

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 2023/2024*

Prof. Giuseppe LA REGINA



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Parte Terza

Principi Generali: Sezione 3

*“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

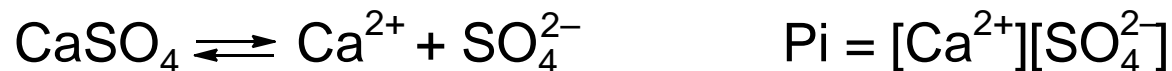
Introduzione

- In analisi qualitativa, le reazioni in cui si formano precipitati, cioè composti poco solubili, sono molto utilizzate al fine di:
 - riconoscere ioni e sostanze che danno luogo a precipitati di aspetto caratteristico;
 - separare e suddividere gli ioni in gruppi.
- Generalmente si considerano poco solubili le sostanze che hanno una solubilità $S \leq 10^{-3}$ mol/l.
- Le sostanze che hanno una solubilità $S \leq 10^{-5}$ mol/l vengono considerate praticamente insolubili.

Precipitazione

Prodotto di solubilità

- Se si prende un composto ionico e se ne scioglie una certa quantità in acqua, si ha la dissociazione del composto nei suoi ioni.
- Si definisce prodotto ionico (Pi) di un composto il prodotto delle concentrazioni degli ioni provenienti dalla dissociazione del composto in soluzione.
- Ad esempio, nel caso del solfato di calcio si ha:



Precipitazione

Prodotto di solubilità

- Se si aumenta gradualmente la concentrazione della soluzione, per esempio aggiungendo altro sale, il valore del prodotto ionico aumenta.
- Quando si raggiunge la saturazione, il composto non si scioglie più e resta come corpo di fondo: a questo punto il prodotto ionico prende il nome di prodotto di solubilità (P_s).
- In altri termini, il prodotto di solubilità di un composto ionico è il prodotto delle concentrazioni degli ioni che si formano dal composto nella soluzione satura.

Precipitazione

Prodotto di solubilità

- Ad esempio, nel caso del cloruro di argento si ha:



- Nel caso di un composto formato da ioni di carica diversa, si ha:



cioè, nell'espressione del prodotto di solubilità la concentrazione di ciascun ione deve essere elevata ad un esponente uguale al coefficiente che lo ione stesso ha nella formula del composto.

Precipitazione

Prodotto di solubilità

- Il prodotto di solubilità ha, per ogni temperatura, un valore costante.
- Infatti, se si tentasse di diminuire la concentrazione del composto, per esempio diluendo la soluzione, una parte del corpo di fondo si scioglierebbe e la concentrazione rimarrebbe invariata.
- Se d'altra parte si tentasse di aumentare la concentrazione, per esempio evaporando la soluzione satura, si formerebbe del composto solido, che si separerebbe come corpo di fondo, e ancora una volta la concentrazione rimarrebbe invariata.

Precipitazione

Prodotto di solubilità

- Se in una soluzione vengono a trovarsi tanti cationi A^+ e tanti anioni B^- che il prodotto delle loro concentrazioni superi il valore del prodotto di solubilità del composto AB, la soluzione è satura di AB ed il prodotto precipiterà.
- Il prodotto di solubilità di un composto, per esempio AgCl, si può raggiungere sia ponendo nella soluzione concentrazioni eguali di ioni Ag^+ e Cl^- , sia mescolando sostanze che diano concentrazioni qualsiasi di ioni Ag^+ e Cl^- .

Precipitazione

Prodotto di solubilità

- Ad esempio, se mettiamo in acqua una certa quantità di nitrato di argento, questo si dissocerà in ioni Ag^+ e NO_3^- .
- Se ora aggiungiamo, per esempio, cloruro di sodio, questo si dissocerà in ioni Na^+ e Cl^- .
- In questo caso, non vi saranno tanti ioni Ag^+ quanti Cl^- : potrà esservi un eccesso di questi o di quelli, e precipiterà tanto AgCl fino a che la soluzione contenga una concentrazione di Ag^+ e di Cl^- tale che il loro prodotto sia uguale al prodotto di solubilità di AgCl .

Precipitazione

Prodotto di solubilità

- Il prodotto di solubilità non deve essere confuso con la solubilità, benché sia direttamente collegato a questa.
- La determinazione sperimentale del prodotto di solubilità o della solubilità si esegue con metodi particolari dell'analisi quantitativa (conduttimetria, colorimetria, ecc.).
- Ovviamente, conoscendo il prodotto di solubilità di un composto si può conoscere la solubilità.

Precipitazione

Prodotto di solubilità

- Ad esempio, il prodotto di solubilità del cloruro di argento è $1 \cdot 10^{-10}$.
- Dall'espressione:

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1 \cdot 10^{-10}$$

essendo $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$, si ha $[\text{Ag}^+]^2 = 1 \cdot 10^{-10}$

da cui:

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{1 \cdot 10^{-10}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l} = 1,43 \text{ mg/l}$$

Precipitazione

Prodotto di solubilità

- Per un composto di formula generica A_mB_n , il prodotto di solubilità è dato dalla relazione $Ps = [A^{a+}]^m \cdot [B^{b-}]^n$.
- Dal momento che ogni mole di A_mB_n dà m moli di A^{a+} ed n moli di B^{b-} , la concentrazione di A^{a+} e B^{b-} in soluzione saranno:

$$[A^{a+}] = mS \quad [B^{b-}] = nS$$

per cui si ha:

$$Ps = (mS)^m \cdot (nS)^n = m^m \cdot n^n \cdot S^{m+n}$$

Precipitazione

Prodotto di solubilità

- Da quanto detto, si può dedurre che i composti meno solubili hanno prodotti di solubilità molto piccoli.
- Tuttavia, se si vogliono fare confronti tra prodotti di solubilità di vari composti, si deve tener presente che essi hanno un significato soltanto se i composti considerati danno luogo ad un egual numero di ioni.
- Ad esempio, il solfuro di mercurio (II) HgS ed il solfuro di argento (I) Ag₂S hanno prodotti di solubilità poco diversi:
PsHgS = 1·10⁻⁵² e PsAg₂S = 1·10⁻⁴⁹.

Precipitazione

Prodotto di solubilità

- Eppure il solfuro di argento è molto più solubile del solfuro di mercurio.
- Il solfuro di bismuto, Bi_2S_3 , pur avendo un prodotto di solubilità molto piccolo ($\text{PsBi}_2\text{S}_3 = 1 \cdot 10^{-88}$) è molto più solubile del solfuro di mercurio ($\text{PsHgS} = 1 \cdot 10^{-52}$).

