

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



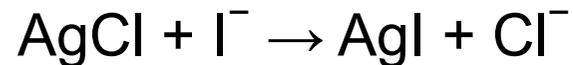
SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

*“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

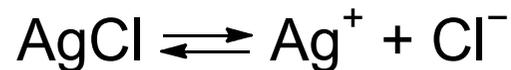
Interconversione di sostanze poco solubili

- 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^- .

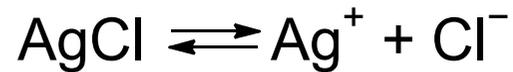
Precipitazione

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

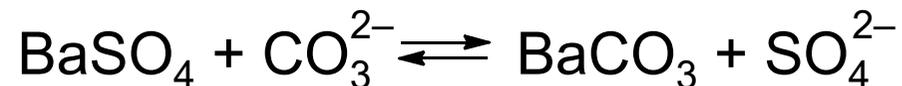
Interconversione di sostanze poco solubili

- 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 $\sim 1 \text{ cm}^3$.
- 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.

Precipitazione e Acidità

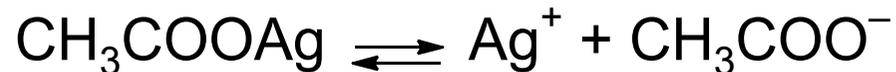
Solubilità dei sali poco solubili al variare del pH

- Numerosi sali insolubili in acqua, derivanti da acidi deboli, si sciolgono per azione degli acidi forti.
- Ad esempio, l'acetato di argento, la cui solubilità in acqua è di $\sim 0,001$ g/l, si scioglie completamente per aggiunta di acido nitrico diluito.
- In una soluzione satura di acetato di argento sono presenti tanti ioni Ag^+ e CH_3COO^- da raggiungere il prodotto di solubilità del sale.

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

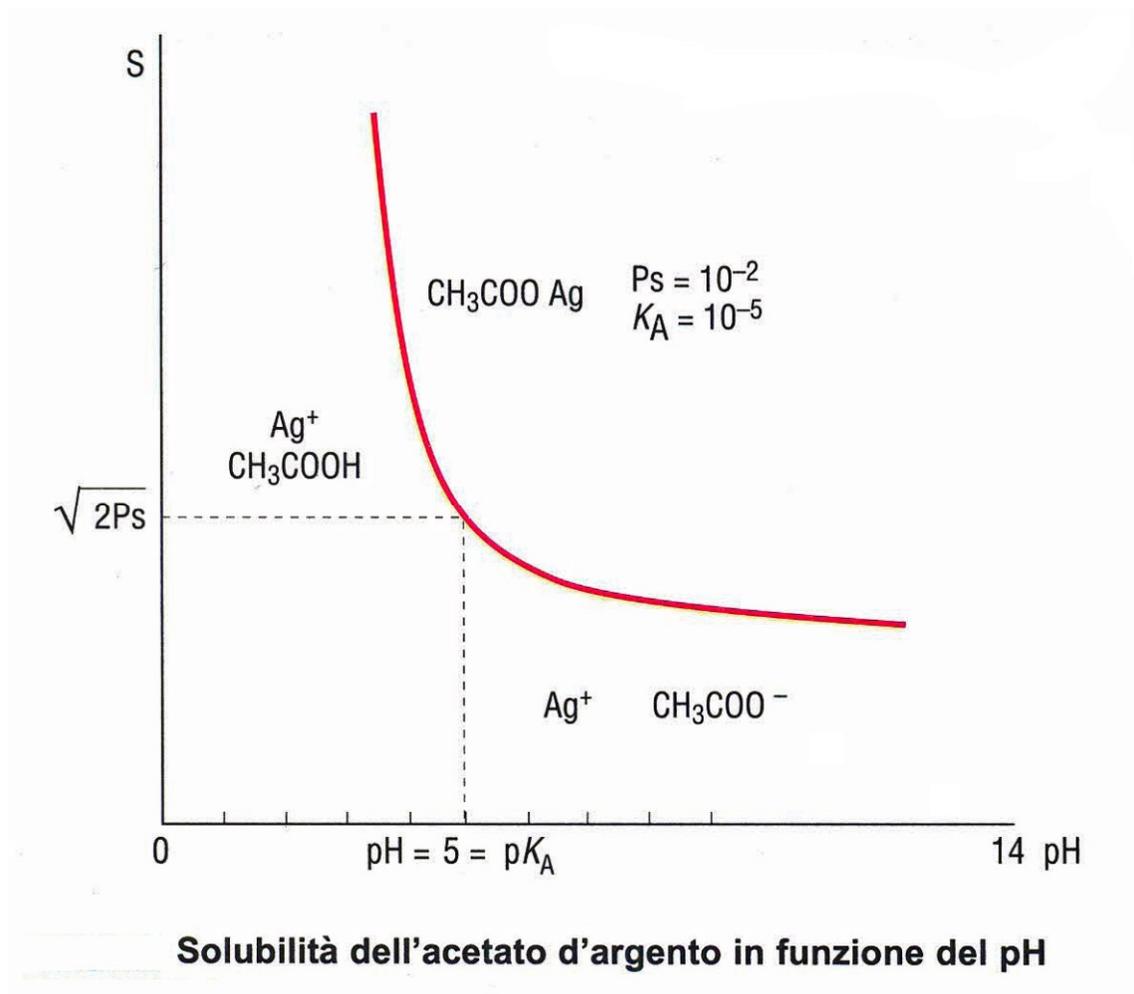
- Dalla formula si vede anche quando $[H^+] = K_A$, si ha:

