1 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{pOH} = 10 \text{ e } \text{pH} = 4$$

la precipitazione dell'idrossido di ferro(III) avviene tra  
pH = 3 e pH = 4.

# Precipitazione e Acidità

## *pH di precipitazione degli idrossidi*

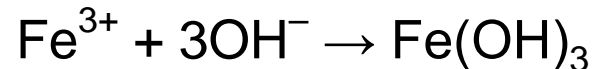


*Nota* La temperatura, la forza ionica e la concentrazione della soluzione possono modificare i valori indicati. Spesso il precipitato non è un idrossido, bensì un ossido idrato.

# Precipitazione e Acidità

## *Anfoterismo degli idrossidi*

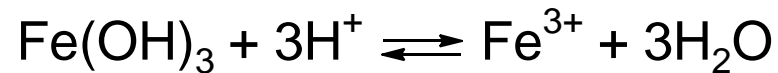
- Gli idrossidi di tutti i metalli, eccetto quelli dei metalli alcalini, di calcio, stronzio, bario e tallio(I), sono poco solubili e vengono precipitati dalle soluzioni dei corrispondenti sali per aggiunta di alcali; ad esempio:



- L'insolubilità degli idrossidi significa che il legame tra il catione e lo ione  $\text{OH}^{-}$  è molto forte.
- Per trattamento con acidi, gli idrossidi si ridisciolgono più o meno facilmente; ad esempio:

# Precipitazione e Acidità

## *Anfoterismo degli idrossidi*



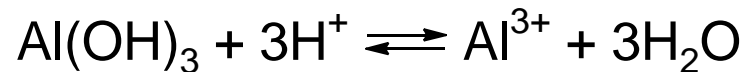
- Infatti, gli ioni  $\text{H}^+$  attraggono gli ioni  $\text{OH}^-$  abbastanza fortemente per formare  $\text{H}_2\text{O}$  indissociata, liberando lo ione  $\text{Fe}^{3+}$ , che passa in soluzione.
- In questo senso, la dissoluzione di un idrossido in acido si può considerare come la reazione inversa dell'idrolisi.
- Gli idrossidi di alcuni metalli si ridisciolgono non solo negli acidi ma anche in un eccesso di alcali.



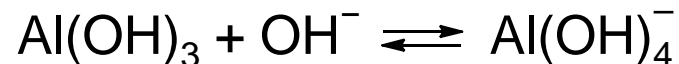
# Precipitazione e Acidità

## *Anfoterismo degli idrossidi*

- Ciò avviene in quanto essi legano a sé altri ioni  $\text{OH}^-$ , formando composti solubili, detti idrossimetallati, in cui è presente un anione complesso.
- Ad esempio, l'idrossido di alluminio  $\text{Al}(\text{OH})_3$  si scioglie non solo negli acidi:



ma anche in un eccesso di idrossido di sodio:



# Precipitazione e Acidità

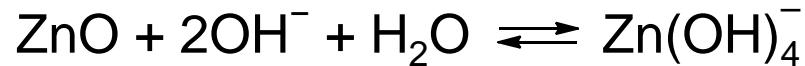
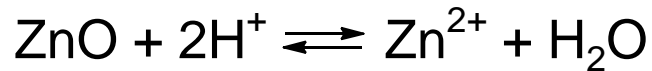
## *Anfoterismo degli idrossidi*

- Dunque, l'idrossido di alluminio può neutralizzare sia gli acidi che le basi, e cioè esso può agire sia da base che da acido; sostanze di questo tipo vengono definite anfotere.
- Oltre a  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , tra gli idrossidi anfoteri più comuni vi sono, per esempio,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , ecc.
- I cationi che non subiscono idrolisi (es.,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ) non danno neppure idrossidi anfoteri.
- Agli idrossidi anfoteri corrispondono generalmente ossidi anfoteri.

# Precipitazione e Acidità

## *Anfoterismo degli idrossidi*

- Un esempio di ossido anfotero è l'ossido di zinco, per cui si ha:



- Generalmente in composti di questo tipo, il contenuto di acqua è variabile, sicché in molti casi, piuttosto che di ossidi e idrossidi, si dovrebbe parlare di ossidi idrati.

## Precipitazione e Acidità

### *Anfoterismo degli idrossidi*

- E' questo, per esempio, il caso dell'ossido di wolframio  $WO_3$ , che nella forma idrata  $WO_3 \cdot H_2O$  è noto anche come acido wolframico ( $H_2WO_4$ ) e ha proprietà basiche così deboli da risultare praticamente insolubile negli acidi.

# Precipitazione e Acidità

## *Cause dell'anfoterismo: dimensioni atomiche*

- Le dimensioni atomiche hanno notevole importanza, nel senso che gli idrossidi anfoteri derivano spesso da cationi aventi piccolo raggio ionico ed alta carica.
- Tali piccoli cationi, infatti, esercitano una forza di attrazione molto intensa sugli atomi circostanti.
- Ciò ostacola la dissociazione dello ione  $\text{OH}^-$ , cioè rende debole la base, e contemporaneamente favorisce l'aggiunta di altri ioni  $\text{OH}^-$ , cioè rende possibile la formazione di idrossimetallati.