Precipitazione

Prodotto di solubilità

- Per le sostanze poco solubili, più che il valore della solubilità, interessa il prodotto di solubilità.
- L'importanza del prodotto di solubilità è nel fatto che tutte le volte che in una soluzione vengono a trovarsi tanti cationi A^+ e tanti anioni B^- in modo che il prodotto delle loro concentrazioni superi il valore del prodotto di solubilità del composto AB, la soluzione risulta satura di AB, e il composto deve precipitare.

Precipitazione

Prodotto di solubilità

- Più esattamente:
 - se $P_i > P_s$ si ha precipitazione finché $P_i = P_s$
 - se $P_i = P_s$ la soluzione è satura;
 - se $P_i < P_s$ non si ha precipitazione; il precipitato eventualmente presente si ridiscioglie finché non si raggiunge $P_i = P_s$.
- Nel caso delle sostanze molto solubili la precipitazione è difficile da raggiungere, specialmente se uno degli ioni è presente in concentrazione molto piccola.

Precipitazione

Effetto dello ione a comune

- La precipitazione del cloruro di argento può servire sia per separare dalla soluzione gli ioni Ag^+ , sia per separare gli ioni Cl^- .
- Nel primo caso si aggiunge alla soluzione un qualsiasi composto che dia origine a ioni Cl^- , per esempio, NaCl , HCl , ecc.
- Nel secondo caso, si aggiunge un sale di argento, per esempio AgNO_3 .
- Nelle reazioni di precipitazione, per far sì che quest'ultima sia completa, si aggiunge sempre un piccolo eccesso del reattivo precipitante (solitamente 10-20%).

Precipitazione

Effetto dello ione a comune

- Nel caso degli ioni Cl^- , se si aggiunge nitrato di argento nella quantità esattamente equivalente agli ioni Cl^- presenti, rimarranno in soluzione ioni Ag^+ in quantità tali da raggiungere con gli ioni Cl^- presenti il prodotto di solubilità di AgCl .
- Se si aggiunge ancora nitrato di argento, la concentrazione degli ioni Ag^+ aumenta, e affinché l'equilibrio permanga, dovrà necessariamente diminuire la concentrazione di Cl^- , cioè dovrà precipitare altro cloruro d'argento.

Precipitazione

Effetto dello ione a comune

- Nel caso si volessero precipitare gli ioni Ag^+ , si aggiunge un eccesso di acido cloridrico.
- Del resto, anche dalla formula del prodotto di solubilità, $P_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$, si vede che, dovendo essere $P_s = \text{costante}$, se aumenta $[\text{Ag}^+]$ deve diminuire $[\text{Cl}^-]$, e viceversa, se aumenta $[\text{Cl}^-]$ deve diminuire $[\text{Ag}^+]$.
- Nelle reazioni di precipitazione, tuttavia, deve essere evitato un grande eccesso di reattivo precipitante in quanto può portare all'effetto opposto.

Precipitazione

Effetto dello ione a comune

- Si possono, infatti, verificare la ridissoluzione del precipitato a seguito della formazione di complessi o aumento della forza ionica.
- In generale si può affermare che un composto poco solubile in acqua pura, è ancora meno solubile in una soluzione contenente uno ione in comune con quelli del composto stesso.

Precipitazione

Coefficiente di attività e forza ionica

- A stretto rigore, l'espressione della legge degli equilibri e tutte le relazioni che ne derivano (quindi anche la relazione del prodotto di solubilità) sono valide solo per soluzioni abbastanza diluite, dove le particelle disciolte hanno un sufficiente grado di libertà.
- Se la soluzione è concentrata, gli ioni di carica opposta tendono ad attrarsi reciprocamente, sicchè la loro attitudine a partecipare alle reazioni chimiche risulta diminuita.

Precipitazione

Coefficiente di attività e forza ionica

- In altri termini, quella che possiamo chiamare la concentrazione attiva degli ioni (cioè la concentrazione degli ioni liberi o attivi) risulta diminuita rispetto a quella che si avrebbe in una soluzione diluita.
- La concentrazione attiva, o attività, di ogni specie ionica è perciò minore della concentrazione reale della specie stessa.
- In sostanza, se si conosce la concentrazione C , occorre determinare un fattore, detto coefficiente di attività, per cui si deve moltiplicare la concentrazione per ottenere l'attività:

Precipitazione

Coefficiente di attività e forza ionica

$$C \cdot f = A$$

- In altri termini, i coefficienti di attività sono fattori correttivi che moltiplicati per la concentrazione reale danno la concentrazione attiva e rendono esattamente valida la legge degli equilibri.
- Tali coefficienti sono prossimi all'unità (e si possono quindi trascurare) solo in soluzioni molto diluite.
- Il coefficiente di attività di uno ione dipende dagli ioni presenti nella soluzione, e più esattamente, dalla concentrazione e dalla carica di tutti gli ioni presenti.

Precipitazione

Coefficiente di attività e forza ionica

- Si definisce forza ionica la grandezza fisica definita dall'espressione seguente:

$$F_i = \frac{1}{2} \sum C_n z_n^2 = \frac{1}{2} (C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + \dots + C_n z_n^2)$$

dove C è la concentrazione degli ioni, z è la loro carica.

- Ad esempio, per una soluzione avente la seguente composizione: NaCl 0,1 M, CaCl₂ 0,2 M, la forza ionica è:

$$F_i = \frac{1}{2} (0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2 + 0,2 \cdot 2^2 + 2 \cdot 0,2 \cdot 1^2) = 0,7$$

Precipitazione

Coefficiente di attività e forza ionica

- Per quanto detto, il coefficiente di attività degli ioni dipende dalla forza ionica della soluzione.
- I valori dei coefficienti di attività si possono determinare sperimentalmente in vari modi.
- Tuttavia, per soluzioni abbastanza diluite, di cui si conosca la concentrazione di tutte le specie ioniche, il coefficiente di attività di uno ione si può calcolare approssimativamente con una formula semiempirica:

$$\log f = -0,5z^2\sqrt{F_i}$$

Precipitazione

Coefficiente di attività e forza ionica

- Tale formula è valida solo per valori non molto elevati della forza ionica, cioè per $F_i \leq 1 \cdot 10^{-2}$.
- Per valori più elevati si deve tener conto del raggio degli ioni e di un termine correttivo che spesso è difficile da determinare.
- In ogni caso, bisogna sempre tener presente che per $F_i \rightarrow 0$, si ha che $f \rightarrow 1$.
- Per molecole prive di carica che non interagiscono in maniera apprezzabile tra loro, le attività sono generalmente uguali alle concentrazioni, cioè risulta che $f = 1$.

