

SOLUBILITÀ - PRECIPITAZIONE CRISTALLIZZAZIONE

ver 25.10.19

Problema tra i più frequenti da affrontare in un lab di chimica
- la separazione e la purificazione selettiva dei componenti di un sistema.

- come separare il **componente A** da B, C,... e dal eventuale solvente?

- come provare la presenza di un certo ione in soluzione e farlo precipitare in un suo composto poco solubile?

- come purificare **A** dalle impurezze che lo contaminano?

Si può adoperare la **precipitazione selettiva**

Soluzione = sistema omogeneo costituito da:

solvente: ciò che scioglie, componente in maggior quantità

soluto: ciò che viene sciolto, componente in minor quantità

Quando le sostanze sono in differenti stati di aggregazione, si definisce **solvente** la sostanza che conserva il suo stato di aggregazione.

esempio

in una soluzione costituita da **acqua** e **cloruro di sodio**,

acqua è il solvente

cloruro di sodio è il soluto

Soluzione satura: sistema nel quale data una certa quantità di solvente, non è possibile sciogliere ulteriore soluto: si forma il **precipitato** o **corpo di fondo**.

Il precipitato può formarsi **anche nella soluzione e non necessariamente precipitare in fondo**, dipende dalle dimensioni dei cristalli che si formano:
più sono piccoli è più difficilmente vanno sul fondo.



Soluzione satura con precipitato in sospensione



La soluzione a sin è satura di CuSO_4 mentre le altre non sono sature

Soluzione insatura: la quantità di soluto disciolto è *minore* della quantità necessaria affinché la soluzione sia satura ---> non si forma precipitato.

Soluzione sovrasatura: la quantità di soluto disciolto è *maggiore* della quantità necessaria affinché la soluzione sia satura, tuttavia non si forma il precipitato per motivi cinetici.

Le soluzioni sovrasature sono instabili e tendono a raggiungere lo stato di soluzioni sature per precipitazione di soluto in tempi lunghi e con dimensione dei cristalli che dipendono dalle condizioni sperimentali.

Es. famoso CH_3COONa

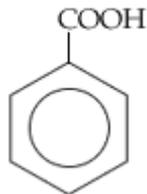
Solubilità di un soluto: quantità massima di soluto che, **ad una certa temperatura**, può sciogliersi una certa quantità di solvente (di solito 100 g, oppure 1 L di solvente).

La **SOLUBILITÀ** di un soluto dipende principalmente da:

natura del solvente e del soluto, Temperatura

altri parametri: presenza altri composti in soluzione (effetto ione a comune, effetto sale), pressione,...

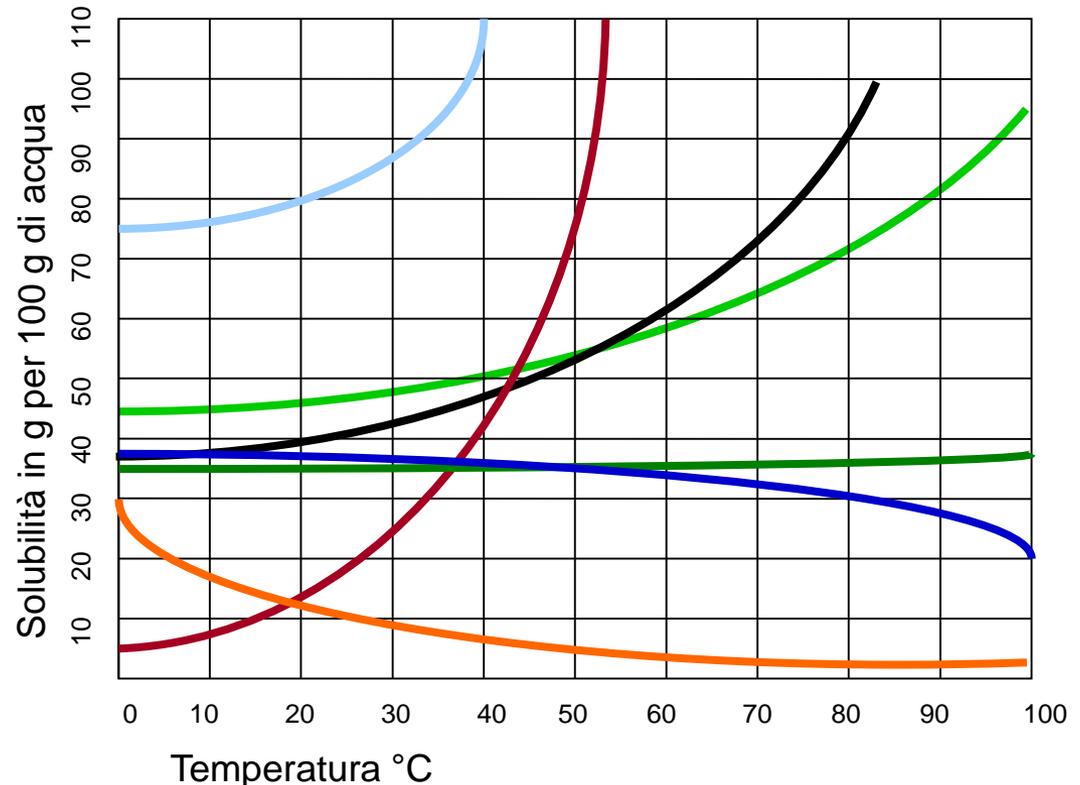
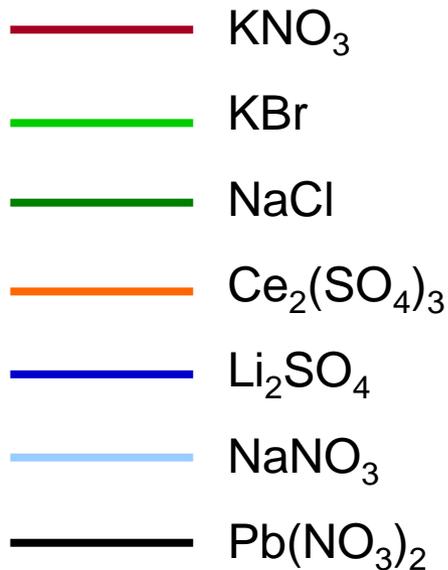
Es. variazione della solubilità acido benzoico in H₂O al variare della T