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

- 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



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.

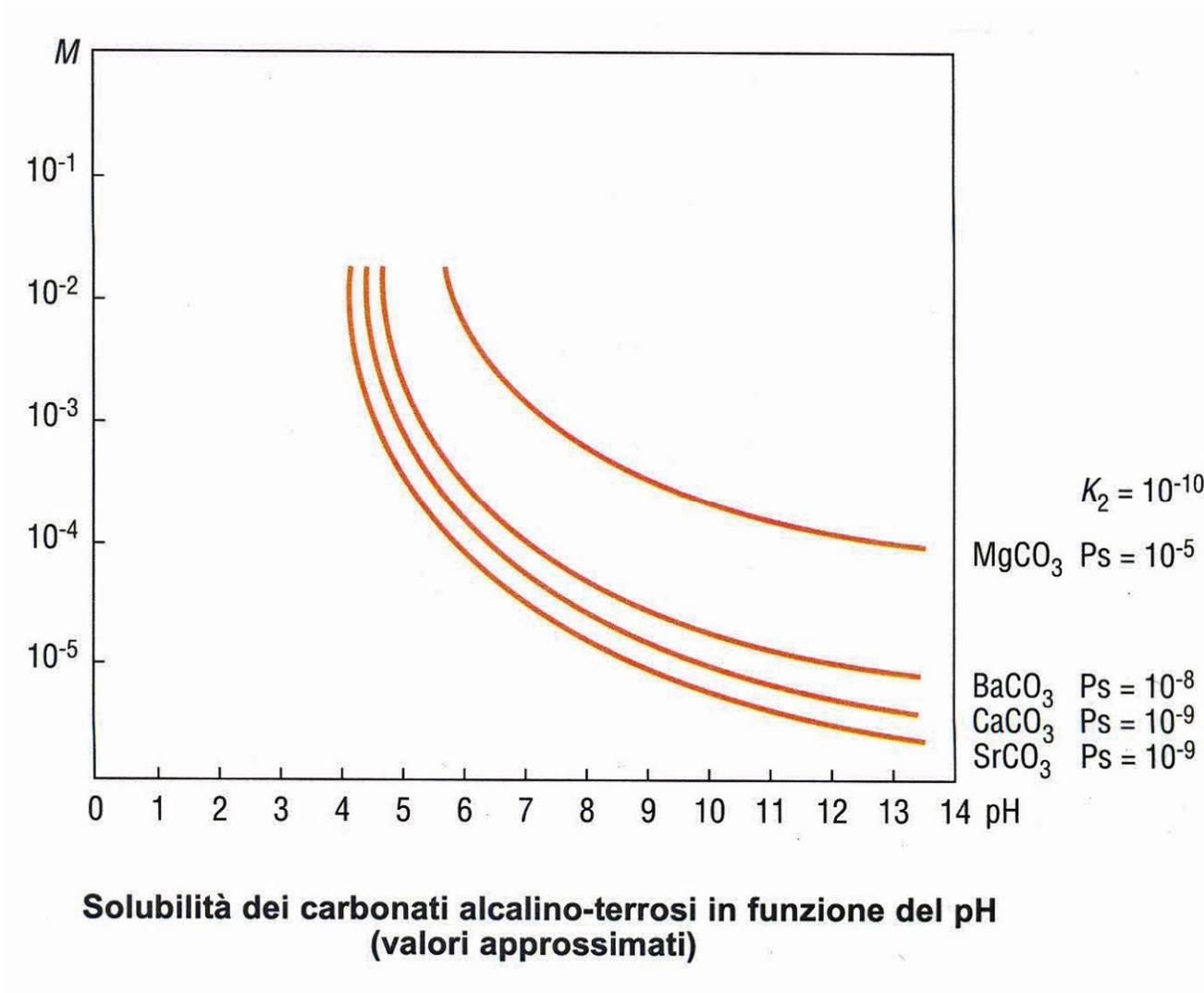
Precipitazione e Acidità

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

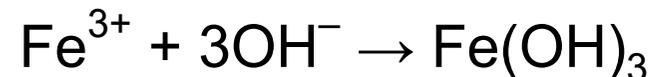
Solubilità dei carbonati alcalino-terrosi