# Precipitazione e Acidità

## *Cause dell'anfoterismo: dimensioni atomiche*

- Così, ad esempio, lo ione  $\text{Al}^{3+}$  attrae la carica elettronica dalle molecole di acqua circostanti, facilitando la rimozione dei loro protoni e dando luogo all'idrossoalluminato  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ .
- Ne consegue che il catione ha comportamento acido (cioè neutralizza le basi), mentre l'anione  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  è una base (cioè neutralizza gli acidi).
- Il cromo(III), che ha un raggio ionico poco diverso da quello dell'alluminio(III) (cioè di  $\sim 0,5 \text{ \AA}$ ), si comporta in modo analogo.

# Precipitazione e Acidità

## *Cause dell'anfoterismo: elettronegatività del metallo*

- Quando da un idrossido di un determinato elemento si stacca uno ione  $\text{OH}^-$ , un elettrone, originariamente condiviso tra l'ossigeno e quell'elemento, passa esclusivamente all'ossigeno.
- Ciò può accadere solo se il legame tra l'ossigeno e l'altro elemento è già abbastanza polare, ossia, se quell'elemento ha una bassa elettronegatività.
- Ne consegue che gli idrossidi più basici sono quelli dei metalli alcalini e alcalino-terrosi.

# Precipitazione e Acidità

## *Cause dell'anfoterismo: elettronegatività del metallo*

- Altri idrossidi sono non soltanto più deboli, cioè meno dissociati, ma anche meno solubili.
- Quando l'ossigeno di un gruppo  $\text{OH}^-$  ha una forte carica negativa, una parte di questa passa sull'idrogeno.
- Sicchè l'atomo di idrogeno perde quasi completamente la possibilità di dissociarsi come protone.
- Pertanto, una base forte non può avere anche proprietà acide.



## Precipitazione e Acidità

### *Cause dell'anfoterismo: elettronegatività del metallo*

- D'altra parte quando l'ossigeno di un gruppo  $\text{OH}^-$  ha solo una debole carica negativa, l'idrogeno è facilmente dissociabile come protone ed il composto risulta acido.
- Inoltre, poiché il legame fra l'ossigeno e l'altro elemento non è molto polare, la separazione di un gruppo  $\text{OH}^-$  risulta difficile.
- Pertanto, un acido forte non può agire come base.
- Infine, quando il legame tra l'ossigeno e l'altro elemento è solo moderatamente polare, l'idrossido risulta avere proprietà anfotere.

# Precipitazione e Acidità

## *Cause dell'anfoterismo: elettronegatività del metallo*

- Infatti, gli idrossidi anfoteri possono essere solo debolmente acidi e debolmente basici.
- Da questo punto di vista, pertanto, si può far rientrare l'anfoterismo nella questione più generale delle proprietà acido-base dei composti.
- Pertanto, se si considera la tavola periodica degli elementi da sinistra a destra, passando dagli elementi metallici a quelli non metallici, si nota una completa inversione delle proprietà degli ossidi.

# Precipitazione e Acidità

## *Cause dell'anfoterismo: elettronegatività del metallo*

- Si passa così da ossidi nettamente basici ad ossidi nettamente acidi.
- Più esattamente, si nota che i metalli che formano ossidi o idrossidi anfoteri si trovano in una zona compresa fra gli elementi significativamente metallici (a sinistra della tavola) e quelli significativamente non metallici (a destra della tavola).
- Negli idrossidi anfoteri, tra il metallo e l'ossigeno vi è una differenza di elettronegatività troppo piccola perché gli idrossidi siano basi forti, ma troppo grande perché siano acidi forti.

# Precipitazione e Acidità

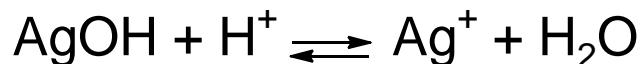
## *Cause dell'anfoterismo: elettronegatività del metallo*

- Nell'idrossido di cesio  $\text{CsOH}$ , la differenza di elettronegatività tra il cesio e l'ossigeno è abbastanza grande ( $3,5 - 0,7 = 2,8$ ) sicchè esso è una base forte.
- Nel composto  $\text{ClOH}$ , invece, la differenza di elettronegatività è molto piccola ( $3,5 - 3 = 0,5$ ) ed il composto risulta acido.
- Nell'idrossido di argento  $\text{Ag(OH)}$ , la differenza di elettronegatività ha un valore intermedio ( $3,5 - 1,8 = 1,7$ ).

## Precipitazione e Acidità

### *Cause dell'anfoterismo: elettronegatività del metallo*

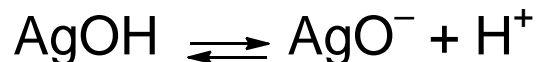
- L'atomo di argento attrae gli elettroni dell'ossigeno abbastanza da non perdere facilmente lo ione  $\text{OH}^-$ , ma non tanto da liberare facilmente lo ione  $\text{H}^+$ .
- Dimodoché, se l'idrossido viene trattato con un acido forte, esso agisce da base, in quanto gli ioni  $\text{H}^+$  attraggono gli ioni  $\text{OH}^-$  abbastanza fortemente per formare  $\text{H}_2\text{O}$ :



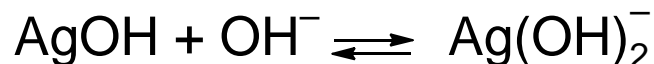
## Precipitazione e Acidità

### *Cause dell'anfoterismo: elettronegatività del metallo*

- Se, invece, l'idrossido di argento viene trattato con una base forte si comporta da acido, cioè cede ioni  $H^+$ :



o meglio addiziona ioni  $OH^-$ :



- Interessante è il caso di alcuni elementi che danno luogo a diversi ossidi e idrossidi, corrispondenti a differenti stati di ossidazione.