T °C	g / L
1.0	1.7
95.0	68.0

Dipendenza della solubilità dalla temperatura

La solubilità della maggior parte dei liquidi e dei solidi **aumenta** all'**aumentare** della temperatura.



Si può osservare che la dipendenza della solubilità dalla T è molto diversa per i vari composti. Per es. tale dipendenza è molto forte per KNO_3 ed è invece poco pronunciata per NaCl

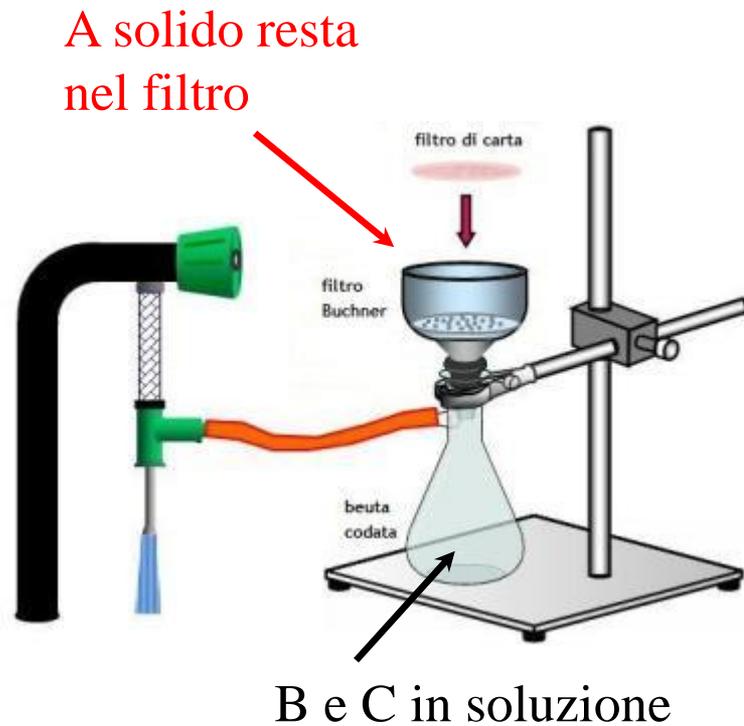
Come sfruttare la solubilità e la sua variazione con la T di un certo soluto **A** per separarlo dagli altri soluti e/o dal solvente?

Per esempio, se si vuole separare tra loro dei solidi che sono mescolati, **A**, B, C, si può sciogliere tutto il soluto in una opportuna quantità di un certo solvente (per es. acqua o altro solvente **caldo**) e poi cercare di far precipitare come solido il solo soluto **A** lasciando gli altri in soluzione,

come???

abbassando la T

Una successiva filtrazione (tecnica per separare solidi da liquidi) permette la separazione di **A** solido dagli altri componenti B, C che restano in soluzione.



Successivamente si può cercare di separare anche B da C nello stesso modo.

Si deve operare opportunamente sui fattori che influenzano la solubilità dei componenti.