Precipitazione

Coefficiente di attività e forza ionica

Forza ionica (F_i)	Coefficienti di attività (f) (valori medi approssimati)			
	ioni monovalenti	ioni bivalenti	ioni trivalenti	ioni tetravalenti
0,001	0,95	0,85	0,75	0,55
0,005	0,92	0,72	0,52	0,32
0,01	0,90	0,60	0,40	0,20
0,05	0,85	0,45	0,15	0,05
0,1	0,80	0,35	0,10	0,01

Precipitazione

Influenza della forza ionica sulla solubilità

- Un'elevata concentrazione di ioni in una soluzione, determinando una grande forza ionica, può influire sensibilmente sulla solubilità dei composti.
- Infatti se si sostituiscono le concentrazioni con le attività, l'espressione corretta del prodotto di solubilità per un composto AB diventa:

$$P_{sAB} = [A^+] \cdot f_A \cdot [B^-] \cdot f_B$$

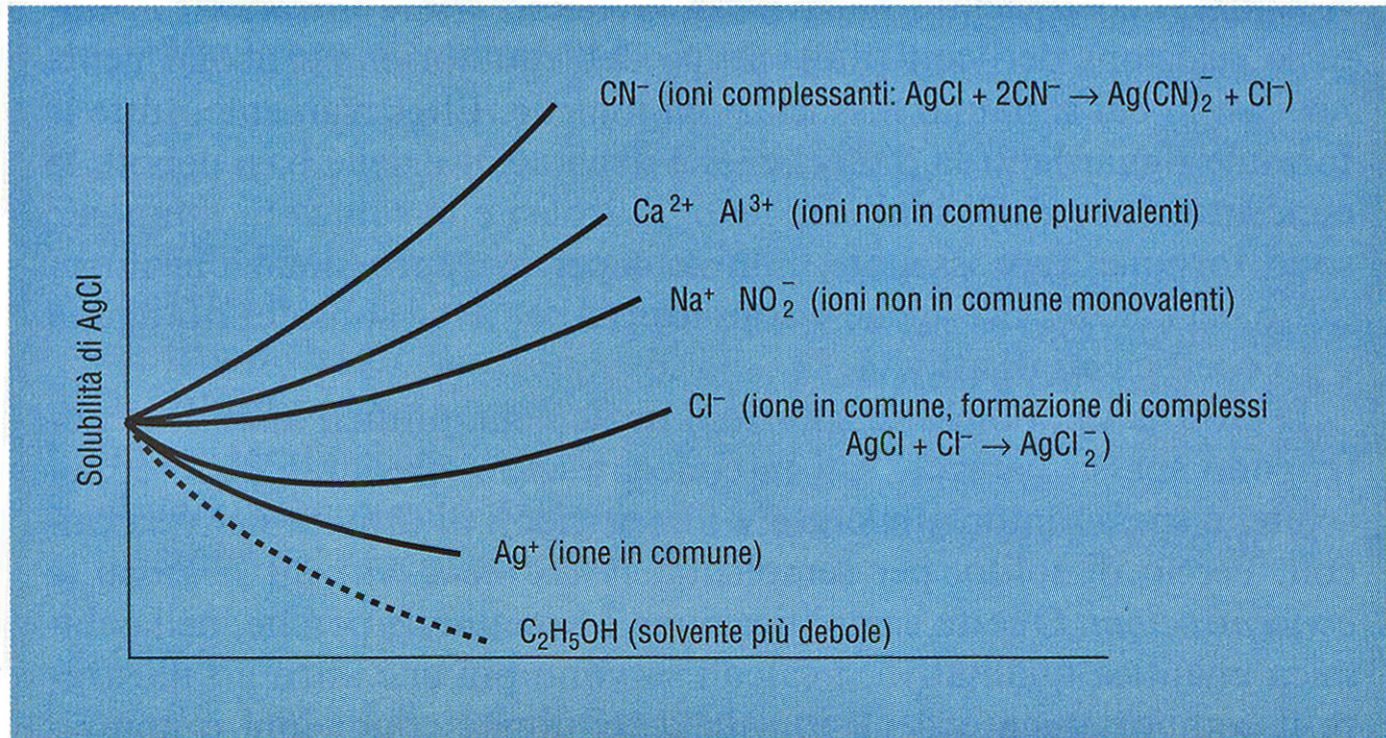
Precipitazione

Influenza della forza ionica sulla solubilità

- Poiché in soluzione concentrata i coefficienti di attività diminuiscono, si deduce che, dovendo il prodotto di solubilità rimanere costante, debbono aumentare le concentrazioni A^+ e B^- .
- In altri termini, aumentando la forza ionica della soluzione, aumenta la solubilità del composto AB.

Precipitazione

Influenza della forza ionica sulla solubilità



Solubilità del cloruro d'argento in presenza di sostanze varie

Precipitazione

Influenza della forza ionica sulla solubilità

- A rigore, i coefficienti di attività dovrebbero essere introdotti in tutte le relazioni derivanti dalla legge dell'equilibrio, particolarmente nei casi in cui si hanno dissociazioni ioniche.
- Effettivamente, tutte le formule riguardanti la dissociazione degli acidi e delle basi deboli, la concentrazione degli ioni idrogeno, l'idrolisi e le soluzioni tampone, sono formule approssimate, non solo per approssimazioni introdotte nei calcoli, ma anche e soprattutto per aver considerato uguali a 1 i coefficienti di attività.

Precipitazione

Influenza della forza ionica sulla solubilità

- Pertanto, di solito per semplicità invece delle attività si usano le concentrazioni.
- Questa semplificazione è accettabile perché, nella chimica analitica qualitativa, i calcoli servono più che altro ad illustrare il comportamento degli ioni in determinate condizioni e non richiedono una accuratezza particolarmente rigorosa.
- Del resto, tali calcoli semplificati danno in generale risultati abbastanza concordanti con i risultati sperimentali.

Precipitazione

Influenza della forza ionica sulla solubilità

- L'esanitrocobaltato di sodio $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ reagisce con le soluzioni contenenti ioni K^+ formando un precipitato giallo, costituito da un sale complesso poco solubile, secondo l'equazione schematica:

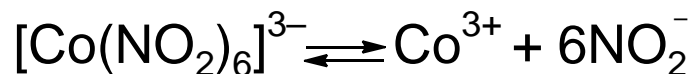


- L'aggiunta di un eccesso di reattivo, spostando l'equilibrio verso destra, rende la reazione più completa.
- Il valore del pH non dovrebbe influire su tale reazione, perché lo ione $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ corrisponde ad un acido complesso forte.