# Precipitazione e Acidità

## *Cause dell'anfoterismo: elettronegatività del metallo*

- Poiché per un dato elemento l'elettronegatività aumenta all'aumentare del numero di ossidazione, risulta che:
  - gli ossidi e gli idrossidi corrispondenti agli stati di ossidazione più bassi sono basici;
  - gli ossidi e gli idrossidi corrispondenti agli stati di ossidazione più alti sono acidi;
  - gli ossidi e gli idrossidi corrispondenti agli stati di ossidazione intermedi sono anfoteri.

# Precipitazione e Acidità

## *Cause dell'anfoterismo: elettronegatività del metallo*

<b>N. di ossidazione</b>	<b>Ossido</b>	<b>Idrossido</b>	<b>Carattere</b>	<b>Colore</b>
+2	MnO	Mn(OH) <sub>2</sub>	base forte	bianco
+3	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn(OH) <sub>3</sub>	base debole	bruno
+4	MnO <sub>2</sub>	Mn(OH) <sub>4</sub>	anfotero	nero
+5	Mn <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (?)	MnO(OH) <sub>3</sub> = H <sub>3</sub> MnO <sub>4</sub>	acido debole	azzurro
+6	MnO <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> = H <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	acido forte	verde
+7	Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	MnO <sub>3</sub> OH <sub>2</sub> = HMnO <sub>4</sub>	acido fortissimo	violetto



# Precipitazione e Acidità

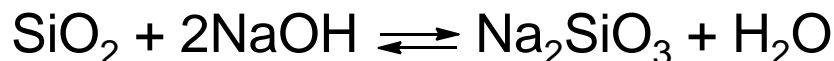
## *Cause dell'anfoterismo: solubilità dell'idrossido*

- Gli equilibri di dissociazione acida o basica degli ossidi e degli idrossidi anfoteri dipendono direttamente dall'equilibrio di dissociazione ionica dell'idrossido, cioè dal suo prodotto di solubilità.
- Gli atomi di ossigeno o i gruppi  $\text{OH}^-$  possono formare dei legami tra i cationi, detti ponti di ossigeno, che essendo abbastanza forti, conferiscono a molti di questi ossidi o idrossidi una struttura polimerica e quindi contribuiscono notevolmente alla loro insolubilità.

# Precipitazione e Acidità

## *Cause dell'anfoterismo: solubilità dell'idrossido*

- In pratica, gli ossidi e gli idrossidi che non si sciolgono in acqua, sono solubili negli acidi forti se hanno proprietà basiche, oppure nelle basi forti se hanno proprietà acide.
- Dimodoché si può riconoscere se un determinato composto è di natura acida o basica.
- Ad esempio, il biossido di silicio,  $\text{SiO}_2$ , non dà alcuna reazione con gli acidi, ma reagisce con gli alcali dando un silicato:



# Precipitazione e Acidità

## *Cause dell'anfoterismo: solubilità dell'idrossido*

- Se gli ossidi e gli idrossidi non si sciolgono facilmente negli acidi o nelle basi, si può ricorrere alla fusione con ossidi acidi o basici.
- In ogni caso, l'insolubilità limita notevolmente il campo di pH in cui si possono osservare le proprietà acide o basiche.
- Inoltre, essa fa sì che tali proprietà appaiano molto spesso indebolite.
- Se un ossido è assolutamente insolubile può essere difficile stabilire se esso è di natura acida o basica.

# Precipitazione e Acidità

## *Cause dell'anfoterismo: solubilità dell'idrossido*

- Molto spesso, numerosi idrossidi vengono considerati non anfoteri soltanto perché sono molto poco solubili.

# Precipitazione e Acidità

## *Cause dell'anfoterismo: polarizzazione*

- E' inoltre da tener presente che il catione polarizza lo ione  $\text{OH}^-$  negli idrossidi (oppure lo ione  $\text{O}^{2-}$  negli ossidi).
- Anche questa polarizzazione, tuttavia, non può essere considerata da sola come causa dell'anfoterismo.
- Infatti, se si considera, ad esempio, la sequenza Zn-Cd-Hg, si osserva che:
  - l'idrossido di zinco è anfotero;
  - l'idrossido di cadmio non è anfotero;
  - l'idrossido di mercurio è debolmente anfotero.

# Precipitazione e Acidità

## *Cause dell'anfoterismo: polarizzazione*

- Tale irregolarità dipende anche dalla stabilità del reticolo cristallino formato dall'ossido di mercurio.
- Bisogna, inoltre, aggiungere che, mentre l'idrossido di zinco è anfotero, l'idrossido di manganese  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  non lo è.
- Questa differenza di comportamento si spiega probabilmente con il fatto che il potere polarizzante dei cationi bivalenti dei sottogruppi B è più forte di quello di un catione come  $\text{Mn}^{2+}$  che deriva da un elemento situato al centro della I serie di transizione e che ha il livello *d* occupato solo a metà.

