

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 2014/2015*

Dott. Giuseppe La Regina



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

*“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

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 I^- 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 ($1 \mu = 10^{-3} \text{ mm}$)
Sospensione	$\geq 1 \mu$
Soluzione colloidale	$1 \text{ m}\mu - 100 \text{ m}\mu$
Soluzione	$< 1 \mu$

Porosità dei filtri di carta

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

Precipitazione

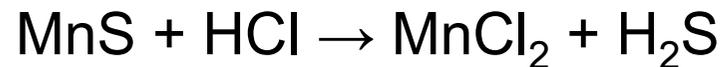
Ridissoluzione dei precipitati

- 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

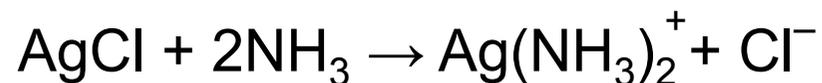
Ridissoluzione dei precipitati

- 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:

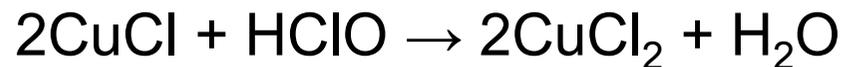


Precipitazione

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:



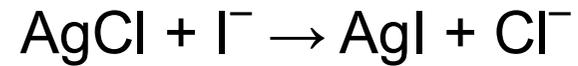
in cui si forma CuCl_2 solubile.

- 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:



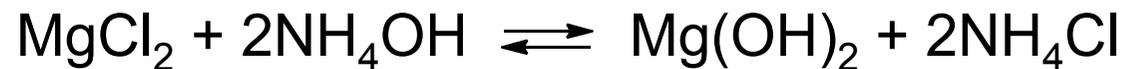
in cui si forma AgI che è ancor meno solubile di AgCl.

Precipitazione

Precipitazioni incomplete

- Il principio del prodotto di solubilità permette di spiegare anche alcune apparenti eccezioni alla regola della precipitazione con un eccesso di reattivo.

- Ad esempio, se si considera la reazione:



- La precipitazione di $\text{Mg}(\text{OH})_2$ è incompleta, e, in presenza di un eccesso di NH_4Cl , non avviene affatto.

Precipitazione

Precipitazioni incomplete

- Infatti, a causa della formazione del tampone $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$, la concentrazione degli ioni OH^- resta al di sotto del valore necessario per raggiungere il prodotto di solubilità dell'idrossido di magnesio.
- Dal momento che il cloruro di ammonio si forma nella reazione stessa, dopo un certo punto la precipitazione dell'idrossido di magnesio necessariamente si arresta, e quindi non può essere completa.

Precipitazione

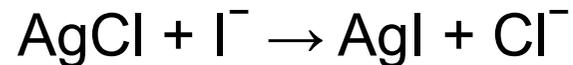
Precipitazioni incomplete

- Si può renderla completa usando, invece dell'ammoniaca, una base forte quale l'idrossido di sodio o l'idrossido di bario.
- In altri casi, la precipitazione è incompleta per la presenza di sostanze diverse, che non hanno ioni comuni con le sostanze reagenti.
- Ad esempio, la precipitazione di CaCO_3 in presenza di una grande quantità di sali ammoniacali è incompleta probabilmente a causa della formazione di complessi come $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6^{2+}$, che diminuiscono la concentrazione degli ioni Ca^{2+} .

Precipitazione

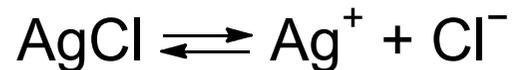
Interconversione di sostanze poco solubili

- 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^- .

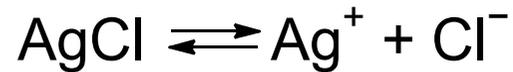
Precipitazione

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

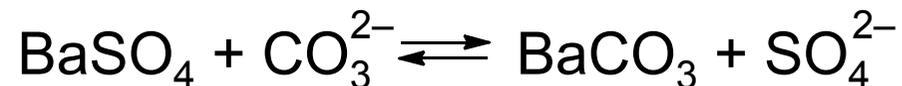
Interconversione di sostanze poco solubili

- 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 $P_s\text{BaSO}_4 = 1 \cdot 10^{-10}$, mentre $P_s\text{BaCO}_3 = 1 \cdot 10^{-8}$.
- 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 $\sim 0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^3$.
- Abbastanza sensibili sono anche alcune reazioni di precipitazione usate in chimica analitica, come per esempio la precipitazione del nichel con dimetilgliossima 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.

Saggi Preliminari

Saggi speciali

- I saggi speciali comprendono:
 - saggio del mantello blu per la ricerca dello stagno;
 - saggio per la ricerca dell'acido borico;
 - saggio dell'acido carbonico;
 - saggio dell'acido acetico;
 - saggio per la ricerca dello ione ammonio.

Saggi Preliminari

Saggi speciali: ricerca dello stagno

- E' questo un saggio assai sensibile ed estremamente specifico, dato da tutti i composti dello stagno.
- Nessun elemento eventualmente presente può interferire, salvo al più l'arsenico, in presenza del quale la sensibilità può diminuire notevolmente.
- Si effettua versando in un becher 4-5 ml di acido cloridrico concentrato ed una punta di spatola della sostanza in esame.

Saggi Preliminari

Saggi speciali: ricerca dello stagno

- Si riempie con acqua fredda una provetta batteriologica ben pulita all'esterno e, tenendola con le pinze di legno, la si usa per agitare il contenuto del becher.
- Mentre si agita, si aggiunge un granulo di zinco metallico (avrà luogo un abbondante sviluppo di idrogeno) e si continua ad agitare per qualche secondo.
- Si porta il fondo della provetta sulla fiamma del becco Bunsen.