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 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

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

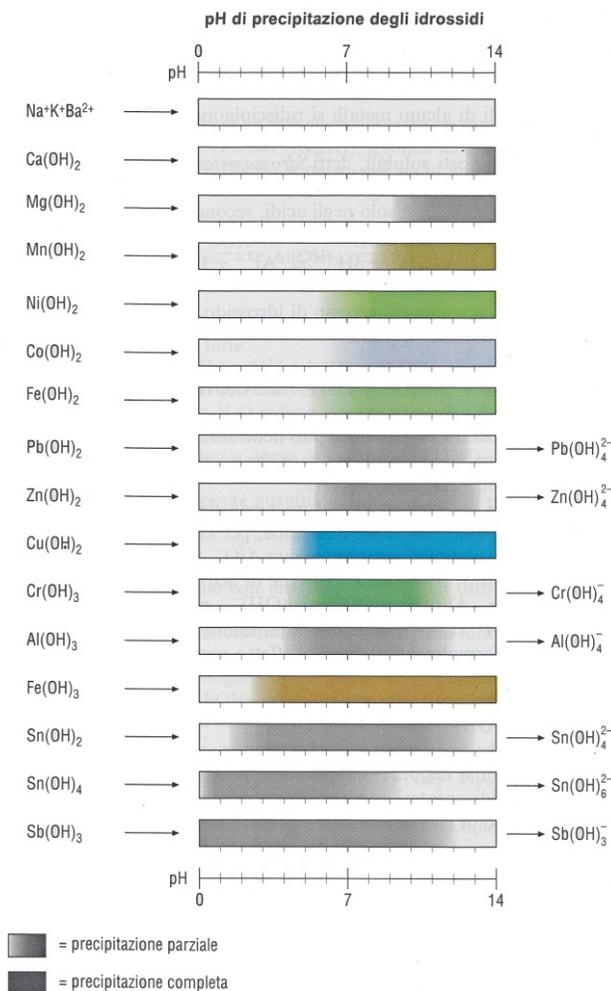
$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{1 \cdot 10^{-30}} = 1 \cdot 10^{-10}$$

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

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

Precipitazione e Acidità

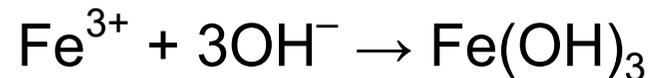
pH di precipitazione degli idrossidi



Precipitazione e Acidità

Anfoterismo degli idrossidi

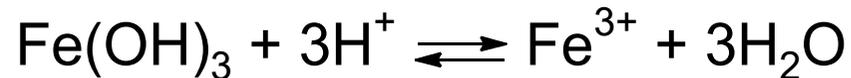
- Gli idrossidi di tutti i metalli, eccetto quelli dei metalli alcalini, di calcio, stronzio, bario e tallio(I), sono poco solubili e vengono precipitati dalle soluzioni dei corrispondenti sali per aggiunta di alcali; ad esempio:



- 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

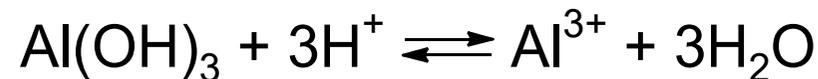


- Infatti, gli ioni H^+ attraggono gli ioni OH^- abbastanza fortemente per formare H_2O indissociata, liberando lo ione Fe^{3+} , che passa in soluzione.
- In questo senso, la dissoluzione di un idrossido in acido si può considerare come la reazione inversa dell'idrolisi.
- Gli idrossidi di alcuni metalli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

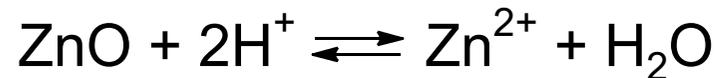
Anfoterismo degli idrossidi

- 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

Solubilità dei carbonati alcalino-terrosi

- Dal grafico è possibile osservare che 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 Ca, Sr e Ba sono meno solubili di MgCO_3 perché hanno un più basso prodotto di solubilità.

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 $\text{pH} \approx 9$ ($\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$).

