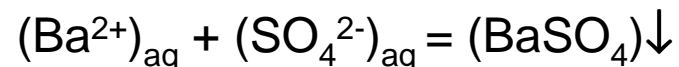


METODI GRAVIMETRICI DI ANALISI

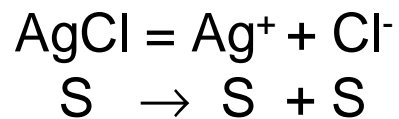
Alcune sostanze, come per esempio acqua ed alcol etilico, possono venir mescolate in qualsiasi proporzione per formare soluzioni omogenee. Più spesso la capacità di un solvente di sciogliere un certo soluto è limitata. In generale, un solido si scioglie tanto più apprezzabilmente in un solvente quanto 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:

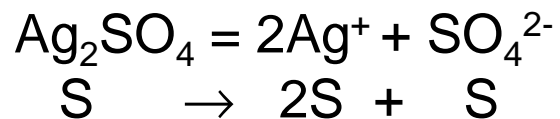


Una soluzione in equilibrio termodinamico con un eccesso di analita indissolto (*corpo di fondo*) si dice *satura*. La concentrazione di analita presente in una soluzione satura, ad una certa temperatura è la *solubilità*, S .

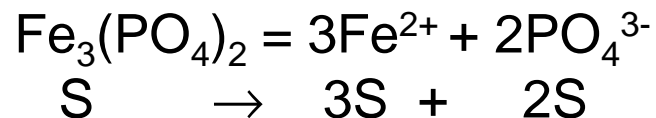
Come anticipato nel Cap. 3, il prodotto di solubilità è funzione della solubilità:



$$K_s^{25^\circ\text{C}} = [\text{Ag}^+].[\text{Cl}^-] = S^2$$



$$K_s^{25^\circ\text{C}} = [\text{Ag}^+]^2.[\text{SO}_4^{2-}] = (2S)^2.S$$



$$\begin{aligned} K_s^{25^\circ\text{C}} &= [\text{Fe}^{2+}]^3.[\text{PO}_4^{3-}]^2 = \\ &= (3S)^3.(2S)^2 \end{aligned}$$

Le reazioni utilizzate nell'analisi gravimetrica sono quelle che 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.

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'aggiunta 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 più o meno breve. La soluzione, prima di raggiungere l'equilibrio termodinamico, può trovarsi in uno stato di *sovrasaturazione*, nel quale il prodotto delle concentrazioni ioniche è maggiore del prodotto di solubilità. Una soluzione sovrasatura si trova in uno stato *metastabile*, reso possibile solo dalla lentezza della cinetica di reazione.

Se Q è la concentrazione molare del sale immediatamente dopo l'aggiunta dei reattivi e S è la solubilità, la *sovrasaturazione relativa* è espressa dalla formula

$$\text{sovrasaturazione(relativa)} = \frac{Q - S}{S}$$

In pratica la sovrasaturazione 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).

