

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

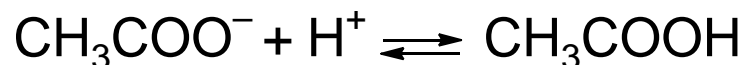
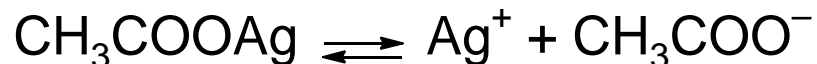
Principi Generali: Sezione 4

*“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 H^+ aggiungendo acido nitrico, il secondo equilibrio si sposta verso destra, sottraendo una parte degli ioni CH_3COO^- .
- 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

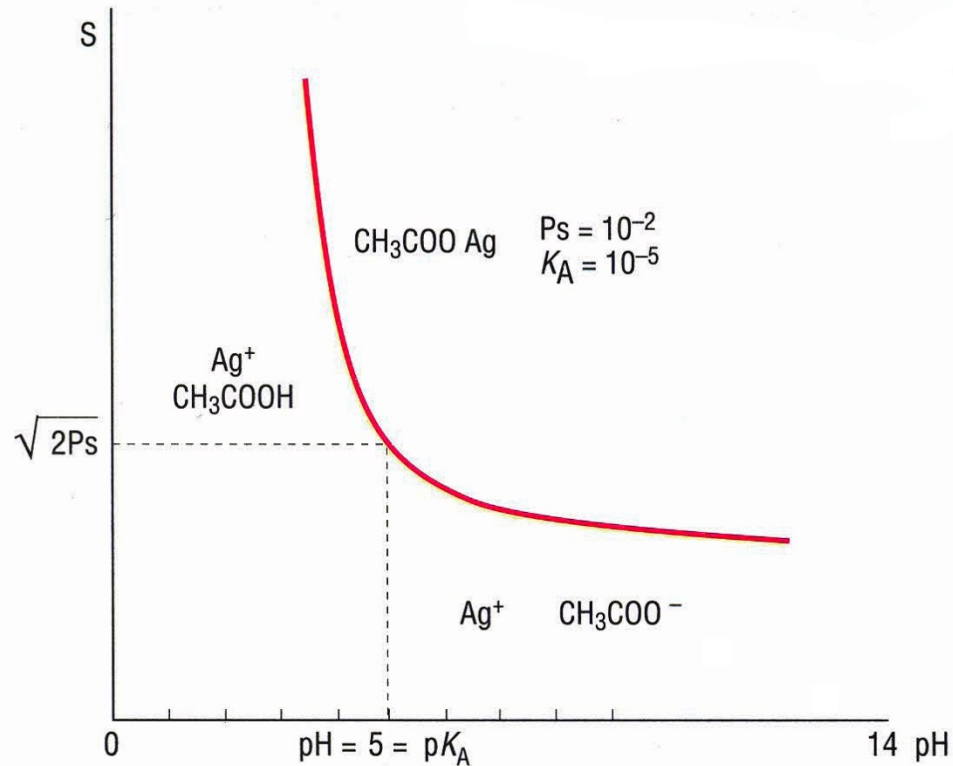
- Dalla formula si vede anche quando $[H^+] = K_A$, si ha:

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

- 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 (H_2CO_3), il secondo da un acido di media forza (H_2CrO_4), il terzo da un acido forte (H_2SO_4).
- Questi 3 sali hanno solubilità in acqua poco diverse tra loro.
- Tuttavia, il carbonato si scioglie facilmente in HCl 2 M, il cromato in HCl 6 M, il solfato non si scioglie in 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 (HgS , As_2S_3 , ecc.), benché derivanti da acidi molto deboli, possono rimanere praticamente indisciolti anche negli acidi molto forti.