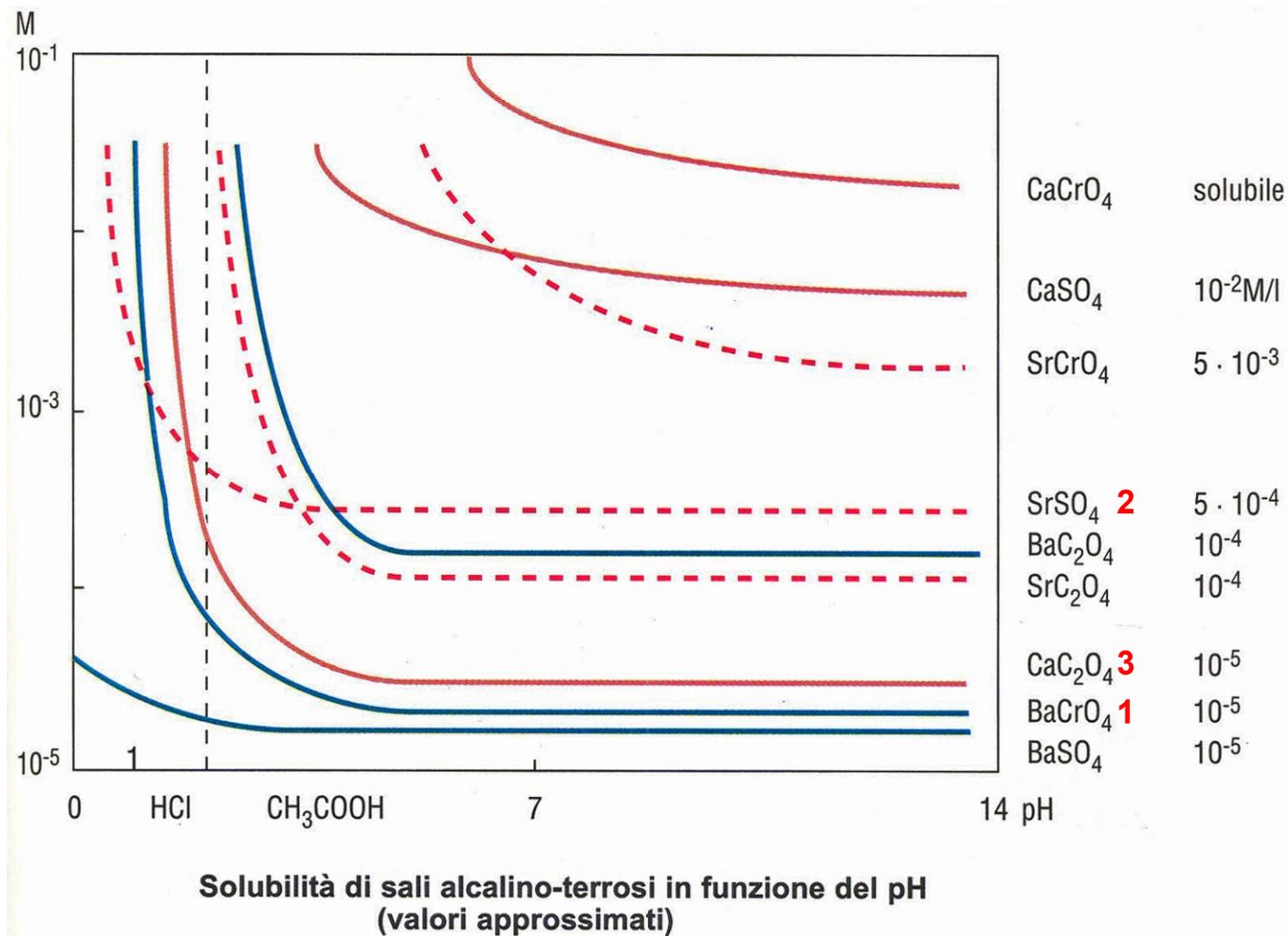
Precipitazione e Acidità

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: $pK_{\text{ps}}\text{ZnS} = 23$, $pK_{\text{ps}}\text{CdS} = 27$, $pK_{\text{ps}}\text{HgS} = 52$.

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 $\text{Sb}(\text{OH})_3$.

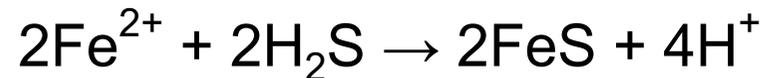
Precipitazione e Acidità

Precipitazione degli elementi come solfuri o idrossidi

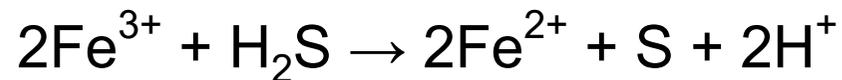
- Per il lantanio, invece, accade il contrario, sicché, in soluzione acquosa, precipita l'idrossido $\text{La}(\text{OH})_3$ e non il solfuro.
- Il manganese(II) precipita sia come idrossido che come solfuro.
- Il ferro(III) rappresenta un caso limite; cioè: quando il rapporto $[\text{S}^{2-}]/[\text{OH}^-]$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