# Precipitazione e Acidità

## *Cause dell'anfoterismo: polarizzazione*

- In generale, si può dire che, per un determinato idrossido, i 2 equilibri di dissociazione acida e di dissociazione basica si possono avere contemporaneamente se la polarizzazione dello ione  $\text{OH}^-$  da parte del catione non è né troppo forte né troppo debole.
- Se tale polarizzazione è troppo forte si ha solo il comportamento acido, mentre se è troppo debole si ha solo il comportamento basico.

# Precipitazione e Acidità

## *Cause dell'anfoterismo: polarizzazione*

- Pertanto è possibile distinguere 3 tipi di ossidi:
  - 1) gli ossidi ionici, in cui l'ossigeno è scarsamente polarizzato e che risultano basici;
  - 2) gli ossidi covalenti, in cui l'ossigeno è molto polarizzato e che hanno un comportamento acido;
  - 3) ossidi anfoteri, in cui l'ossigeno è più o meno polarizzato, costituiti da reticoli molecolari covalenti indefinitamente estesi oppure da reticoli ionici a bassa coordinazione.



# Precipitazione e Acidità

## *Cause dell'anfoterismo: polarizzazione*

- Si può aggiungere che, quando la concentrazione degli ioni  $\text{OH}^-$  è estremamente elevata, anche alcune sostanze che normalmente non sono affatto acide possono formare complessi e passare in soluzione.
- Ad esempio, anche l'idrossido di bario,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , che è una base molto forte è alquanto più solubile nell'idrossido di sodio concentrato che non in quello diluito.

# Precipitazione e Acidità

## *Cause dell'anfoterismo: costanti di dissociazione*

- Un idrossido anfotero, di formula generica MOH, ha ovviamente 2 costanti di dissociazione: una costante acida  $K_A$  ed una costante basica  $K_B$ .
- Secondo che sia  $K_A > K_B$  oppure  $K_A < K_B$  l'idrossido ha prevalentemente proprietà acide o basiche.
- Ad esempio, l'idrossido di argento, AgOH, che ha  $pK_A = 17$  e  $pK_B = 8$ , è prevalentemente basico.
- L'idrossido di vanadile, VO<sub>2</sub>OH, che ha  $pK_A = 8$  e  $pK_B = 15$ , è prevalentemente acido.

# Precipitazione e Acidità

## *Cause dell'anfoterismo: costanti di dissociazione*

- Esistono anche elettroliti anfoteri con proprietà acide e basiche di ugual forza.
- A parte l'acqua, che è un caso particolare, si può citare per esempio l'idrossido di gallio,  $\text{Ga}(\text{OH})_3$ , le cui costanti  $K_{A1}$  e  $K_{B1}$  sono quasi uguali:  $2 \cdot 10^{-11}$  e  $3 \cdot 10^{-11}$ .

# Precipitazione e Acidità

## *Effetti dell'anfoterismo*

- Molte proprietà degli elementi variano parallelamente al carattere dei loro ossidi e, in particolare, sono collegate all'anfoterismo.
- Gli elementi che formano gli ossidi più basici, formano anche i sali meno idrolizzabili. E viceversa.
- Gli elementi che formano gli ossidi più acidi, formano anche solfuri anfoteri, noti come solfoanidridi.
- Gli elementi che formano gli ossidi più acidi, formano gli alogenuri più covalenti (più solubili nei solventi organici) e alogeno-complexi con gli alogeni più pesanti.

# Precipitazione e Acidità

## *Solubilità degli idrossidi anfoteri in funzione del pH*

- Si consideri una soluzione acida, contenente un sale di formula generica MX, che è dissociato in  $M^+$  e  $X^-$ .
- Per aggiunta di un idrossido, il pH aumenta, cioè aumenta la concentrazione degli ioni  $OH^-$ , finché si raggiunge il prodotto di solubilità dell'idrossido MOH:

$$P_s = [M^+][OH^-]$$

- A questo punto, l'idrossido comincia a precipitare.

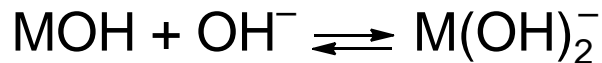
## Precipitazione e Acidità

### *Solubilità degli idrossidi anfoteri in funzione del pH*

- Tenendo presente che  $[H^+][OH^-] = K_w$ , si può scrivere:

$$[M^+] = \frac{P_s}{[OH^-]} = \frac{P_s [H^+]}{K_w}$$

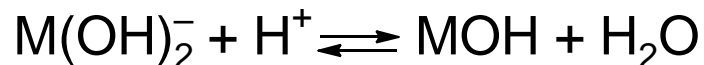
- Questa relazione ci permette di calcolare la concentrazione degli ioni  $M^+$  ai diversi valori del pH in soluzione acida.
- Se l'idrossido è anfotero, in soluzione basica si ha l'equilibrio:



# Precipitazione e Acidità

## *Solubilità degli idrossidi anfoteri in funzione del pH*

- Il valore di  $[M(OH)_2^-]$  si può ricavare tenendo presente che l'equilibrio:



è caratterizzato da una costante  $K$ :

$$K = [M(OH)_2^-][H^+]$$

- La costante  $K$  è determinabile sperimentalmente ed in molti casi è conosciuta.