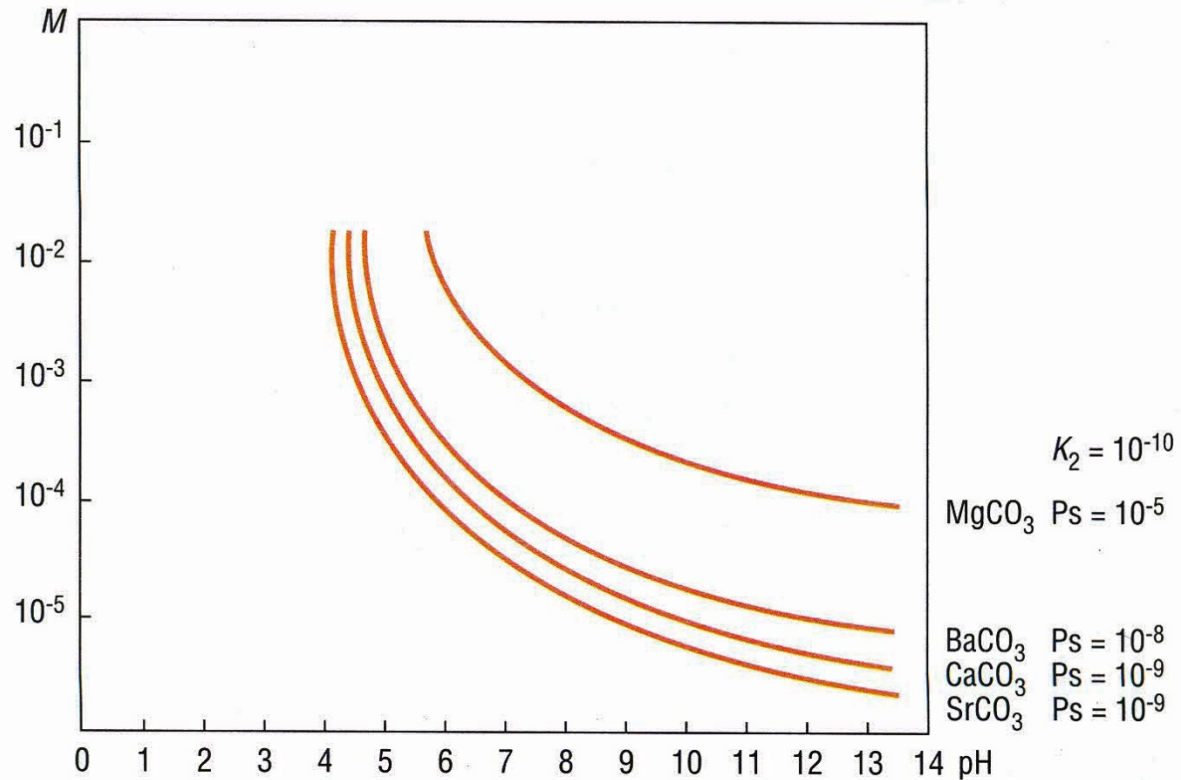
Precipitazione e Acidità

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 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 Ca^{2+} , Sr^{2+} e 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 $\text{pH} \approx 9$ ($\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$).