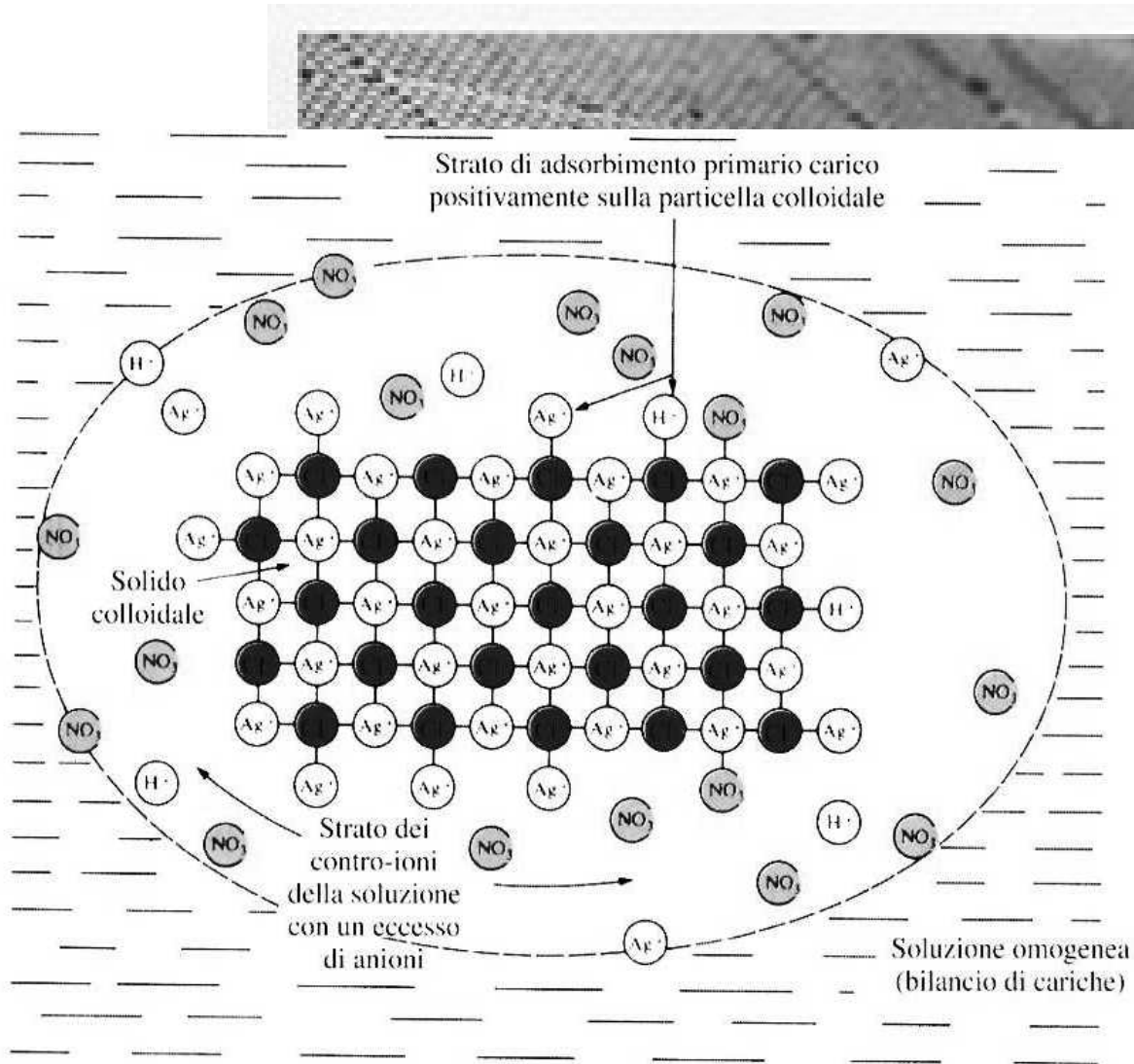
Una bassa sovrasaturazione favorisce l'accrescimento dei microcristalli già formati piuttosto che la formazione di nuovi nuclei. Anche l'agitazione e il riscaldamento favoriscono la formazione di cristalli grossi e facilmente filtrabili.

Precipitati colloidali

Nel caso di sovrasaturazioni 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 un 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 sovrasaturazioni, quando l'accrescimento prevale sulla nucleazione (le dimensioni possono raggiungere pochi millesimi di millimetro).

La foto SEM mostra una dispersione colloidale di silice essiccata. I colloidi sono importanti nell'industria alimentare, delle vernici, ecc.

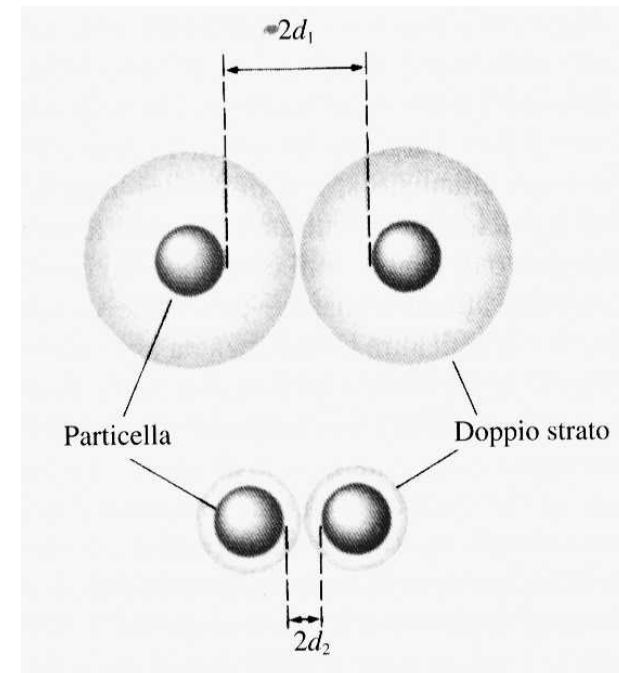
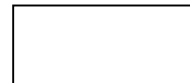