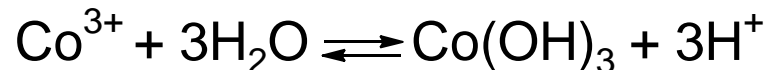
Precipitazione

Influenza della forza ionica sulla solubilità

- Tuttavia, si ha l'equilibrio:



per cui gli ioni Co^{3+} , in ambiente anche solo debolmente alcalino, danno luogo all'idrossido $\text{Co}(\text{OH})_3$ insolubile:



- D'altra parte, in ambiente acido il complesso si decompone formando HNO_2 , ecc.
- Dunque, la reazione deve essere eseguita in ambiente tamponato, solitamente a $\text{pH} = 5$ ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$).

Precipitazione

Influenza della forza ionica sulla solubilità

- In ogni caso, bisogna evitare un eccesso di tampone, perché questo comporta in generale un aumento della forza ionica e può ostacolare o ritardare la formazione del precipitato.

Precipitazione

Formazione dei precipitati

- La precipitazione di un composto in una soluzione comincia con la formazione dei germi cristallini, cioè di aggregati ionici primari, invisibili, sui quali lentamente si depositano altri ioni, in modo da formare piccolissimi cristalli.
- Questi ultimi in un primo tempo restano dispersi nelle acque madri, poi diventano sempre più grandi ed infine si separano dalla soluzione, cioè precipitano.

Precipitazione

Formazione dei precipitati

- Spesso si possono verificare fenomeni di sovrasaturazione, cioè si formano soluzioni più concentrate di quanto corrisponda alla saturazione.
- In tali casi, benché il prodotto di solubilità sia stato superato, la precipitazione non avviene immediatamente, ma richiede opportuni accorgimenti.
- Ad esempio, lo sfregamento delle pareti interne della provetta con una bacchetta a spigolo vivo fornisce la precipitazione dei sali alcalini e alcalino-terrosi, dell'idrossido di alluminio, ecc.

Precipitazione

Formazione dei precipitati

- Ciò accade in quanto lo sfregamento con la parte interna della provetta crea vibrazioni e spigolosità che costituiscono i punti di partenza per la formazione dei germi cristallini.
- Sulla solubilità delle sostanze e sulla sovrasaturazione influisce lo stato di suddivisione della sostanza, in quanto i cristalli più piccoli si sciolgono più facilmente di quelli grandi, essendo dotati di maggiore energia superficiale.
- La diversa solubilità dei cristalli a seconda della loro grandezza deriva dalla tendenza dei solidi ad assumere la minima superficie.

Precipitazione

Formazione dei precipitati

- Tale tendenza viene soddisfatta con l'ingrossamento dei cristalli più grandi a scapito di quelli più piccoli.
- Questo fenomeno è tanto più accentuato quanto maggiore è la solubilità del precipitato.
- Si supponga di avere una soluzione di Na_2SO_4 e di aggiungervi lentamente una soluzione diluita di BaCl_2 .
- In tale caso, già alla prima aggiunta di BaCl_2 si raggiunge il prodotto di solubilità di BaSO_4 , anche se quest'ultimo non precipita in quanto si ha sovrasaturazione.

Precipitazione

Formazione dei precipitati

- Per successiva graduale aggiunta di BaCl_2 , si arriva ad un punto in cui si formano molti piccoli germi cristallini.
- Da questo momento, BaSO_4 ancora presente nella soluzione e quello che si forma man mano che si aggiunge lentamente BaCl_2 precipita ingrossando questi germi, dimodoché si ottiene un precipitato in cristalli ben formati e facilmente filtrabili.
- Se, però, la velocità dell'aggiunta è maggiore della velocità con cui BaSO_4 passa dalla soluzione sovrasatura sui germi, si formano continuamente altri germi di cristallizzazione.

Precipitazione

Formazione dei precipitati

- Ciò porta alla formazione di un precipitato fioccoso e apparentemente amorfo, costituito da cristalli molto piccoli, difficilmente separabile per filtrazione.
- Analogo risultato si ha se le soluzioni reagenti sono molto concentrate.
- In questo, come in altri casi, si possono ingrossare i cristalli piccoli lasciando il precipitato a riposo, nelle acque madri a moderato calore (digestione).

Precipitazione

Formazione dei precipitati

- I cristalli più piccoli, essendo più solubili, si ridisciolgono per ridepositarsi su quelli più grandi; cioè, come si suol dire, i cristalli più piccoli distillano su quelli più grandi.

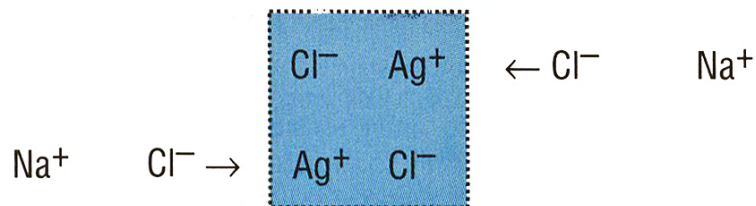
Precipitazione

Precipitati colloidali

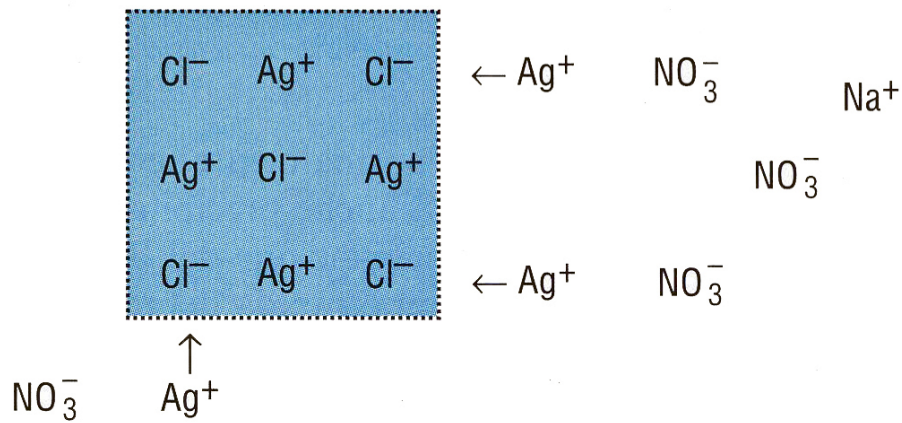
- Si supponga di avere una soluzione di cloruro sodico e di aggiungervi lentamente una soluzione di nitrato di argento.
- I primi germi di AgCl che si formano per unione degli ioni Ag^+ e Cl^- , trovandosi in eccesso di ioni Na^+ e Cl^- , attraggono gli ioni Cl^- , cioè gli ioni adatti all'accrescimento dei germi stessi.
- In questo modo, ogni germe assume una carica elettrica totale negativa:

Precipitazione

Precipitati colloidali



- Ultimata la precipitazione con l'aggiunta di un eccesso di AgNO_3 , tutti i granuli di AgCl formatisi attraggono gli ioni Ag^+ e restano carichi positivamente:



Precipitazione

Precipitati colloidali

- In entrambi i casi, i granuli, avendo una carica del medesimo segno, si respingono tra loro.
- Se la repulsione prevale sulla tendenza che hanno i solidi ad assumere una forma geometrica regolare con la minima superficie, non si formano grossi cristalli, bensì piccolissime particelle irregolari (micelle).
- Queste restano sospese e disperse nelle acque madri, formando una sospensione colloidale, che viene chiamata sol o soluzione colloidale.

Precipitazione

Precipitati colloidali

- Per aggiunta di elettroliti o per riscaldamento, le particelle sospese perdono la loro carica elettrica, e flocculano o si raggrupmano.
- Più esattamente, se la sostanza colloidale è idrofila, cioè ha tendenza a trattenere molecole di acqua, si forma un precipitato di aspetto fioccoso, detto gel.
- Se la sostanza colloidale è idrofoba, cioè se non ha tendenza a trattenere molecole di acqua, si forma un precipitato di aspetto caseoso.

Precipitazione

Precipitati colloidali

- Esempi di precipitati di aspetto fioccoso sono $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$.
- Esempi di precipitati caseosi sono gli alogenuri di argento (AgCl , ecc.) e molti solfuri (As_2S_3 , Sb_2S_3).
- Come accennato, il precipitato si forma dal colloide per aggiunta di elettroliti o per riscaldamento.
- L'aggiunta di elettroliti fa variare lo spessore e la densità di carica dello strato elettrico che circonda le singole micelle, per cui si ha una diminuzione del potenziale dello strato elettrico.

Precipitazione

Precipitati colloidali

- Quando il potenziale raggiunge valori troppo bassi (es., $< 0,01$ V), la repulsione tra le singole particelle è ridotta ad un grado tale che quelle che collidono con una certa velocità possono congiungersi stabilmente.
- Si ha, quindi, un ingrossamento delle particelle fino a dimensioni tali da permettere la loro precipitazione.
- Il riscaldamento a sua volta fa aumentare la velocità di collisione; inoltre, nel caso dei colloidi idrofili, esso fa diminuire il grado di idratazione delle micelle.

Precipitazione

Precipitati colloidali

- Infatti, i colloidi idrofili si possono far flocculare, oltre che per riscaldamento, anche con altri mezzi disidratanti, es. aggiunta di alcool, di acidi concentrati o di una soluzione salina concentrata.

Dimensioni delle particelle

Sistema	Diametro medio delle particelle (1 μ = 10^{-3} mm)
Sospensione	$\geq 1 \mu$
Soluzione colloidale	1 m μ – 100 m μ
Soluzione	$< 1 \mu$

Precipitazione

Coprecipitazione e postprecipitazione

- I precipitati difficilmente si separano puri: generalmente essi sono inquinati dalle sostanze presenti in soluzione, per fenomeni di coprecipitazione e postprecipitazione.
- La coprecipitazione può essere di 2 specie:
 - la prima consiste in un adsorbimento di ioni estranei alla superficie del precipitato;
 - la seconda consiste in una occlusione di ioni estranei durante il processo di ingrossamento delle particelle primarie del precipitato.

Precipitazione

Coprecipitazione e postprecipitazione

- L'adsorbimento è proporzionale all'estensione superficiale e, pertanto, i precipitati molto fini, microcristallini o amorfi, risultano molto più inquinati di quelli nettamente cristallini.
- L'occlusione dipende dal modo e dalla velocità con cui i primi cristallini del precipitato si accrescono in seno alla soluzione.
- Se l'accrescimento avviene lentamente, gli ioni estranei ne restano facilmente esclusi.
- Se, invece, l'aggregato cristallino ingrossa rapidamente, l'inclusione delle impurezze è molto facile.

Precipitazione

Coprecipitazione e postprecipitazione

- Di notevole importanza agli effetti dell'occlusione è l'isomorfismo, che dipende da valori non molto diversi dei raggi ionici.
- Nel caso dei precipitati colloidali, considerate le dimensioni piccolissime degli aggregati primari, è difficile distinguere fra adsorbimento e occlusione, e si parla solo di adsorbimento.
- L'altra causa di inquinamento dei precipitati è la postprecipitazione, cioè la precipitazione, sulla superficie del primo precipitato, di un altro composto, generalmente poco solubile e avente uno ione a comune col primo precipitato.

Precipitazione

Adsorbimento

- La materia nello stato di finissima suddivisione ha un'estensione superficiale enorme.
- Poiché gli atomi tendono a legarsi in ogni direzione dello spazio e poiché sulla superficie tale tendenza non è completamente soddisfatta, gli atomi che si trovano sulla superficie tendono a colmare tale insaturazione.
- I colloidi, che hanno un'elevata superficie, mostrano, pertanto, una particolare tendenza ad attrarre molecole o ioni mediante l'adsorbimento.

Precipitazione

Adsorbimento

- L'adsorbimento consiste in un'elevata concentrazione di ioni o molecole sulla superficie di un solido.
- I fenomeni di adsorbimento trovano nell'analisi interessanti applicazioni, come ad esempio nella ricerca del magnesio con iodo.
- L'idrossido di magnesio, se precipita in presenza di iodio, non è bianco, ma è di colore bruno, perché adsorbe una certa quantità di iodio.

Precipitazione

Adsorbimento

- Nell'analisi chimica si adoperano come reattivi anche vari composti organici, che reagiscono in vario modo.
- Fra questi vi sono:
 - EDTA (acido etilendiamminotetraacetico), che forma complessi solubili con molti cationi e perciò viene usato come mascherante;
 - dimetilgliossima, che viene usata per il riconoscimento del nichel, col quale forma un caratteristico precipitato rosso;
 - alizarina, che viene usata per la ricerca dell'alluminio, con il quale forma complessi, noti generalmente come lacche.

