



DIPARTIMENTO DI FARMACIA

Chimica
analitica

Metodi Gravimetrici



C. A. Mattia



Metodi gravimetrici

Alcune sostanze, come per esempio acqua ed alcol etilico, possono venir mescolate in qualsiasi proporzione per formare soluzioni omogenee. Più spesso la capacità di un solvente di sciogliere un certo soluto è **limitata**. In generale, un solido si scioglie tanto più apprezzabilmente in un solvente quanto più gli è affine chimicamente. Così solidi apolari sono generalmente solubili in solventi apolari o scarsamente polari, mentre solidi ionici o polari sono solubili preferibilmente in solventi ionici o polari.

Sulla solubilità limitata dei composti chimici si basano numerosi metodi di analisi gravimetrica. Per es. lo ione bario può essere determinato mediante precipitazione come solfato:



C. A. Mattia

2



Solubilità

Una soluzione in equilibrio termodinamico con un eccesso di analita indissolto (*corpo di fondo*) si dice **satura**.

La concentrazione di analita presente in una soluzione satura, ad una certa temperatura è la **solubilità (S)**.

Il prodotto di solubilità è funzione della solubilità:



C. A. Mattia

3



Precipitazione

Le reazioni utilizzate nell'analisi gravimetrica portano alla formazione di sali scarsamente solubili.

Il reagente utilizzato deve essere il più possibile selettivo e reagire con l'analita in modo da formare velocemente un sale:

- **esente da contaminanti e che possa essere filtrato facilmente;**
- **avente solubilità sufficientemente bassa da assicurare una precipitazione quantitativa;**
- **chimicamente stabile;**
- **di composizione nota dopo essiccamento o, eventualmente, calcinazione.**

C. A. Mattia

4



Precipitazione

Non sempre tutte queste condizioni sono verificate.

Nel caso di prodotti di reazione poco solubili, per esempio, anche usando soluzioni diluite è facile superare il prodotto di solubilità, in quanto la precipitazione richiede un certo tempo.

Il tempo intercorrente tra l'aggiunzione del reagente in concentrazione tale da raggiungere le condizioni termodinamiche di precipitazione e la precipitazione effettiva è chiamato periodo di induzione.

Il tempo di induzione è più o meno breve. La soluzione, prima di raggiungere l'equilibrio termodinamico, può trovarsi in uno stato di sovrassaturazione, nel quale il prodotto delle concentrazioni ioniche è maggiore del prodotto di solubilità.

Una soluzione sovrassatura si trova in uno stato metastabile, reso possibile solo dalla lentezza della cinetica di reazione.



Sovrassaturazione

Indicando con Q la concentrazione molare del sale immediatamente dopo l'aggiunta dei reattivi e con S la solubilità, la sovrassaturazione relativa è espressa dalla formula

$$\text{sovrassaturazione relativa} = \frac{Q-S}{S}$$

In pratica la sovrassaturazione regola i meccanismi di precipitazione influenzando la nucleazione e l'accrescimento dei cristalli di precipitato.

La nucleazione è il primo stadio della precipitazione e consiste nella formazione di microcristalli capaci di accrescimento spontaneo, cioè dei nuclei di cristallizzazione (delle dimensioni di 1-100 nm).

Una bassa sovrassaturazione favorisce l'accrescimento dei microcristalli già formati piuttosto che la formazione di nuovi nuclei. Anche l'agitazione e il riscaldamento favoriscono la formazione di cristalli grossi e facilmente filtrabili.



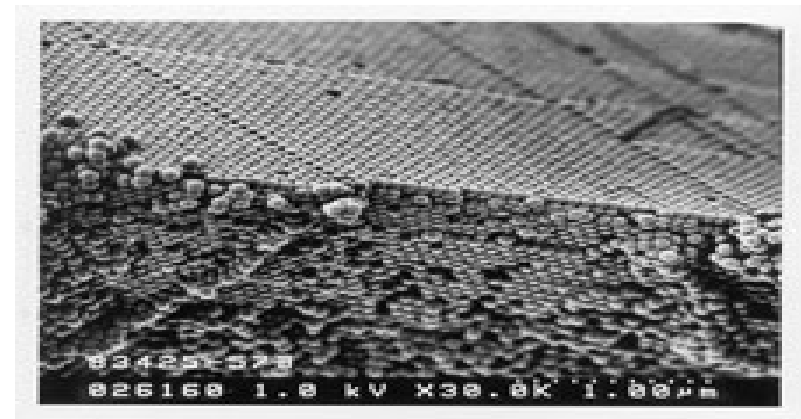
Precipitati colloidali

Nel caso di sovrassaturazioni elevate è probabile che la nucleazione prevalga sull'accrescimento, e che pertanto si formino in soluzione numerosi nuclei che portano ad un precipitato costituito da particelle piccolissime (aventi diametro compreso tra 10^{-6} e $2 \cdot 10^{-4}$ mm). Un tale precipitato viene chiamato colloidale e non è filtrabile.