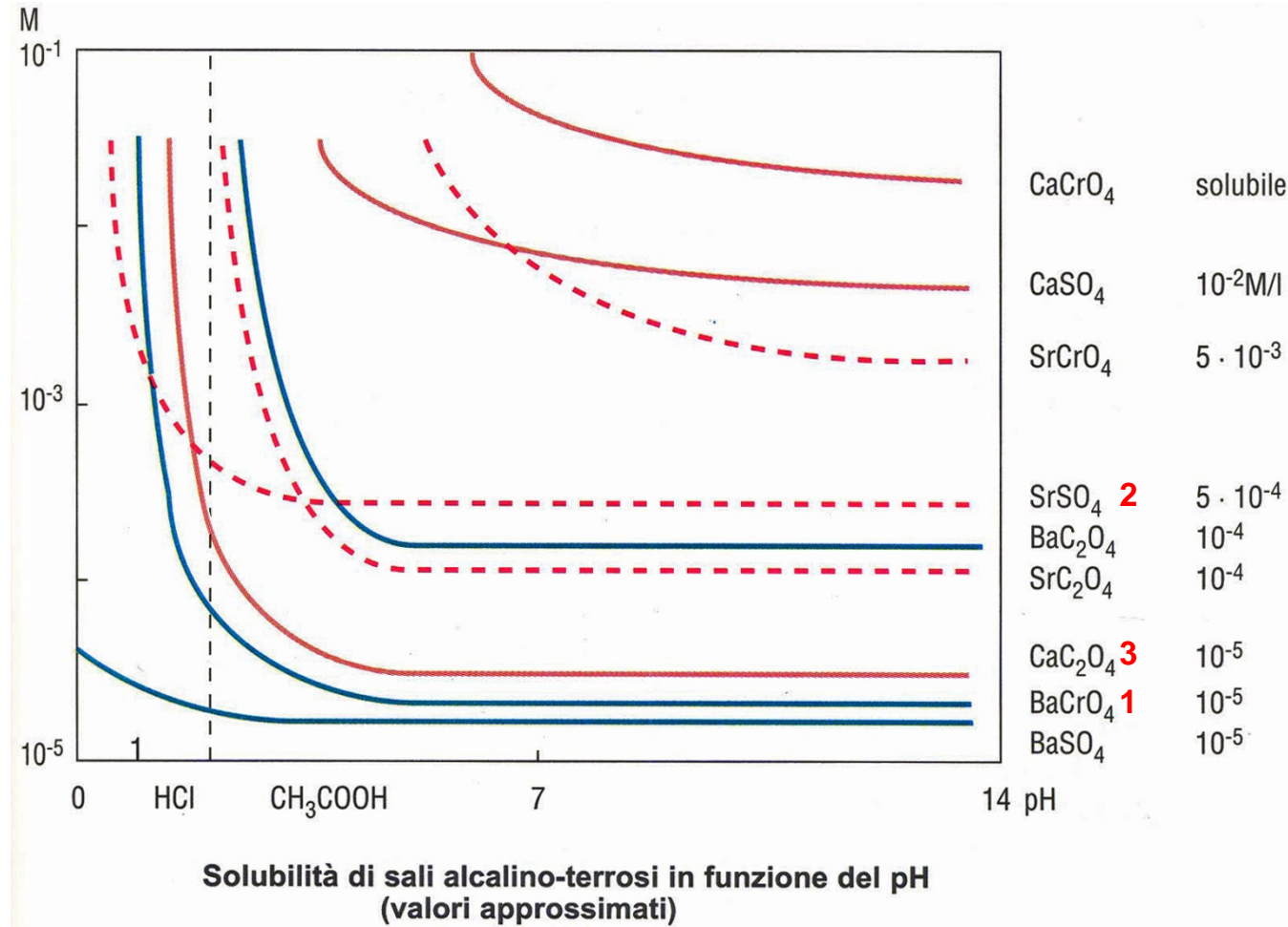
Precipitazione e Acidità

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^{2-} .
- 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 Me^{n+} e 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 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 Sb^{3+} necessaria per precipitare il solfuro Sb_2S_3 è molto minore di quella necessaria per precipitare l'idrossido $\text{Sb}(\text{OH})_3$.

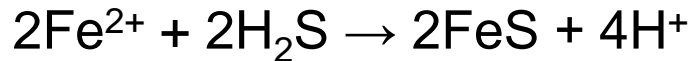
Precipitazione e Acidità

Precipitazione degli elementi come solfuri o idrossidi

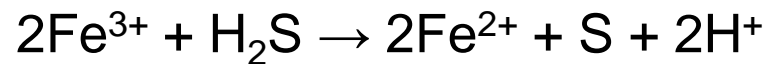
- Per il lantanio, invece, accade il contrario, sicché, in soluzione acquosa, precipita l'idrossido $\text{La}(\text{OH})_3$ e non il solfuro.
- Il manganese(II) precipita sia come idrossido che come solfuro.
- Il ferro(III) rappresenta un caso limite; cioè: quando il rapporto $[\text{S}^{2-}]/[\text{OH}^-]$ è elevato precipita Fe_2S_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 Fe^{3+} a Fe^{2+} :

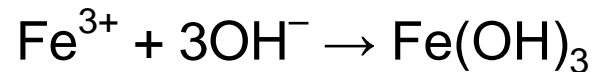


- Si deve, tuttavia, aggiungere che, aumentando lo stato di ossidazione di un determinato elemento (cioè aumentando l'elettronegatività) la precipitazione dell'idrossido è favorita rispetto a quella del solfuro.