# Precipitazione e Acidità

## *Solubilità degli idrossidi anfoteri in funzione del pH*

- Pertanto:

$$[M(OH)_2^-] = \frac{K}{[H^+]}$$

- Trascurando la concentrazione di MOH disciolto, la solubilità dell'idrossido è data dall'espressione:

$$S = [M^+] + [M(OH)_2^-]$$

- Cioè, per quanto detto, si ha:

$$S = \frac{P_s [H^+]}{K_w} + \frac{K}{[H^+]}$$



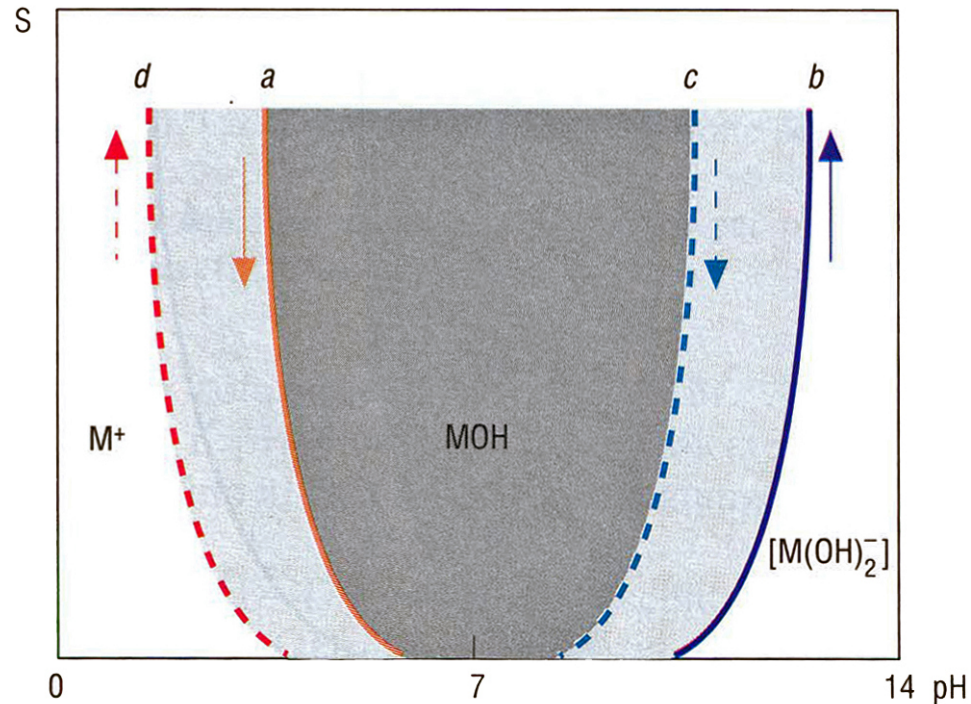
# Precipitazione e Acidità

## *Solubilità degli idrossidi anfoteri in funzione del pH*

- Questa espressione è valida per la soluzione satura e si presta ad alcune approssimazioni.
- Per elevati valori di  $[H^+]$ , il termine  $K/[H^+]$  diventa trascurabile rispetto a  $Ps[H^+]/K_w$ , mentre in ambiente basico accade il contrario.
- Se si riporta in un diagramma il valore di S in funzione del pH, si ottiene una curva formata da 2 parti, in cui la prima varia secondo l'espressione  $(Ps/K_w)10^{-pH}$  e la seconda secondo l'espressione  $K10^{pH}$ .

# Precipitazione e Acidità

## *Solubilità degli idrossidi anfoteri in funzione del pH*



**Solubilità di un idrossido anfotero MOH in funzione del pH**

# Precipitazione e Acidità

## *Solubilità degli idrossidi anfoteri in funzione del pH*

- In teoria, i rami “c” e “d” dovrebbero coincidere rispettivamente con i rami “b” e “a”, ma in pratica ciò non avviene.
- Infatti, gli idrossidi spesso subiscono il fenomeno dell'invecchiamento, cioè si trasformano in forme addensate che richiedono per la dissoluzione un pH diverso da quello di precipitazione.
- Si potrebbero raccordare i fenomeni reali indicando vari prodotti di solubilità apparenti e quindi tracciando varie curve di solubilità a seconda del grado di invecchiamento dell'idrossido.