Saggi Preliminari

Saggi speciali: ricerca dello stagno

- In presenza di stagno il fondo della provetta appare avvolto da un caratteristico mantello aderente di fiamma blu, visibilissimo in ambiente poco illuminato.
- Non si conoscono né l'origine della colorazione né il ruolo svolto dall'idrogeno nascente nella reazione.

Saggi Preliminari

Saggi speciali: ricerca dell'acido borico

- L'acido borico, H_3BO_3 , così come numerosi altri composti del boro, impartiscono alla fiamma del becco Bunsen una caratteristica colorazione verde.
- Lo ione borato come tale non dà però questa colorazione: per ottenerla occorre trattare preventivamente il campione con acido solforico concentrato, il quale libera l'acido borico, assai più debole.

Saggi Preliminari

Saggi speciali: ricerca dell'acido borico

- Il saggio può essere effettuato con il filo di platino umettando una piccola quantità della sostanza in esame con acido solforico concentrato su di un vetrino ad orologio.
- Questa tecnica, tuttavia, non è consigliabile, in quanto i sali di rame e di bario possono interferire.
- Ogni interferenza può essere evitata procedendo nel modo descritto di seguito.
- Si pone sul fondo di una provetta cilindrica una punta della sostanza in esame.

Saggi Preliminari

Saggi speciali: ricerca dell'acido borico

- Si aggiunge, quindi, circa 1 ml di alcool metilico (o etilico) e 7-8 gocce di acido solforico concentrato.
- Si scalda cautamente la provetta sulla fiamma del becco Bunsen.
- Quando il liquido prende a bollire si infiammano i vapori accostando alla fiamma la bocca della provetta e si prosegue cautamente il riscaldamento.
- In presenza di borati i vapori bruceranno con una caratteristica fiamma orlata di verde, dovuta alla combustione del borato di metile (o etile), formatosi attraverso la reazione:

Saggi Preliminari

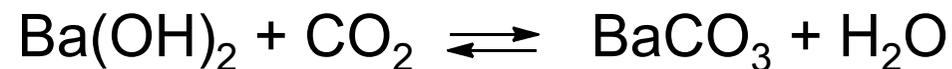
Saggi speciali: ricerca dell'acido borico



Saggi Preliminari

Saggi speciali: ricerca dell'acido carbonico

- Il riconoscimento si basa sull'intorbidimento dell'acqua di barite (Ba(OH)_2 5% soluzione acquosa) ad opera dell'anidride carbonica, per formazione di carbonato di bario.



- Il saggio viene effettuato mettendo una punta di spatola di sostanza da esaminare nel fondo di provetta e aggiungendo circa 10-15 gocce di HCl diluito (o H_2SO_4).

Saggi Preliminari

Saggi speciali: ricerca dell'acido carbonico

- In presenza di carbonato si vedrà una effervescenza più o meno vivace (può essere talvolta necessario scaldare leggermente alla fiamma del becco Bunsen o a bagnomaria).
- Con una pipetta pasteur asciutta dotata di tettarella si aspira l'aria (tenendo la punta verso la metà della provetta e facendo in modo di non toccare il liquido e le pareti) e la si fa gorgogliare, immergendo la punta della pipetta, in una soluzione di acqua di barite.

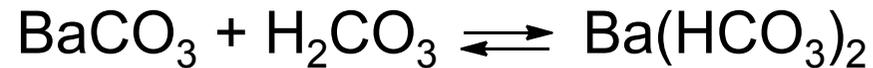
Saggi Preliminari

Saggi speciali: ricerca dell'acido carbonico

- In presenza di anidride carbonica si ha intorbidimento bianco evidente.
- Il precipitato e l'intorbidimento dell'acqua di barite deve scomparire per acidificazione con HCl (presenza di carbonato e non di solfato).
- Se l'acqua di barite è poco diluita e la quantità di CO₂ introdotta molto alta, il precipitato che in un primo momento si forma di BaCO₃ si può ridisciogliere per formazione di bicarbonato solubile:

Saggi Preliminari

Saggi speciali: ricerca dell'acido carbonico

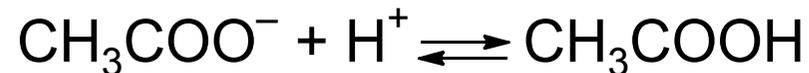


- Riscaldando, tuttavia, la provetta il bicarbonato si decompone e precipita il carbonato.

Saggi Preliminari

Saggi speciali: ricerca degli acetati

- Il saggio si basa sulla formazione di acido acetico, di odore caratteristicamente pungente, a partire da sali contenenti lo ione acetato per effetto dell'aggiunta di bisolfato di potassio, secondo la reazione:



- Il saggio si effettua tritutando una punta di spatola di sostanza in mortaio con pestello insieme a 3-4 volte il proprio peso di bisolfato potassico (KHSO_4).

Saggi Preliminari

Saggi speciali: ricerca degli acetati

- In presenza dello ione acetato si svolge odore di acido acetico, riconoscibile attraverso il caratteristico odore.

Saggi Preliminari

Saggi speciali: ricerca dello ione ammonio

- Il saggio si basa sulla formazione di ammoniaca a partire da sali di ammonio in presenza di una base.
- L'ammoniaca può essere riconosciuta attraverso il caratteristico odore oppure per colorazione basica di una cartina indicatrice di pH bagnata con alcune gocce di acqua.
- Si tratta una piccola porzione della sostanza in esame con alcune gocce di NaOH 2N in un tubicino da saggio e si scalda il contenuto del tubicino sulla fiamma del becco Bunsen.

Saggi Preliminari

Saggi speciali: ricerca dello ione ammonio