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 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

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

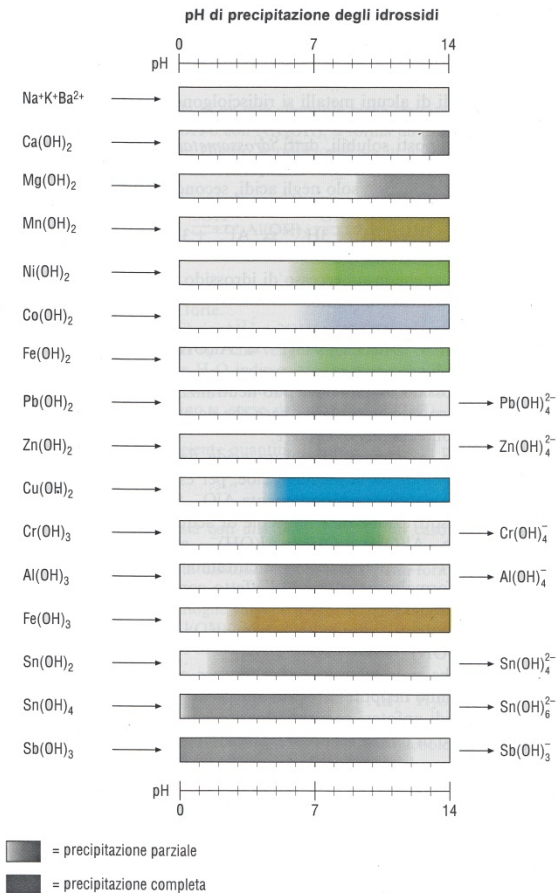
$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{1 \cdot 10^{-30}} = 1 \cdot 10^{-10}$$

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

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

Precipitazione e Acidità

pH di precipitazione degli idrossidi

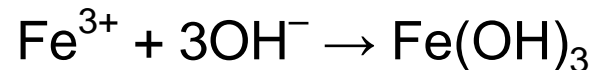


Nota La temperatura, la forza ionica e la concentrazione della soluzione possono modificare i valori indicati. Spesso il precipitato non è un idrossido, bensì un ossido idrato.

Precipitazione e Acidità

Anfoterismo degli idrossidi

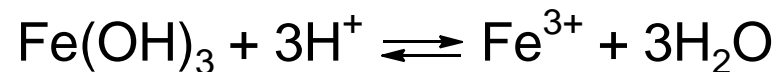
- Gli idrossidi di tutti i metalli, eccetto quelli dei metalli alcalini, di calcio, stronzio, bario e tallio(I), sono poco solubili e vengono precipitati dalle soluzioni dei corrispondenti sali per aggiunta di alcali; ad esempio:



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

Precipitazione e Acidità

Anfoterismo degli idrossidi

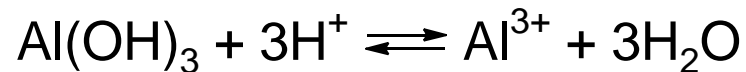


- Infatti, gli ioni H^+ attraggono gli ioni OH^- abbastanza fortemente per formare H_2O indissociata, liberando lo ione Fe^{3+} , che passa in soluzione.
- In questo senso, la dissoluzione di un idrossido in acido si può considerare come la reazione inversa dell'idrolisi.
- Gli idrossidi di alcuni metalli 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 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

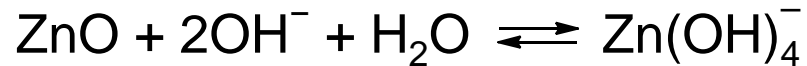
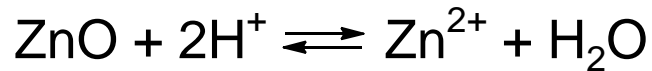
Anfoterismo degli idrossidi

- 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., Na^+ , Ca^{2+} , 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 OH^- , cioè rende debole la base, e contemporaneamente favorisce l'aggiunta di altri ioni OH^- , cioè rende possibile la formazione di idrossimetallati.