# Precipitazione e Acidità

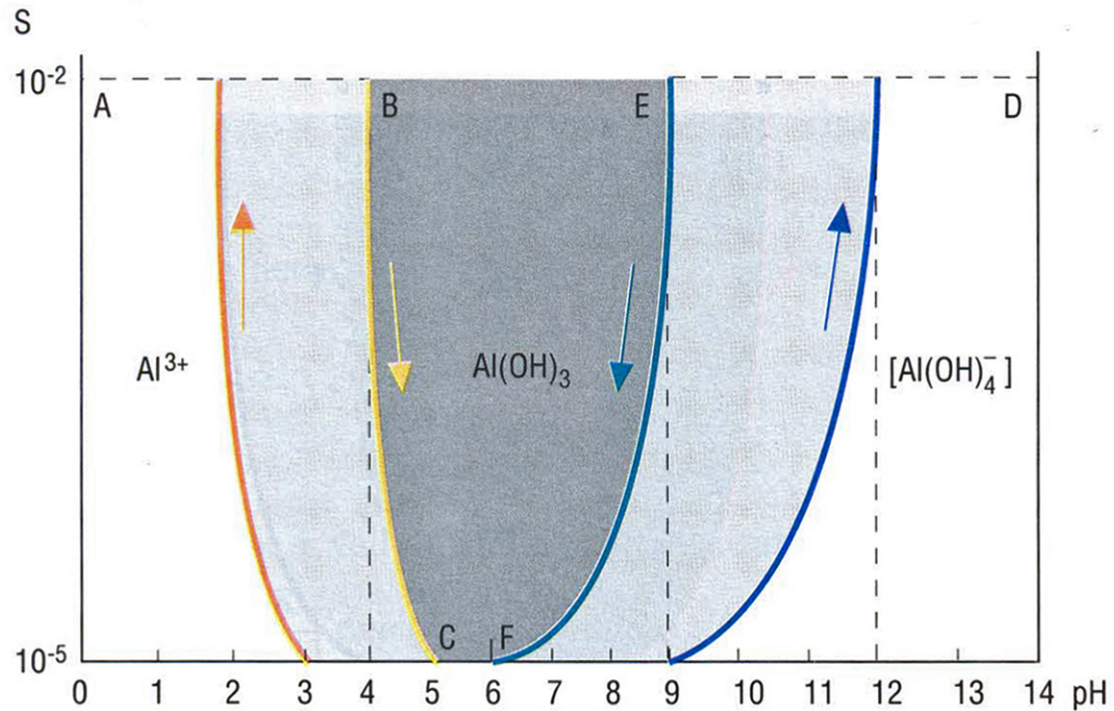
## *Solubilità degli idrossidi anfoteri in funzione del pH*

- La precipitazione dell'idrossido di un dato catione avviene in un intervallo di pH che dipende dalla carica del catione stesso.
- Approssimativamente si ha:

Reazione	Intervallo di precipitazione
$M^+ + OH^- \rightarrow MOH$	3 unità di pH
$M^{2+} + 2OH^- \rightarrow M(OH)_2$	1,5 unità di pH
$M^{3+} + 3OH^- \rightarrow M(OH)_3$	1 unità di pH
$M^{4+} + 4OH^- \rightarrow M(OH)_4$	0,75 unità di pH

# Precipitazione e Acidità

## Solubilità di $\text{Al}(\text{OH})_3$ in funzione del pH



Solubilità dell'idrossido di alluminio in funzione del pH  
(valori approssimati)

# Precipitazione e Acidità

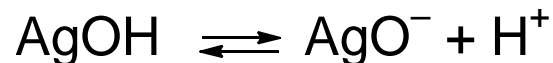
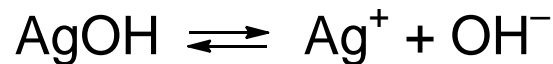
## *Disidratazione degli idrossidi*

- Alcuni cationi di metalli pesanti, quando reagiscono con una soluzione basica, danno un precipitato costituito non da un idrossido, bensì da un ossido.
- Ad esempio, se una soluzione acida di nitrato mercurico  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  viene neutralizzata con alcali, precipita l'ossido  $\text{HgO}$  e non l'idrossido  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ .
- In alcuni casi, in un primo tempo precipita l'idrossido, ma successivamente l'idrossido precipitato disidrata spontaneamente, fornendo l'ossido.

# Precipitazione e Acidità

## *Disidratazione degli idrossidi*

- Reazioni di questo tipo, in molti casi, dipendono dall'anfoterismo dell'idrossido.
- L'idrossido di argento si può dissociare secondo le equazioni:



- In soluzione, la concentrazione del composto AgOH indissociato non può superare un certo valore.

# Precipitazione e Acidità

## *Disidratazione degli idrossidi*

- Se gli ioni  $\text{Ag}^+$  e  $\text{AgO}^-$  sono presenti in concentrazione tale che il prodotto  $[\text{Ag}^+][\text{AgO}^-]$  superi tale valore, avviene la reazione:



- Analoghe considerazioni possono essere fatte per altri metalli, quali mercurio, rame, piombo, zinco, ecc.
- In vari casi, prima della precipitazione dell'idrossido, si può avere la precipitazione di idrossidosali.



# Precipitazione e Acidità

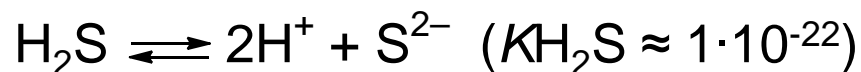
## *Disidratazione degli idrossidi*

- Ad esempio, il bismuto esiste come ione  $\text{Bi}^{3+}$  a  $\text{pH} = 0$ ; in soluzione meno acida esso forma i composti  $\text{Bi}(\text{OH})\text{Cl}_2$ ,  $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{Cl}$ ,  $\text{BiOCl}$ , aventi solubilità gradatamente decrescente e, infine, a  $\text{pH} = 5$ , esso dà luogo al composto  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  insolubile ( $\text{pPs} = 30$ ).

