

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 2015/2016*

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

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 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 μ = 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 μ = 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

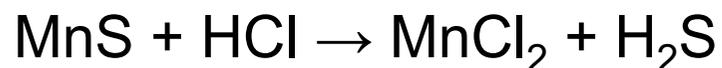
Ridissoluzione dei precipitati

- 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

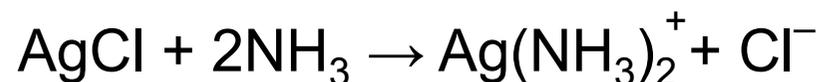
Ridissoluzione dei precipitati

- 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:

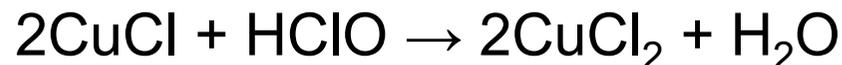


Precipitazione

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:



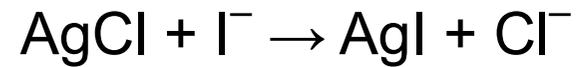
in cui si forma CuCl_2 solubile.

- 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:



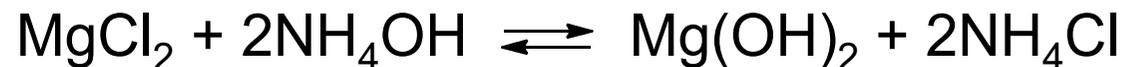
in cui si forma AgI che è ancor meno solubile di AgCl.

Precipitazione

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+} .