

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 2013/2014*

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

Effetto dello ione a comune

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

Precipitazione

Effetto dello ione a comune

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

Precipitazione

Effetto dello ione a comune

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

Precipitazione

Effetto dello ione a comune

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

Precipitazione

Coefficiente di attività e forza ionica

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

Precipitazione

Coefficiente di attività e forza ionica

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

Precipitazione

Coefficiente di attività e forza ionica

$$C \cdot f = A$$

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

Precipitazione

Coefficiente di attività e forza ionica

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

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

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

- Ad esempio, per una soluzione avente la seguente composizione:

NaCl 0,1 M, CaCl₂ 0,2 M, la forza ionica è:

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

Precipitazione

Coefficiente di attività e forza ionica

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

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

Precipitazione

Coefficiente di attività e forza ionica

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

Precipitazione

Coefficiente di attività e forza ionica

Coefficienti di attività in funzione della forza ionica

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

Precipitazione

Influenza della forza ionica sulla solubilità

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

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

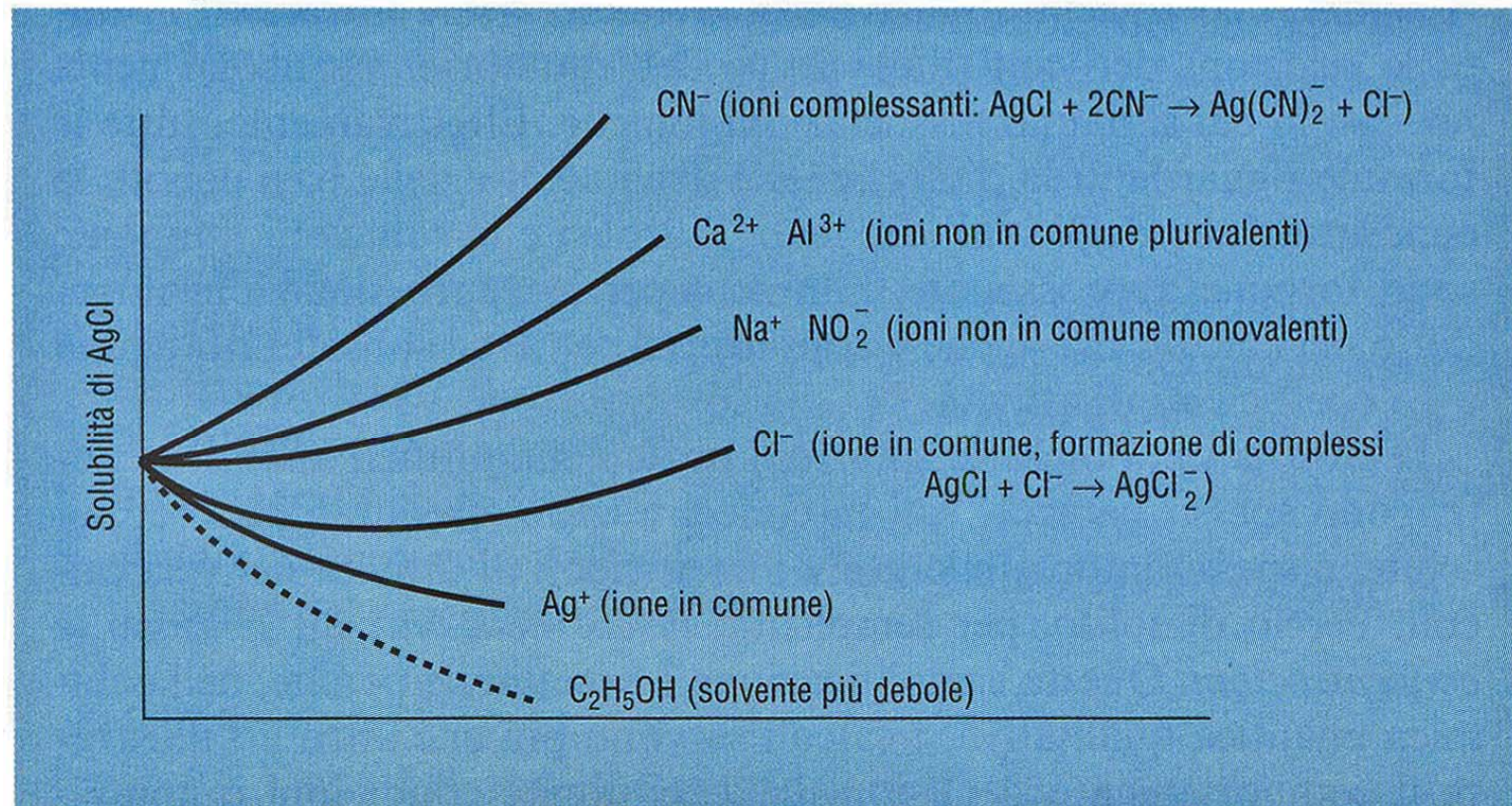
Precipitazione

Influenza della forza ionica sulla solubilità

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

Precipitazione

Influenza della forza ionica sulla solubilità



Solubilità del cloruro d'argento in presenza di sostanze varie

Precipitazione

Influenza della forza ionica sulla solubilità

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

Precipitazione

Influenza della forza ionica sulla solubilità

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

Precipitazione

Influenza della forza ionica sulla solubilità

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

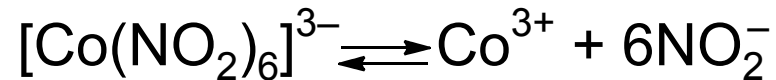


- L'aggiunta di un eccesso di reattivo, spostando l'equilibrio verso destra, rende la reazione più completa.
- Il valore del pH non dovrebbe influire su tale reazione, perché lo ione $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ corrisponde ad un acido complesso forte.