# Precipitazione e Acidità

## *Precipitazione dei solfuri*

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



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

# Precipitazione e Acidità

## *Precipitazione dei solfuri*

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

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

# Precipitazione e Acidità

## *Precipitazione dei solfuri*

da cui si deduce:

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

- Dalla costante dell'acido risulta che:

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

# Precipitazione e Acidità

## *Precipitazione dei solfuri*

- Poiché una soluzione acquosa satura di H<sub>2</sub>S, a temperatura ambiente, ha una concentrazione ~0,1 M, si può scrivere:

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

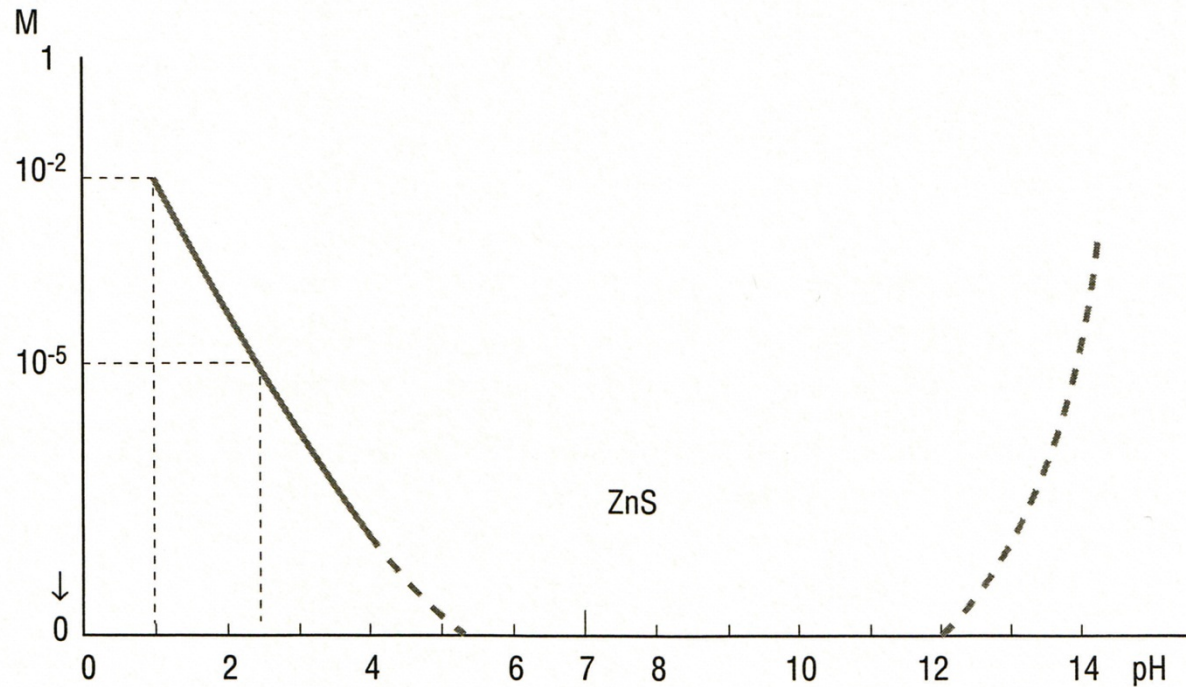
$$[H^+]^2 = \frac{1 \cdot 10^{-23}}{[S^{2-}]}$$

sostituendo in questa espressione il valore di [S<sup>2-</sup>] ricavato sopra:

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

# Precipitazione e Acidità

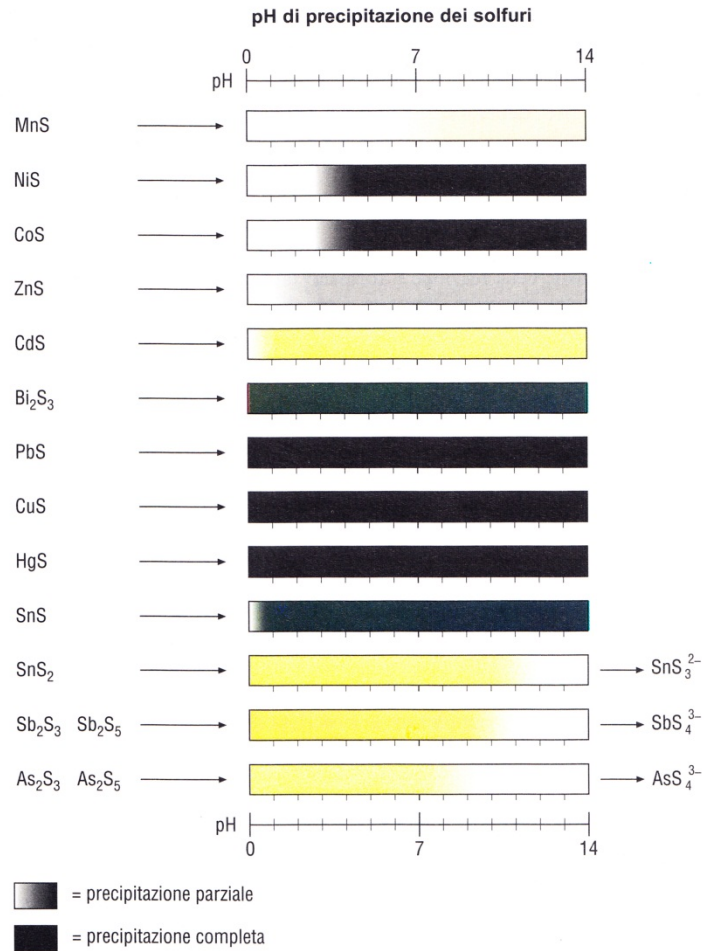
## *Precipitazione dei solfuri*



Solubilità del solfuro di zinco

# Precipitazione e Acidità

## *Precipitazione dei solfuri*



# Precipitazione e Acidità

## *Precipitazione dei solfuri*

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



# Precipitazione e Acidità

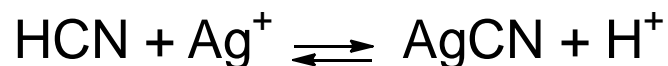
## *Precipitazione dei solfuri*

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

# Precipitazione e Acidità

## *Precipitazione dei solfuri: effetti sul pH*

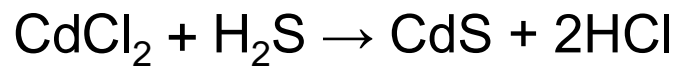
- Come una variazione del pH può portare alla formazione di precipitati, così la formazione di un precipitato può portare a variazioni del pH.
- Si consideri una soluzione di HCN 1N; essendo  $pK_A = 9$ , si ha che  $pH = 4,5$ .
- Per aggiunta di nitrato di argento precipita il cianuro di argento, praticamente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



# Precipitazione e Acidità

## *Precipitazione dei solfuri: effetti sul pH*

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



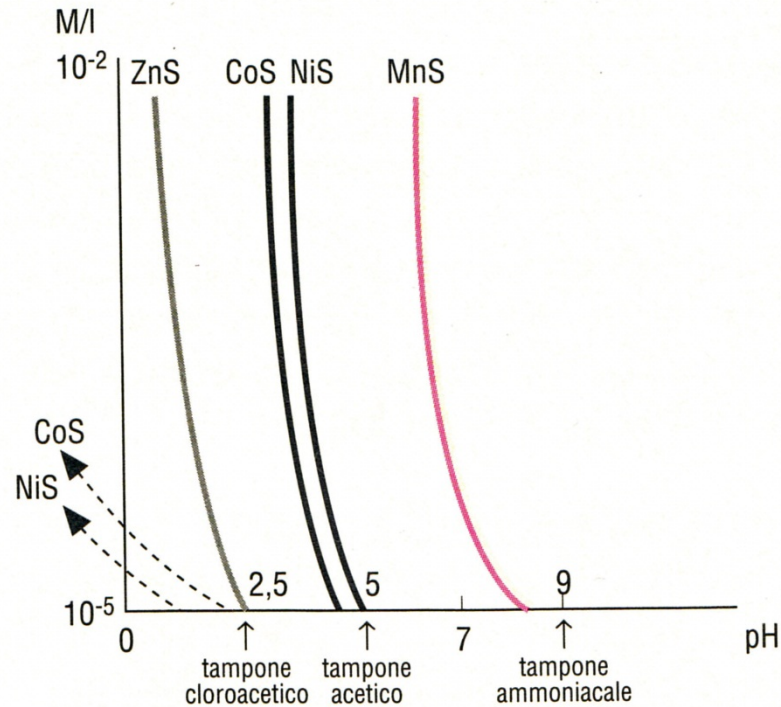
# Precipitazione e Acidità

## *Precipitazione dei solfuri: effetti sul pH*

- Ciò porta ad un sensibile aumento dell'acidità e quindi ad una variazione significativa del pH.
- Tale fenomeno può rendere incompleta la precipitazione di alcuni solfuri, specialmente quella del solfuro di cadmio.
- Di qui deriva la regola di controllare il pH della soluzione non solo prima della precipitazione con  $\text{H}_2\text{S}$ , ma anche dopo.
- Se il pH risulta diminuito, conviene ripristinarlo e trattare ancora con  $\text{H}_2\text{S}$  per completare la precipitazione.

# Precipitazione e Acidità

## Precipitazione dei solfuri: Zn, Co, Ni, Mn



Solubilità di solfuri

# Precipitazione e Acidità

## *Precipitazione dei solfuri: Zn, Co, Ni, Mn*

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

# Precipitazione e Acidità

## *Precipitazione dei solfuri: Zn, Co, Ni, Mn*

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

# Precipitazione e Acidità

## *Precipitazione dei solfuri: ridissoluzione*

- La dissoluzione dei solfuri negli acidi avviene generalmente in condizioni molto diverse da quelle di precipitazione.
- Infatti, nella precipitazione si opera in eccesso di  $\text{H}_2\text{S}$ , mentre nella ridissoluzione, la concentrazione del catione è dello stesso ordine di quella dello ione  $\text{S}^{2-}$ .
- Pertanto, i calcoli sul pH di ridissoluzione dei solfuri richiedono tante approssimazioni, che i risultati non sempre concordano con i valori sperimentali.



# Precipitazione e Acidità

## *Precipitazione dei solfuri: ridissoluzione*

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

# Precipitazione e Acidità

## *Precipitazione dei solfuri: ridissoluzione*

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