Precipitazione

Invecchiamento dei precipitati

- In genere i precipitati, specie quando permangono nelle acque madri (o quando vengono riscaldati in esse), subiscono delle trasformazioni strutturali più o meno profonde.
- Tali trasformazioni (es., adsorbimenti, desorbimenti, variazione del contenuto di acqua, ecc.) si manifestano con una diminuzione notevole della solubilità e sono complessivamente noti con il termine di invecchiamento.

Precipitazione

Invecchiamento dei precipitati

- Un importante esempio di invecchiamento si ha negli idrossidi, i quali per riscaldamento desorbono gradualmente l'acqua di costituzione.
- Gli idrossidi dei cationi pesanti si disidratano facilmente fino a dare l'ossido.
- Ad esempio, quando si tratta una soluzione di AgNO_3 con NaOH precipita l'idrossido AgOH , giallo, che rapidamente disidrata fornendo l'ossido Ag_2O , scuro.
- Lo stesso accade per $\text{Hg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{HgO}$ e $2\text{CuOH} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$.

Precipitazione

Invecchiamento dei precipitati

- Un altro esempio particolarmente importante si ha nell'invecchiamento del solfuro di cobalto.
- Un tempo si riteneva che la precipitazione desse luogo a una forma alfa relativamente più solubile e che questa si trasformasse subito in una forma allotropica beta meno solubile.
- Più probabilmente l'invecchiamento del solfuro di cobalto consiste in un'ossidazione di CoS a Co(OH)S .
- Analoghe considerazioni possono essere fatte per il solfuro di nichel.

Precipitazione

Invecchiamento dei precipitati

- Per altri solfuri l'invecchiamento consiste semplicemente in un addensamento dei granuli, i quali, assumendo una struttura più compatta, divengono meno solubili.
- Le sostanze minerali, che, normalmente sono cristallizzate in grosse unità, hanno una velocità di dissoluzione generalmente molto minore di quella dei corrispondenti composti ottenuti per precipitazione.

Precipitazione

Precipitazione frazionata

- Se 2 anioni formano sali poco solubili con un medesimo catione, oppure se 2 cationi formano sali poco solubili con un medesimo anione, il composto meno solubile è il primo a precipitare quando la soluzione che li contiene entrambi viene trattata con il reattivo precipitante.
- E' un problema molto importante nella chimica analitica qualitativa conoscere le condizioni necessarie per precipitare frazionatamente i 2 sali e per ottenere una *separazione quantitativa*, cioè praticamente completa.

Precipitazione

Precipitazione frazionata

- Si consideri una soluzione contenente una miscela di cloruri e di ioduri, alla quale si aggiunga poco a poco una soluzione di nitrato di argento.
- Il primo sale che precipita è lo ioduro d'argento, molto meno solubile del cloruro.
- Quest'ultimo inizierà a precipitare quando la maggior parte dello ioduro sarà precipitato.
- A questo punto, nella soluzione gli ioni Ag^+ sono in equilibrio con entrambi i sali, quindi debbono essere soddisfatte le relazioni:

Precipitazione

Precipitazione frazionata

$$[\text{Ag}^+][\text{I}^-] = \text{PsAgI} = 1 \cdot 10^{-16}$$

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = \text{PsAgCl} = 1 \cdot 10^{-10}$$

Da queste si ricava:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{\text{PsAgI}}{[\text{I}^-]} = \frac{\text{PsAgCl}}{[\text{Cl}^-]}$$

ossia:

$$\frac{[\text{I}^-]}{[\text{Cl}^-]} = \frac{\text{PsAgI}}{\text{PsAgCl}} = \frac{1 \cdot 10^{-16}}{1 \cdot 10^{-10}} = 1 \cdot 10^{-6}$$

Precipitazione

Precipitazione frazionata

- Ciò significa che il cloruro d'argento comincia a precipitare solamente quando la concentrazione dello ione ioduro nella soluzione è diventata la milionesima parte di quella dello ione cloruro.
- Così, ad esempio, se la soluzione ha una concentrazione iniziale $1 \cdot 10^{-2} M$ di ioduro e $1 \cdot 10^{-2} M$ di cloruro, la precipitazione del cloruro d'argento comincerà solo quando la concentrazione dello ioduro sarà diventata:

$$[I^-] = (1 \cdot 10^{-6}) \cdot [Cl^-] = (1 \cdot 10^{-6}) \cdot (1 \cdot 10^{-2}) = 1 \cdot 10^{-8}$$

Precipitazione

Precipitazione frazionata

cioè il cloruro d'argento precipiterà quando in soluzione non sarà rimasta che una frazione trascurabile dello ioduro inizialmente presente.

- Nel caso di una soluzione contenente una miscela di bromuro e ioduro, si ha:

$$\frac{[I^-]}{[Br^-]} = \frac{PsAgI}{PsAgBr} = \frac{1 \cdot 10^{-16}}{1 \cdot 10^{-13}} = 1 \cdot 10^{-3}$$

Precipitazione

Precipitazione frazionata

quindi la precipitazione del bromuro avverrà quando la concentrazione degli ioni Γ^- in soluzione è diventata la millesima parte di quella degli ioni Br^- .

- In questo caso, tuttavia, la separazione per precipitazione frazionata non è così netta come nel caso della miscela di cloruro e ioduro.
- Ciò dipende dalla molto minor differenza tra i rispettivi prodotti di solubilità.

Precipitazione

Precipitazione frazionata

- Nel caso di una soluzione contenente una miscela di cloruro e bromuro valgono considerazioni del tutto analoghe alle precedenti.
- In pratica, quando è possibile cogliere il punto di separazione, cioè il punto in cui la precipitazione del primo ione può considerarsi completa senza che sia cominciata la separazione del secondo ione, si può sospendere a questo punto l'aggiunta del reattivo precipitante.

Precipitazione

Precipitazione frazionata

- Si procede, quindi, alla filtrazione del precipitato e si precipita l'altro ione insieme alla trascurabile frazione rimasta del primo ione.
- Quando, invece, non è facile cogliere il punto di separazione, la precipitazione frazionata si esegue aggiungendo il reattivo a piccole porzioni successive e filtrando ogni porzione precipitata.

Precipitazione

Separazione e lavaggio dei precipitati

- Un precipitato può essere separato dalle acque madri in 2 modi:
 - per filtrazione;
 - per centrifugazione.
- La filtrazione si esegue mediante filtri di carta speciale, porosa, a forma di disco; il disco di carta viene piegato a forma di cono e adattato in un imbuto come precedentemente descritto.
- Nell'analisi semimicro e soprattutto nella microanalisi, la filtrazione è spesso sostituita dalla centrifugazione, che si esegue con appositi apparecchi, detti centrifughe.