Un tipo intermedio di precipitato è quello gelatinoso, nel quale le piccole particelle colloidali possono aggregarsi a formare particelle più grosse, spesso intrappolando il solvente al loro interno. Le dimensioni di tali particelle possono essere anche dell'ordine di quelle di un normale precipitato granulare o cristallino. Quest'ultimo si forma solo in presenza di basse sovrassaturazioni, quando l'accrescimento prevale sulla nucleazione (le dimensioni possono raggiungere pochi millesimi di millimetro).



Precipitati colloidali



La foto al microscopio elettronico mostra una dispersione colloidale di silice essiccata.

I colloidali sono importanti nell'industria alimentare, farmaceutica, cosmetica, delle vernici, ...

Effetto Tyndall

Quando le particelle di polvere disperse nell'aria sono investite da un raggio di luce solare che penetra attraverso le fessure di una finestra, diventano visibili ed appaiono come punti brillanti.

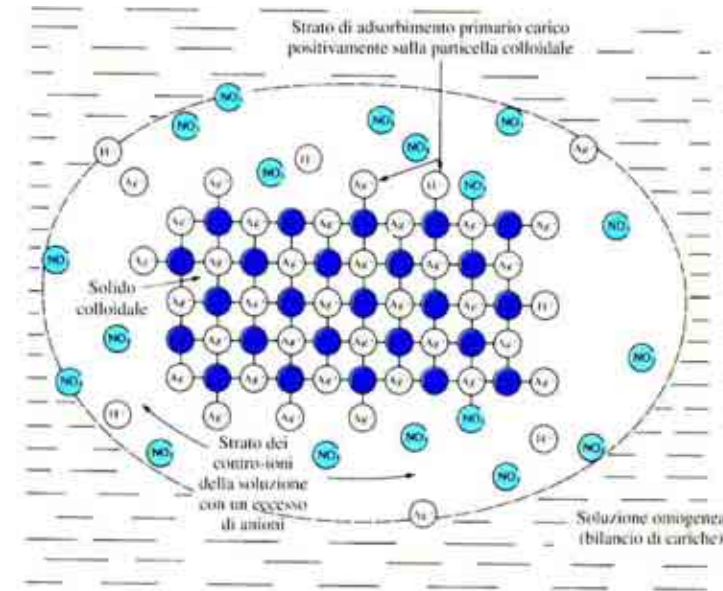
Questo fenomeno è detto effetto Tyndall e consiste appunto nella diffusione della luce che attraversa una soluzione colloidale.

La luce del laser (puntino rosso) attraversa la soluzione.



La luce viene dispersa in tutte le direzioni

Precipitati colloidali



Il doppio strato elettrico è formato da uno strato di adsorbimento primario (in genere ioni in eccesso) e da uno strato di contro-ioni.

Coagulazione

La **coagulazione**, nota anche come **agglomerazione** o **flocculazione**, è il processo mediante il quale le particelle colloidali si addensano fino a formare particelle sufficientemente grandi da precipitare e da poter essere filtrate.

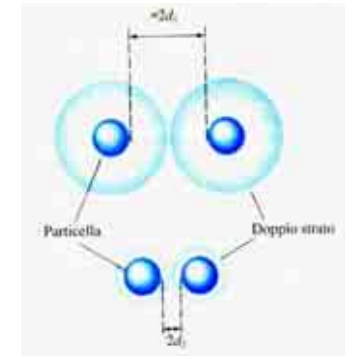
Per promuovere la coagulazione è necessario aggiungere a caldo, e sotto agitazione, un elettrolita (processo di **salatura**).

La **salatura** comprime il **doppio strato elettrico** favorendo l'avvicinamento delle particelle colloidali e facilitandone l'**agglomerazione**.