Precipitazione e Acidità

Cause dell'anfoterismo: dimensioni atomiche

- Così, ad esempio, lo ione 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 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 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 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 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

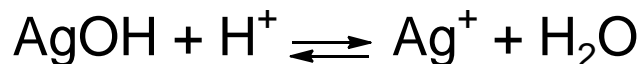
Cause dell'anfoterismo: elettronegatività del metallo

- Nell'idrossido di cesio 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 ClOH , invece, la differenza di elettronegatività è molto piccola ($3,5 - 3 = 0,5$) ed il composto risulta acido.
- Nell'idrossido di argento 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

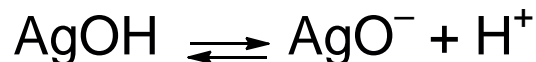
- L'atomo di argento attrae gli elettroni dell'ossigeno abbastanza da non perdere facilmente lo ione OH^- , ma non tanto da liberare facilmente lo ione H^+ .
- Dimodoché, se l'idrossido viene trattato con un acido forte, esso agisce da base, in quanto gli ioni H^+ attraggono gli ioni OH^- abbastanza fortemente per formare H_2O :



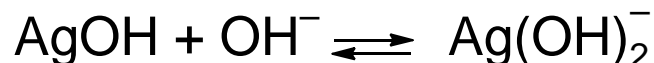
Precipitazione e Acidità

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

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

Precipitazione e Acidità

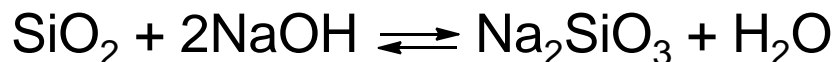
Cause dell'anfoterismo: solubilità dell'idrossido

- 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 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, 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 OH^- negli idrossidi (oppure lo ione 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 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 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 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, VO₂OH, 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.

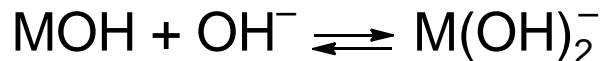
Precipitazione e Acidità

Solubilità degli idrossidi anfoteri in funzione del pH

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

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

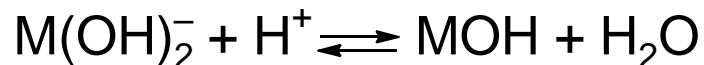
- Questa relazione ci permette di calcolare la concentrazione degli ioni M^+ ai diversi valori del pH in soluzione acida.
- Se l'idrossido è anfotero, in soluzione basica si ha l'equilibrio:



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:

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

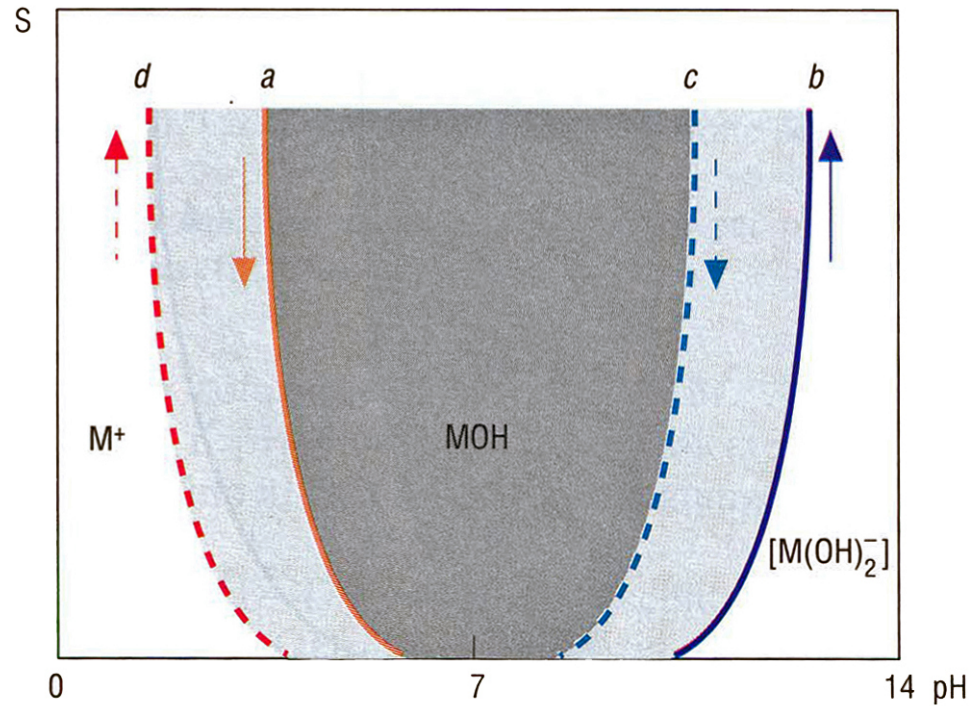
Precipitazione e Acidità

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

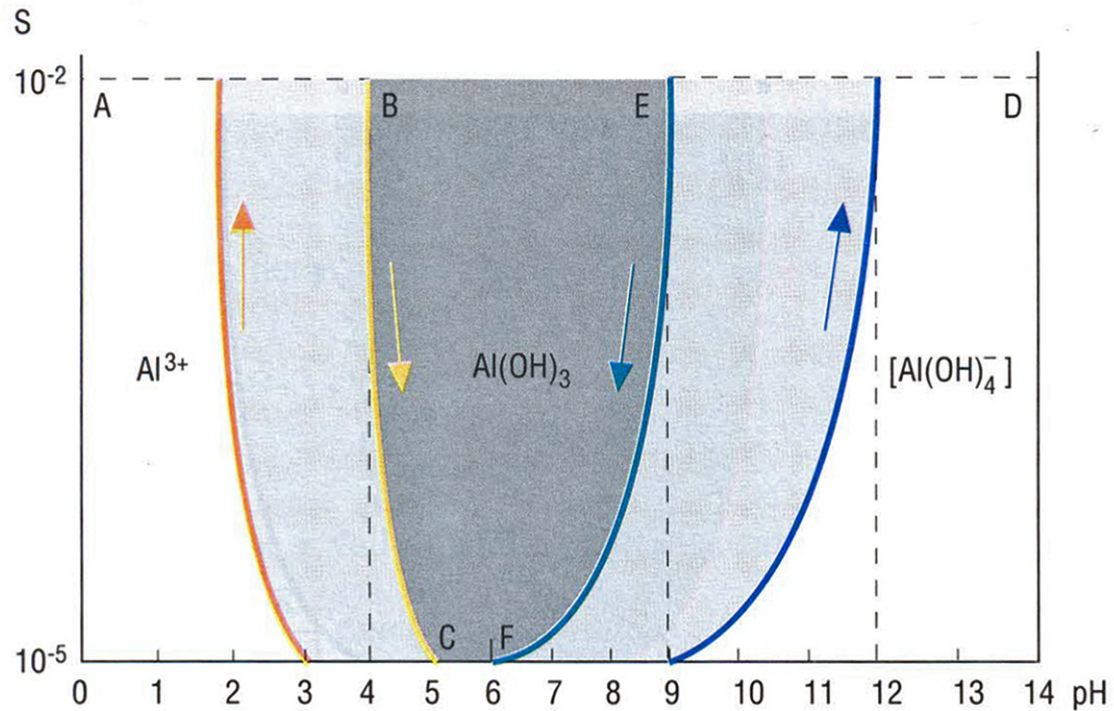
Solubilità degli idrossidi anfoteri in funzione del pH

- 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

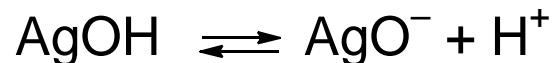
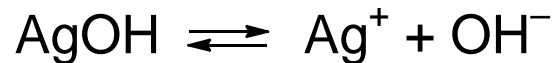
Disidratazione degli idrossidi

- 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 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 Ag^+ e 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

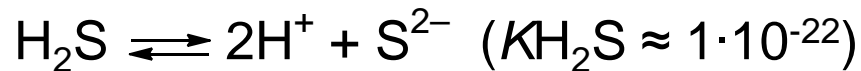
Disidratazione degli idrossidi

- Ad esempio, il bismuto esiste come ione Bi^{3+} a $\text{pH} = 0$; in soluzione meno acida esso forma i composti $\text{Bi}(\text{OH})\text{Cl}_2$, $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{Cl}$, 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 H₂S, a temperatura ambiente, ha una concentrazione ~0,1 M, si può scrivere:

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

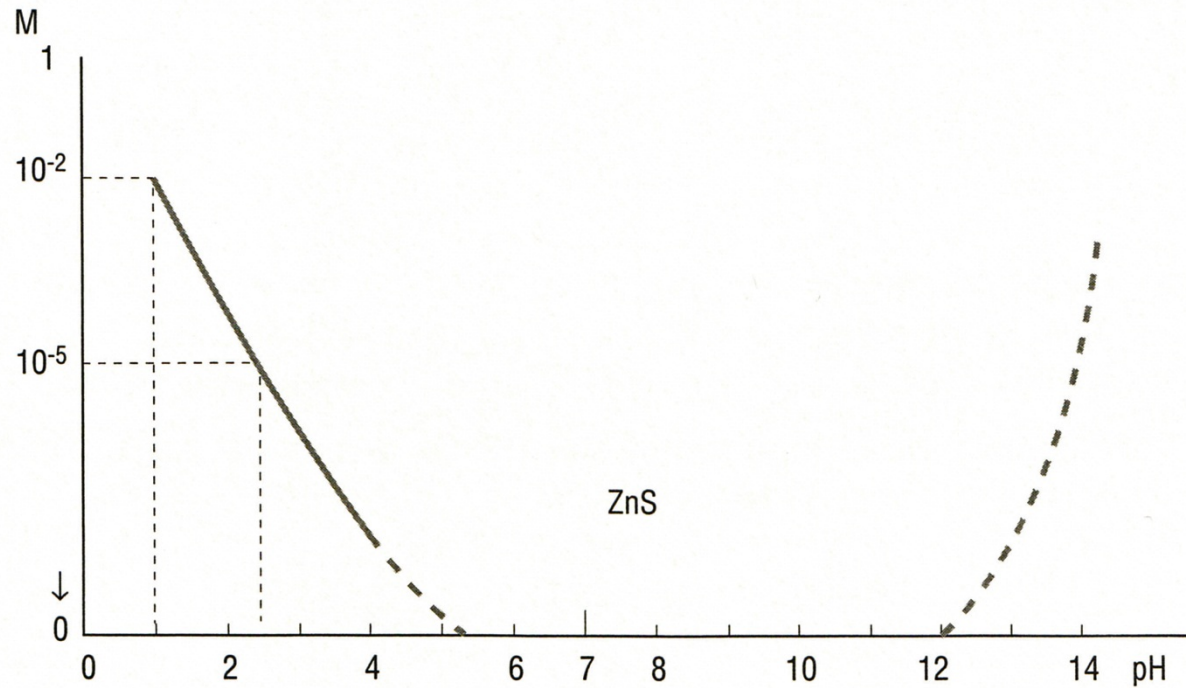
$$[H^+]^2 = \frac{1 \cdot 10^{-23}}{[S^{2-}]}$$

sostituendo in questa espressione il valore di [S²⁻] ricavato sopra:

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

Precipitazione e Acidità

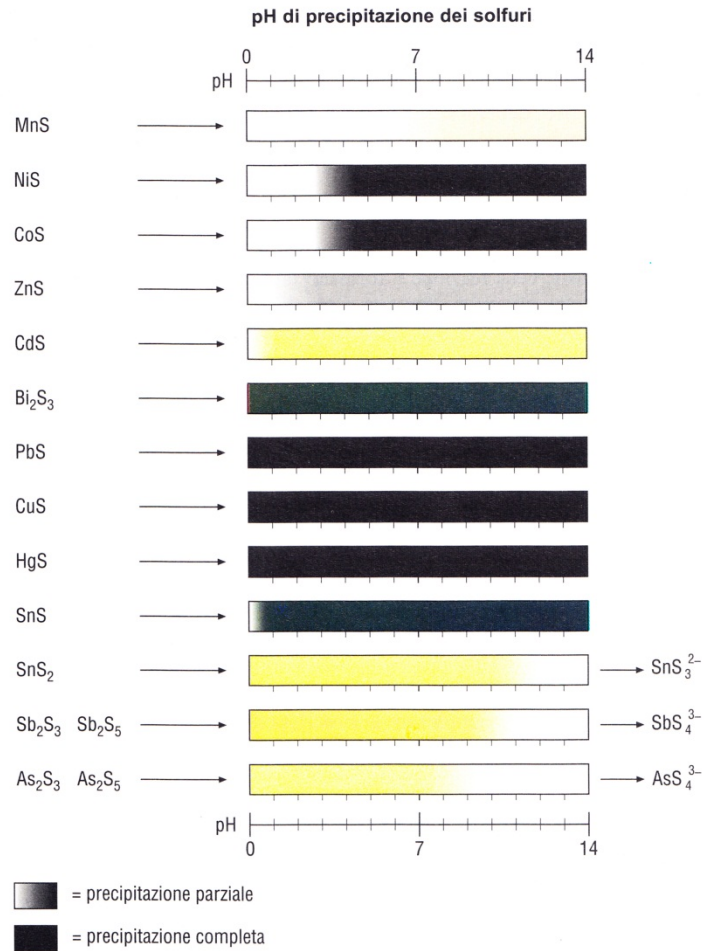
Precipitazione dei solfuri



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

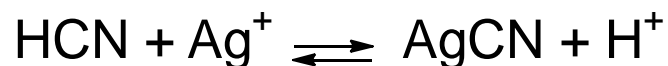
Precipitazione dei solfuri

- 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

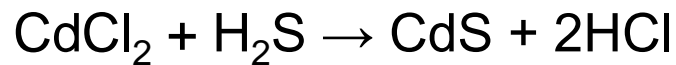
- Come una variazione del pH può portare alla formazione di precipitati, così la formazione di un precipitato può portare a variazioni del pH.
- Si consideri una soluzione di HCN 1N; essendo $pK_A = 9$, si ha che $pH = 4,5$.
- Per aggiunta di nitrato di argento precipita il cianuro di argento, praticamente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



Precipitazione e Acidità

Precipitazione dei solfuri: effetti sul pH

- Se si aggiunge 1 equivalente di ioni 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:



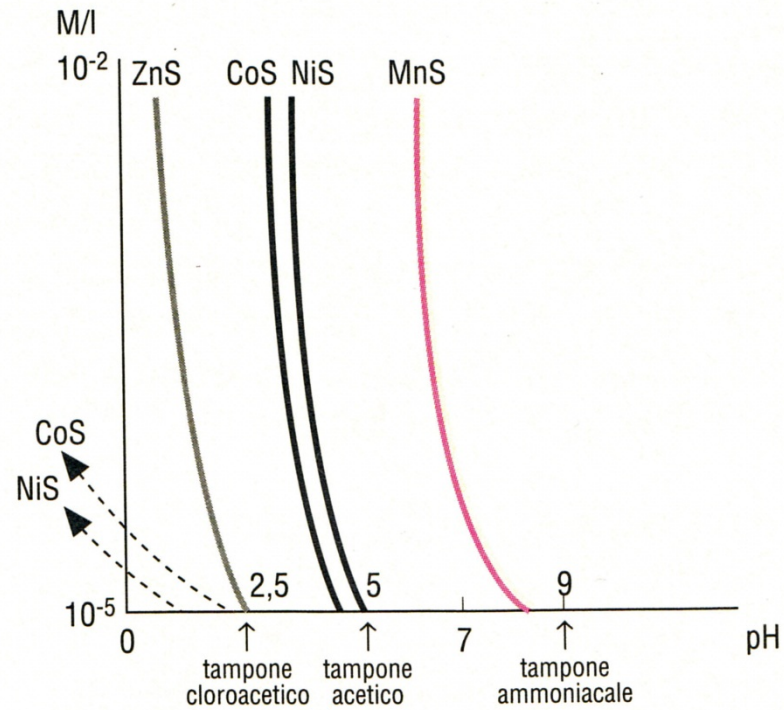
Precipitazione e Acidità

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 H_2S , ma anche dopo.
- Se il pH risulta diminuito, conviene ripristinarlo e trattare ancora con H_2S 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 H_2S , mentre nella ridissoluzione, la concentrazione del catione è dello stesso ordine di quella dello ione 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., $NiS \rightleftharpoons Ni^{2+} + S^{2-}$).