A sinistra è mostrata la struttura di una particella colloidale di AgCl

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 permette di comprimere il *doppio strato elettrico*.

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 ed un maggior avvicinamento delle particelle colloidali, facilitandone l'agglomerazione.



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.

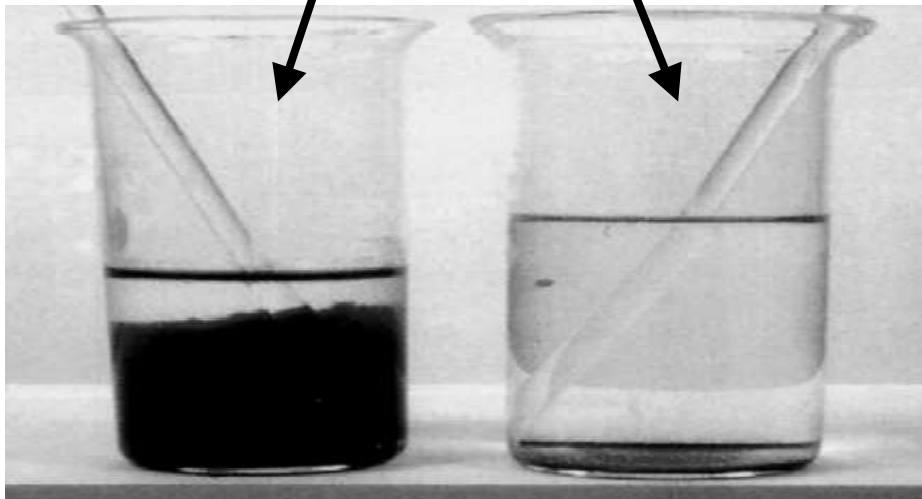
La *coprecipitazione* può pregiudicare la purezza del precipitato e avviene per:

- *adsorbimento* di controioni estranei sulla superficie del precipitato; l'adsorbimento è generalmente un processo di equilibrio dinamico;
- *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 BaSO_4 e PbSO_4 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.

La *postprecipitazione* si verifica invece quando sulla superficie di un precipitato vengono adsorbite impurezze in condizioni di sovrasaturazione causate dalla lentezza della reazione di precipitazione delle stesse. Solo dopo il periodo di induzione avviene l'effettiva nucleazione ed il conseguente accrescimento delle particelle di impurezze sul precipitato di interesse e quindi la sua contaminazione. Un esempio di postprecipitazione è la precipitazione dell'ossalato di magnesio su ossalato di calcio.

Precipitazione omogenea

Per esempio, la precipitazione di Fe^{3+} con NH_3 o con urea in condizioni di minima sovrasaturazione si può produrre per idrolisi di un precursore direttamente nell'intera massa di soluzione.



Una delle reazioni più sfruttate nella cosiddetta precipitazione omogenea è quella che usa urea



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. La composizione del liquido di lavaggio influenza la solubilità del precipitato, la natura delle impurezze da rimuovere e la possibilità di effettuare successive separazioni analitiche dalle acque di filtrazione.

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 $100\text{-}150^{\circ}\text{C}$, 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.

La calcinazione in muffola 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 massime dell'ordine di 475-525°C, o come CaO se si usa una temperatura di circa 1200°C.

La temperatura corretta di calcinazione è determinata per mezzo di prove termogravimetriche, nelle quali si segue la diminuzione di peso del composto in esame in funzione della temperatura di trattamento, e 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.

.