Peptizzazione

Le particelle colloidali non riescono ad avvicinarsi a causa della repulsione elettrostatica tra le loro atmosfere ioniche caricate negativamente.

L'aggiunta di una elevata quantità di ioni consente una contrazione del doppio strato.



Qualora il precipitato ottenuto mediante coagulazione sia lavato con acqua distillata, che determina la rimozione dei controioni, si può avere la **ridissoluzione**, o **peptizzazione**, dello stesso. Pertanto i lavaggi di precipitati coagulati vanno eseguiti sempre con soluzioni diluite contenenti i controioni.



Coprecipitazione

La coprecipitazione è un processo di contaminazione del precipitato in cui specie solubili vengono rimossi dalla soluzione e avviene per:

- **adsorbimento** di controioni estranei sulla superficie del precipitato. Il fenomeno è elevato per precipitati colloidali (grandi superfici);
- **inclusione** di composti che hanno la stessa forma cristallografica del precipitato (composti isomorfi): gli ioni dei composti in oggetto possono sostituire una parte di ioni del precipitato nel reticolo cristallino; esempi di coprecipitati per inclusione isomorfa sono quelli di BaSO₄ e PbSO₄ e di AgBr e AgCl; dato che l'eliminazione della contaminazione mediante lavaggio del precipitato è difficile, o addirittura dannosa nel caso di precipitati colloidali o molto solubili, conviene eliminare lo ione isomorfo prima di eseguire la precipitazione;
- **occlusione**, che avviene mediante intrappolamento fisico in cavità che si formano nel precipitato durante l'accrescimento; l'occlusione è tanto più probabile quanto più veloce è la precipitazione e può essere diminuita ridissolvendo il precipitato e riprecipitandolo.

C. A. Mattia

13



Precipitazione omogenea

Per eseguire la precipitazione in condizioni di minima sovrassaturazione si può produrre il reattivo precipitante per idrolisi di un precursore direttamente nell'intera massa della soluzione.

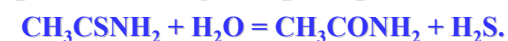


C. A. Mattia

Una delle reazioni più sfruttate nella cosiddetta precipitazione omogenea è quella che usa urea per produrre l'OH⁻



La tioacetammide viene usata per produrre l'agente precipitante S²⁻



14



Lavaggio e essiccamento

Lavaggio, essiccamento e calcinazione sono stadi essenziali di un'analisi gravimetrica. La scelta di un opportuno liquido di lavaggio è determinante al fine di ridurre il pericolo di adsorbimenti, occlusioni, inclusioni e/o peptizzazione dei precipitati colloidali.

Normalmente per effettuare i lavaggi si usano soluzioni di sali di ammonio che, qualora presenti nel precipitato come contaminanti, possono essere eliminati durante la calcinazione essendo volatili: per esempio, il cloruro di ammonio sublima a 340°C mentre il carbonato si decompone a 58°C.

Dopo il lavaggio deve essere eseguito l'essiccamento, cioè un trattamento a 100-150°C, in modo che possano essere allontanate le ultime tracce di umidità dal precipitato e che nel successivo stadio di calcinazione, qualora necessario, non si perdano frazioni di precipitato a causa di microesplosioni dovute alla vaporizzazione di acqua occlusa.

C. A. Mattia

15



Calcinazione

La calcinazione è necessaria qualora il precipitato abbia una composizione non nota con precisione. Il carbonato di calcio può essere pesato come tale se trattato in muffola a temperature < 525°C, o come CaO a temperatura di circa 1200°C.

La temperatura corretta di calcinazione è determinata per mezzo di prove termogravimetriche: diminuzione di peso del composto in esame in funzione della temperatura di trattamento (si correla la temperatura di trattamento con la formula del composto chimico ottenuto).

Nel caso l'aumento della temperatura di calcinazione produca specie diverse, si sceglie la temperatura che permette di ottenere il composto più idoneo (termostabile, non igroscopico, a stechiometria nota).

Nella maggior parte dei casi, i metodi gravimetrici di analisi, sono stati sostituiti da quelli strumentali.

C. A. Mattia

16



Volatilizzazione

Il metodo si basa sulla perdita di peso durante il riscaldamento o meglio per l'aumento di peso da parte di un essiccante.