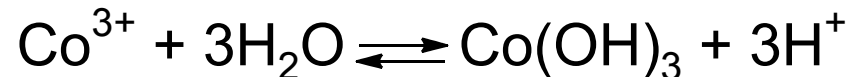
Precipitazione

Influenza della forza ionica sulla solubilità

- Tuttavia, si ha l'equilibrio:



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



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

Precipitazione

Influenza della forza ionica sulla solubilità

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

Precipitazione

Formazione dei precipitati

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

Precipitazione

Formazione dei precipitati

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

Precipitazione

Formazione dei precipitati

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

Precipitazione

Formazione dei precipitati

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

Precipitazione

Formazione dei precipitati

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

Precipitazione

Formazione dei precipitati

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

Precipitazione

Formazione dei precipitati

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

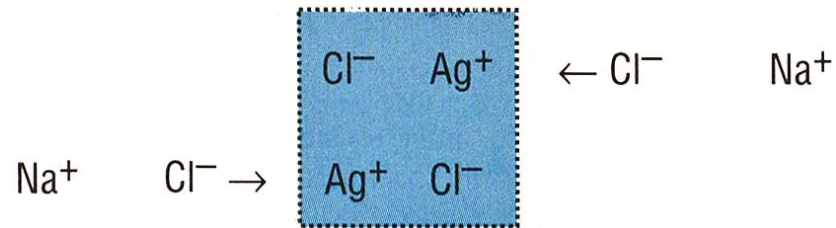
Precipitazione

Precipitati colloidali

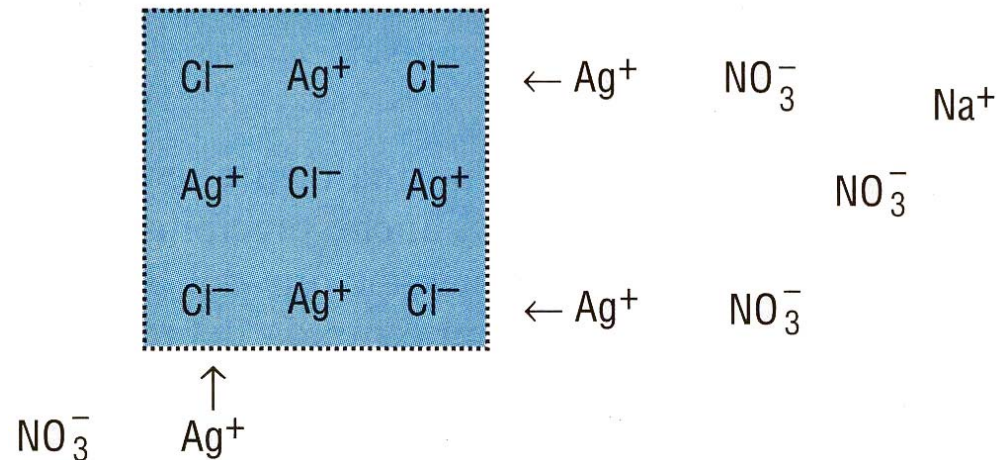
- Si supponga di avere una soluzione di cloruro sodico e di aggiungervi lentamente una soluzione di nitrato di argento.
- I primi germi di AgCl che si formano per unione degli ioni Ag^+ e Cl^- , trovandosi in eccesso di ioni Na^+ e Cl^- , attraggono gli ioni Cl^- , cioè gli ioni adatti all'accrescimento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

Precipitazione

Precipitati colloidali



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



Precipitazione

Precipitati colloidali

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

Precipitazione

Precipitati colloidali

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

Precipitazione

Precipitati colloidali

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

Precipitazione

Precipitati colloidali

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

Precipitazione

Precipitati colloidali

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

Dimensioni delle particelle

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

Precipitazione

Coprecipitazione e postprecipitazione

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

Precipitazione

Coprecipitazione e postprecipitazione

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

Precipitazione

Coprecipitazione e postprecipitazione

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

Precipitazione

Adsorbimento

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

Precipitazione

Adsorbimento

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

Precipitazione

Adsorbimento

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

Precipitazione

Invecchiamento dei precipitati

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

Precipitazione

Invecchiamento dei precipitati

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

Precipitazione

Invecchiamento dei precipitati

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

Precipitazione

Invecchiamento dei precipitati

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