Precipitazione

Separazione e lavaggio dei precipitati

- La centrifugazione ha il vantaggio di essere più rapida e permette di separare quantità anche molto piccoli di precipitati.
- Come precedentemente osservato, difficilmente i precipitati si separano puri.
- In generale, al termine della filtrazione o della centrifugazione, per eliminare le sostanze estranee che inquinano il precipitato, è necessario lavare il precipitato stesso con acqua o con altro liquido opportuno.

Precipitazione

Separazione e lavaggio dei precipitati

- Per lavare un precipitato sul filtro, si spruzza il liquido di lavaggio sul precipitato.
- Per lavare un precipitato in provetta da centrifuga si agita il precipitato con il liquido di lavaggio e si centrifuga nuovamente.
- L'eliminazione delle impurezze deve essere il più possibile completa, cioè spinta fino a quando le impurezze residue non possano più influire sulle operazioni successive.
- Generalmente i precipitati cristallini richiedono meno liquido di lavaggio rispetto ai precipitati amorfi.

Precipitazione

Separazione e lavaggio dei precipitati

- Supponiamo di lavare un precipitato versando nel filtro di carta 10 ml di acqua ogni volta.
- Immaginiamo che ogni volta filtrino 9 ml di liquido mentre 1 ml ne rimane assorbito negli interstizi del precipitato e nei pori della carta.
- Se la quantità di impurezze eliminabili per lavaggio è 10 mg, si ha:

Precipitazione

Separazione e lavaggio dei precipitati

	Quantità eliminata	Quantità rimanente
dopo il 1° lavaggio	9 mg	1 mg
dopo il 2° lavaggio	0,9	0,1
dopo il 3° lavaggio	0,09	0,01
dopo il 4° lavaggio	0,009	0,001

- Come si vede, la quantità di impurezze diventa rapidamente trascurabile.
- Se, però, si riempie il filtro dopo che sia filtrata solo una metà del liquido, si ha una progressione con un rapporto comune di $\frac{1}{2}$ anziché $\frac{1}{10}$ ed il lavaggio diventa molto più lungo.

Precipitazione

Separazione e lavaggio dei precipitati

- Mentre le acque madri vengono eliminate quasi completamente dopo 3 o 4 lavaggi, le impurezze trattenute per adsorbimento richiedono un lavaggio più prolungato.
- Si noti, tuttavia, che, allontanando completamente le acque madri saline, oppure diluendo oltre un certo limite, i precipitati colloidali possono peptizzare (cioè defloccolare, ossia disperdersi in forma colloidale) e quindi finiscono per passare attraverso il filtro.

Precipitazione

Separazione e lavaggio dei precipitati

- Pertanto, i precipitati colloidali si lavano non con acqua pura, bensì con acqua contenente una sufficiente quantità di sostanze saline.
- Inoltre, si deve tener presente che l'eccesso di uno degli ioni di cui è costituito un precipitato fa diminuire la solubilità di questo.
- Ad esempio, i solfuri si lavano con acqua solfidrica, gli idrossidi si lavano con acqua ammoniacale, ecc.

Precipitazione

Separazione e lavaggio dei precipitati

Dimensioni delle particelle

Sistema	Diametro medio delle particelle (1 $\mu = 10^{-3}$ mm)
Sospensione	$\geq 1 \mu$
Soluzione colloidale	1 m μ – 100 m μ
Soluzione	$< 1 \mu$

Porosità dei filtri di carta

Filtri "Schleicher-Schuell"	Diametro medio dei pori (1 $\mu = 10^{-3}$ mm)
Filtri per analisi quantitativa	
N. 589 ¹ (<i>fascia nera</i>)	7 μ
N. 589 ² (<i>fascia bianca</i>)	6
N. 589 ³ (<i>fascia blu</i>)	2
Filtri per analisi qualitativa	3-4

Precipitazione

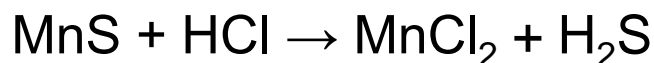
Ridissoluzione dei precipitati

- Quando il prodotto delle concentrazioni diventa minore del prodotto di solubilità, il precipitato si ridiscioglie.
- Il meccanismo di ridissoluzione di un precipitato per effetto dell'aggiunta di un reattivo consiste nella diminuzione della concentrazione di una o di tutte le specie ioniche del precipitato.
- La concentrazione degli ioni può diminuire per 4 principali motivi.

Precipitazione

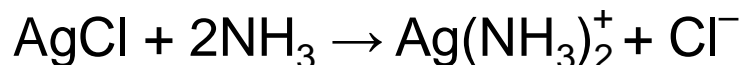
Ridissoluzione dei precipitati

- 1. Formazione di un composto ionico poco dissociato. Esempio: la dissociazione del solfuro di manganese con acido cloridrico; avviene la reazione:



in cui si forma H_2S poco dissociato.

- 2. Formazione di complessi. Esempio: la dissociazione del cloruro di argento in ammoniaca; avviene la reazione:

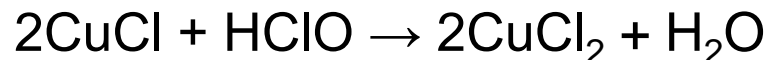


Precipitazione

Ridissoluzione dei precipitati

in cui si forma il complesso solubile $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$.

- 3. Cambiamento dello stato di ossidazione. Esempio: l'ossidazione del cloruro di rame(I) con acido ipocloroso; avviene la reazione:



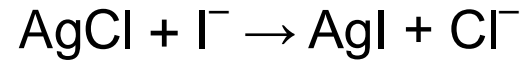
in cui si forma CuCl_2 solubile.

- 4. Trasformazione di un composto poco solubile in un altro ancor meno solubile. Esempio: la precipitazione del cloruro di argento in ioduro di argento mediante una soluzione di KI;

Precipitazione

Ridissoluzione dei precipitati

avviene la reazione:

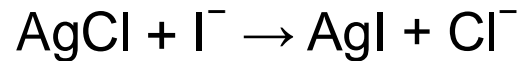


in cui si forma AgI che è ancor meno solubile di AgCl.