Determinazione del bicarbonato in compresse antiacido:

$\text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}\uparrow + \text{NaHSO}_4$
i gas attraversano prima una soluzione di solfato di calcio che assorbe l'acqua e quindi un tubo contenente **Ascarite[®]** (idrossido di sodio su silicato) e CaSO_4 , l'aumento di peso è dato da



Titolazioni di precipitazione

Nonostante siano caratterizzate da un'accuratezza generalmente elevata, le determinazioni gravimetriche richiedono tempi di esecuzione piuttosto lunghi. Inoltre possono non essere eseguibili nel caso in cui la solubilità eccessiva del precipitato porti a perdite inaccettabili di analita, siano presenti interferenti o insorgano fenomeni di coprecipitazione o, in generale, qualora la complessità della matrice possa pregiudicare il risultato dell'analisi.

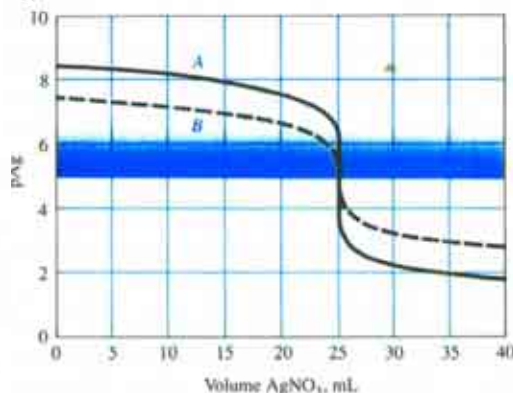
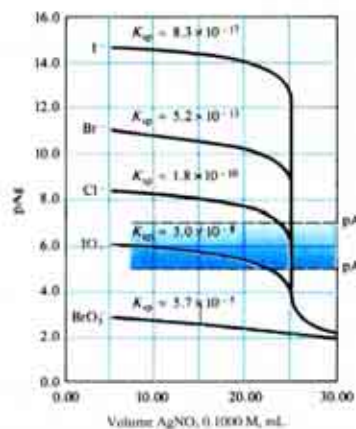
In questi casi si può spesso ricorrere alle titolazioni di precipitazione, che essendo più veloci trovano numerose applicazioni pratiche.

Per la rivelazione del punto di arresto si può sfruttare la precipitazione di un sale colorato, o la formazione di un composto colorato solubile, oppure ancora l'adsorbimento di opportune sostanze sul precipitato in vicinanza del punto equivalente.



Titolazioni di precipitazione

Effetto della completezza di reazione (pK_{ps}) sul salto di pAg al punto equivalente.



Effetto della variazione di concentrazione sul salto di pAg al punto equivalente.

A: $\text{NaCl} = 0,05\text{M}$ e $\text{AgNO}_3 = 0,1\text{M}$

B: $\text{NaCl} = 0,005\text{M}$ e $\text{AgNO}_3 = 0,01\text{M}$



Indicatori

Un indicatore colorimetrico per titolazioni di precipitazione deve permettere di osservare una variazione molto evidente di colore della soluzione o del precipitato al punto di arresto.

I casi più comuni sono quelli in cui si ha la formazione di un precipitato colorato o di una specie complessa colorata in soluzione e l'adsorbimento di un colorante organico sul precipitato (con conseguente colorazione del precipitato stesso).

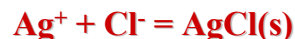
Gli indicatori devono essere aggiunti in quantità opportuna e, anche nel caso delle titolazioni di precipitazione, conviene eseguire una titolazione in bianco. Questo per sottrarre il volume di titolante necessario a fare virare l'indicatore stesso dal volume totale aggiunto per raggiungere il punto di arresto.



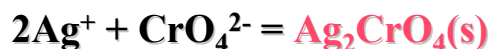
Argentometria

METODO DI MOHR

La titolazione degli alogenuri con ioni argento, per esempio



può essere effettuata usando come indicatore il cromato di potassio (metodo di Mohr): il primo eccesso di ioni argento determina la precipitazione del cromato di argento rosso-mattone (il pH deve essere circa neutro)



METODO DI FAJANS

La **fluoresceina** è un tipico indicatore ad adsorbimento per la titolazione con nitrato d'argento (il **fluoresceinato di argento** è intensamente colorato in rosso e si forma come strato di contro-ione: **adsorbimento e non precipitazione; il pH deve essere circa neutro**).



Argentometria

METODO DI VOLHARD

La titolazione degli ioni argento con tiocianato



può essere effettuata usando come indicatore il Fe^{3+} : il primo eccesso di ioni SCN^- determina l'insorgere di una colorazione rosso vino dovuta alla specie



Titolazione a pH acidi per evitare la precipitazione di $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

La colorazione del complesso è visibile a concentrazioni di $6,4 \cdot 10^{-6}$ M.

Il metodo si usa per la determinazione indiretta degli ioni alogenuro: si aggiunge un eccesso di ioni Ag^+ alla soluzione degli alogenuri e si titola l'eccesso di ioni argento (**retrotitolazione**). Il metodo è utile per titolare gli alogeni in presenza di ioni (carbonato, ossalato e arsenato,...) che possono precipitare come sali di argento a pH neutri.



Titolazione gravimetrica

La titolazione gravimetrica differisce da quella volumetrica nel fatto che viene misurata la massa del titolante al posto del volume, utilizzando una bilancia e un dispensatore, con tempi piuttosto lunghi.

Le titolazioni gravimetriche sono state praticamente soppiantate da quelle volumetriche con l'avvento di burette affidabili.

Ultimamente, grazie alla disponibilità di bilance analitiche digitali a piatto singolo e di semplici dispensatori di plastica, le titolazioni gravimetriche possono essere eseguite più facilmente e rapidamente di quelle volumetriche.



Titolazione gravimetrica

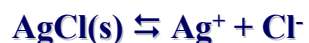
I principali vantaggi delle titolazioni gravimetriche sono:

- nessuna calibrazione della vetreria;
- nessuna pulizia della vetreria;
- nessuna correzione per la temperatura, correzione necessaria principalmente per soluzioni non acquose (i coefficienti di espansione di liquidi organici sono elevati);
- maggiore sensibilità, che comporta un minor consumo di analiti e reattivi;
- maggiore possibilità di automazione.



AgCl + HCl

$$K_{ps} = 1,8 \cdot 10^{-10}$$



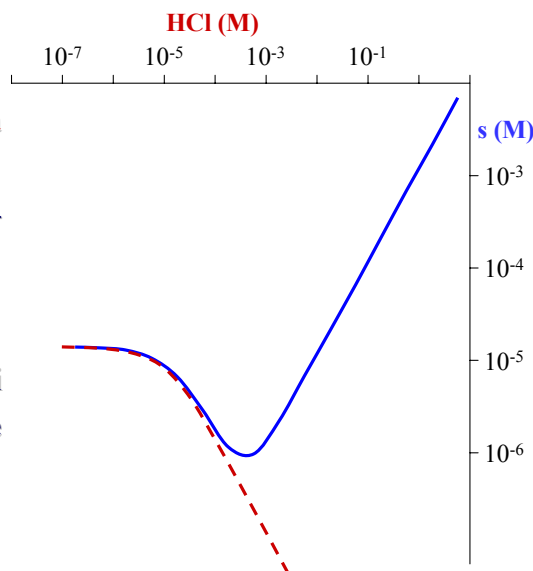
Per effetto dello ione a comune $K_{ps} = s \cdot (s + C_{\text{HCl}})$.

Ag^+ forma il complesso AgCl_2^- con $K_{\text{form}} = 1,0 \cdot 10^7$.



La solubilità del cloruro di argento dipenderà da due fattori contrastanti:

- ione comune (s diminuisce);
- complesso (s aumenta).



C. A. Mattia

25



Precipitazioni frazionate

La separazione di analiti può avvenire per precipitazione di sali poco solubili. Consideriamo una soluzione 0,10M in Cl^- , Br^- e I^- .

Gli alogenuri di argento sono poco solubili.

$$K_{ps}(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}; K_{ps}(\text{AgBr}) = 5,2 \cdot 10^{-13}; K_{ps}(\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17}$$

Le $[\text{Ag}^+]$ necessarie per iniziare le rispettive precipitazioni sono:

$$\text{AgI: } (K_{ps}/0,10) 8,3 \cdot 10^{-16}\text{M}; \text{AgBr: } 5,2 \cdot 10^{-12}\text{M}; \text{AgCl: } 1,8 \cdot 10^{-9}\text{M}.$$

Aggiungendo Ag^+ (AgNO_3), quando la $[\text{Ag}^+]$ è $5,2 \cdot 10^{-12}\text{M}$ la $[\text{I}^-]$ è $K_{ps}/[\text{Ag}^+] = 1,6 \cdot 10^{-5}\text{M}$, ovvero praticamente tutto lo ioduro è sotto forma di precipitato e può essere separato per filtrazione.