Precipitazione

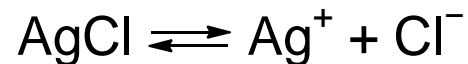
Interconversione di sostanze poco solubili

- La reazione:



è un esempio di conversione di una sostanza poco solubile in un'altra ancora meno solubile.

- Nella sospensione di AgCl si ha l'equilibrio:



- Gli ioni Ag^+ , quando viene aggiunto KI, reagiscono con gli ioni I^- .

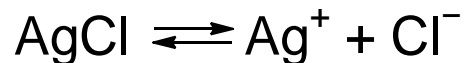
Precipitazione

Interconversione di sostanze poco solubili

- Dal momento che AgI è meno solubile di AgCl, la concentrazione degli ioni Ag^+ è sufficiente a superare il prodotto di solubilità di AgI, che quindi precipita.
- La diminuzione di ioni Ag^+ rende la soluzione insatura rispetto ad AgCl, che, pertanto, passa in soluzione.
- Gli ioni Ag^+ che si formano, reagiscono con altri ioni I^- , e così via.
- L'intero processo può essere schematizzato come segue:

Precipitazione

Interconversione di sostanze poco solubili



- In presenza di una sufficiente quantità di KI, questo processo continua fino alla completa conversione di AgCl in AgI.
- Ciò risulta relativamente facile in quanto AgI è circa un milione di volte meno solubile di AgCl.

Precipitazione

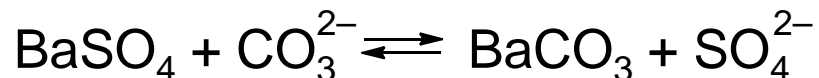
Interconversione di sostanze poco solubili

- Da quanto detto si può capire che, mentre è facile convertire il cloruro d'argento in ioduro d'argento, non è altrettanto facile eseguire la reazione inversa: e in effetti, la conversione di AgI in AgCl, per semplice aggiunta di ioni Cl^- , è praticamente impossibile.
- Tuttavia, la conversione di un composto insolubile in un altro composto avente un prodotto di solubilità più grande, benché non sia facile, è talvolta realizzabile.

Precipitazione

Interconversione di sostanze poco solubili

- Condizione necessaria è che i prodotti di solubilità dei 2 sali non siano molto diversi.
- Così, per esempio, è possibile convertire BaSO_4 in BaCO_3 , in quanto $\text{PsBaSO}_4 = 1 \cdot 10^{-10}$, mentre $\text{PsBaCO}_3 = 1 \cdot 10^{-8}$.
- E', tuttavia, interessante notare che la conversione di BaSO_4 in BaCO_3 non può essere completa.
- Infatti, nell'equazione:



Precipitazione

Interconversione di sostanze poco solubili

appare evidente che, durante la reazione, la concentrazione degli ioni CO_3^{2-} diminuisce, mentre quella degli ioni SO_4^{2-} aumenta.

- Di conseguenza, quando il rapporto di queste concentrazioni risulta uguale a $10^{-8}/10^{-10} = 100$, l'equilibrio si stabilizza e la conversione non prosegue.
- Tuttavia, se si allontana il liquido dal precipitato e si riscalda quest'ultimo con una nuova dose di carbonato sodico, la reazione ricomincia; ripetendo tale operazione 2-3 volte, si può convertire tutto BaSO_4 in BaCO_3 .

Precipitazione

Sensibilità delle reazioni

- Una reazione è tanto più sensibile quanto minore è la concentrazione della sostanza che, entro un certo tempo, può essere rivelata dal rispettivo reagente.
- Il limite di sensibilità è la concentrazione al di sotto della quale la sostanza non può essere più identificata; generalmente viene indicato in milligrammi per litro, cioè in γ/cm^3 , corrispondenti al numero di parti per milione (ppm) che si possono identificare.
- Generalmente il limite di sensibilità dei reattivi è $\sim 1 \gamma/\text{cm}^3$, corrispondente a 10^{-5} moli di sostanza per litro.

Precipitazione

Sensibilità delle reazioni

- Reazioni generalmente molto sensibili sono quelle che danno origine a composti intensamente colorati e solubili.
- Ad esempio, le reazioni in cui si forma lo ione MnO_4^- violetto, o il tiocianato di ferro $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, rosso, hanno una sensibilità di $\sim 0,5 \text{ } \mu\text{g}/\text{cm}^3$.
- Abbastanza sensibili sono anche alcune reazioni di precipitazione usate in chimica analitica, come per esempio la precipitazione del nichel con dimetilgliosima e la precipitazione del magnesio con fosfato alcalino.

Precipitazione

Sensibilità delle reazioni

- I sali di magnesio reagiscono con il fosfato bisodico o biammonico, in presenza di ammoniaca e cloruro ammonico, formando un precipitato bianco cristallino di fosfato doppio di magnesio e ammonio, secondo la reazione:



- Una soluzione contenente 0,001 mg di magnesio per cm³ reagisce dopo pochi minuti; una soluzione contenente 0,01 mg di Mg per cm³ reagisce dopo pochi secondi; una soluzione contenente 0,1 mg di Mg reagisce istantaneamente.

Precipitazione

Sensibilità delle reazioni

- Se la concentrazione del magnesio è superiore a 1 mg/cm^3 il precipitato può formarsi amorfo.
- In tal caso, poiché questa reazione di riconoscimento del magnesio è assolutamente sicura solo quando il precipitato può essere ottenuto nettamente cristallino, si ripete la prova diluendo la soluzione prima di aggiungere il fosfato.
- E' necessario che la soluzione in cui si ricerca il magnesio non contenga assolutamente altri cationi alcalino-terrosi o cationi di metalli pesanti.

Precipitazione

Concentrazione dei reagenti

- In analisi, per poter confrontare la sensibilità delle varie reazioni e per valutare approssimativamente la concentrazione delle sostanze in esame, occorre usare reagenti aventi concentrazioni confrontabili e comunque note.
- In particolare, per le sostanze da analizzare la concentrazione più conveniente è $\sim 1 \cdot 10^{-2}$ mol/l, che corrisponde a ~ 1 mg/cm³.
- In pratica, nel caso di una miscela di vari sali, si sciolgono ~ 100 mg in 10 cm³ di solvente.

Precipitazione

Concentrazione dei reagenti

- Si può calcolare la quantità di un reagente contenuto in una goccia di soluzione, sapendo che 20 gocce equivalgono a ~ 1 cm^3 .
- Ad esempio, una soluzione di AgNO_3 0,1 N, contenente cioè 17 mg di AgNO_3 per cm^3 , contiene circa 1 mg di AgNO_3 per goccia.