Quando la $[\text{Ag}^+]$ è $1,8 \cdot 10^{-9}\text{M}$ la $[\text{Br}^-]$ è $K_{ps}/[\text{Ag}^+] = 2,9 \cdot 10^{-4}\text{M}$, ovvero praticamente tutto il bromuro precipita (con piccole impurezze di ioduro) e può essere separato per filtrazione.

In soluzione rimane il Cl^- ($[\text{Br}^-] = 2,9 \cdot 10^{-4}\text{M}$, $[\text{I}^-] = 4,6 \cdot 10^{-8}\text{M}$).

C. A. Mattia

26



Precipitazioni frazionate

In molti casi la precipitazione dipende da altri fattori, p.e. il pH.

Consideriamo una soluzione 0,10M in Fe^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} .

I rispettivi solfuri sono poco solubili.

$$K_{ps}(\text{FeS}) = 3,7 \cdot 10^{-19}; K_{ps}(\text{MnS}) = 1,4 \cdot 10^{-15}; K_{ps}(\text{ZnS}) = 1,2 \cdot 10^{-23}$$

La $[\text{H}_2\text{S}]$ è governata dall'equilibrio $\text{H}_2\text{S}_{(g)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}_{(aq)}$ ed è praticamente, a $\text{pH} < 7$, costante (0,10M).

Per l'acido solfidrico $K_{a1} = 1,1 \cdot 10^{-7}$ e $K_{a2} = 1,0 \cdot 10^{-14}$.

$$K_{\text{tot}} = K_{a1} \cdot K_{a2} = 1,1 \cdot 10^{-21}; [\text{S}^{2-}] = K_{\text{tot}} \cdot [\text{H}_2\text{S}]/[\text{H}^+]^2 \approx 1,1 \cdot 10^{-22}/[\text{H}^+]^2.$$

$$[\text{S}^{2-}] = K_{ps}(\text{FeS})/0,10 = 3,7 \cdot 10^{-18}; [\text{H}^+] = 5,5 \cdot 10^{-3}; \text{pH} = 2,26.$$

$$[\text{S}^{2-}] = K_{ps}(\text{MnS})/0,10 = 1,4 \cdot 10^{-14}; [\text{H}^+] = 8,9 \cdot 10^{-5}; \text{pH} = 4,05.$$

$$[\text{S}^{2-}] = K_{ps}(\text{ZnS})/0,10 = 1,2 \cdot 10^{-22}; [\text{H}^+] = 9,6 \cdot 10^{-1}; \text{pH} = 0,02.$$

$\text{pH} > 4,05$ tutti precipitano. $2,26 < \text{pH} < 4,05$ Mn^{2+} non precipita.

$0,02 < \text{pH} < 2,26$ solo Zn^{2+} precipita. $\text{pH} < 0,02$ nessuno precipita.

$$\text{A pH } 2,26 [\text{Zn}^{2+}] = K_{ps}(\text{ZnS})/3,7 \cdot 10^{-18} = 3,2 \cdot 10^{-6}\text{M}.$$

C. A. Mattia

27



Calcare

Il calcare è praticamente carbonato di calcio, un sale poco solubile, che si forma principalmente se l'acqua ha elevata durezza, ovvero contiene quantità elevata di cationi a carica multipla, in particolare Ca^{2+} e Mg^{2+} .

Per eliminare il calcare vengono utilizzare metodi di solubilizzazione del CaCO_3 ($\text{CaCO}_{3(s)} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}_{(aq)} + \text{CO}_3^{2-}_{(aq)}$).

Si può sottrarre all'equilibrio di solubilità sia l'anione che il catione, trasformandoli in specie solubili.

Lo ione carbonato (CO_3^{2-}) è la base coniugata del bicarbonato (HCO_3^-), che a sua volta è la base coniugata dell'acido carbonico. L'aggiunta di acidi diminuisce la concentrazione di CO_3^{2-} .

La concentrazione di Ca^{2+} può essere limitata dalla formazioni di ioni complessi, EDTA, acetati, citrati, fosfati,

Un anticalcare domestico è l'aceto, mentre quelli in commercio si basano soprattutto sulla formazione di complessi.

C. A. Mattia

28