È possibile ottenere la precipitazione di molti soluti da una soluzione se:

1 - si abbassa la temperatura della soluzione

Ad es. mettendo la soluzione in un bagno di acqua e ghiaccio (bagnomaria)



2 - si diminuisce quantità di solvente (ad es. per evaporazione,...)

Se si riesce a ottenere una **precipitazione selettiva**, scegliendo opportunamente il solvente e la T, allora si può purificare un soluto dalle sue impurezze.

Esempio

Dal diagramma precedente si desumono le solubilità a 50 °C e 10 °C in g del composto / 100 g di H₂O di KNO₃ e NaCl

	50 °C	10 °C
KNO ₃	75 g	7 g
NaCl	36 g	35 g

140 g di KNO₃ e 20 g di NaCl sono sciolti in 200 g di H₂O a 50 °C. Successivamente la soluzione viene raffreddata a 10 °C. Determinare nei due casi se si forma, quanto pesa e da cosa è costituito il precipitato.

50 °C: la solubilità di KNO_3 è 75 g/100 g di H_2O , quindi 200 g di H_2O possono sciogliere 150 g del composto. Sono presenti 140 g del composto che quindi resta tutto in soluzione.

Per NaCl , la solubilità = 36 g/100 g di H_2O e ragionando come sopra si osserva che anche lui resta tutto in soluzione.

10 °C: la solubilità di KNO_3 è 7 g/100 g di H_2O , quindi 200 g di H_2O possono sciogliere 14 g di sale. Sono presenti 140 g del composto e quindi precipitano e formano il corpo di fondo $140 - 14 = 126$ g.

Per NaCl , la solubilità = 35 g/100 g di H_2O e ragionando come sopra si osserva che resta tutto in soluzione.

In conclusione:

Si è ottenuta una separazione selettiva dei due composti facendo variare la temperatura

Il precipitato è fatto da 126 g di KNO_3 mentre in soluzione sono rimasti 14 g di KNO_3 e 20 g di NaCl

Una filtrazione successiva permette la separazione del solido KNO_3 puro dalla soluzione.

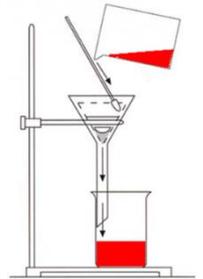
LA RICRISTALLIZZAZIONE: tecnica caldo - freddo

Un composto ottenuto per cristallizzazione può essere sporco/inquinato da altre specie co-precipitate: può essere purificato se viene sciolto nuovamente in un solvente e rifatto precipitare.

Si dice che viene **ri-cristallizzato**.

1) Si scioglie completamente il composto **A** che si vuole purificare da altre sostanze in un solvente a caldo

2) Si filtra la soluzione calda su filtro a pieghe per eliminare le impurezze insolubili a caldo che restano nell'imbuto.



3) La soluzione contenente **A** sciolto passa nel recipiente sotto l'imbuto.

4) Si fa riprecipitare il soluto **A** raffreddando la soluzione a bagnomaria in una poltiglia di acqua e ghiaccio.

5) Si filtra su imbuto di Büchner per recuperare il precipitato **A** che ora è purificato e si butta via la parte liquida che contiene le impurezze solubili a freddo



Requisiti del solvente da cui si cristallizza o ricristallizza

- a) la solubilità del soluto deve essere maggiore a caldo che a freddo
- b) la solubilità delle impurezze deve essere diversa di quella della sostanza in esame
- c) il solvente deve essere chimicamente inerte nei confronti del composto
- d) il solvente deve essere possibilmente poco nocivo ed non infiammabile.

La cristallizzazione va eseguita in recipienti larghi che vanno protetti dalla polvere mettendoci sopra dei fogli di carta da filtro.

Formazione del precipitato

Il meccanismo di formazione dei cristalli è piuttosto complesso e dipende da molti fattori

a) natura del soluto e del solvente

b) temperatura

c) grado di sovrasaturazione della soluzione calda

d) velocità di raffreddamento

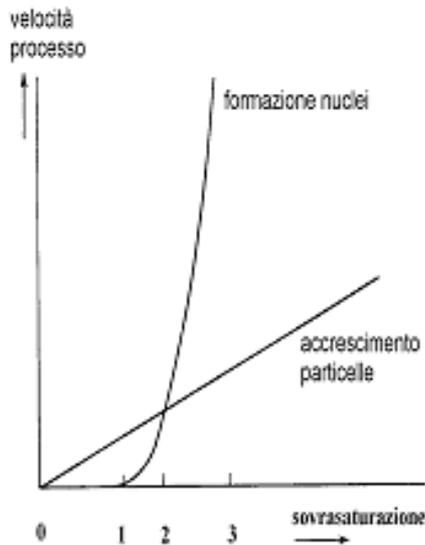
2 aspetti da considerare:

termodinamico

cinetico



Due stadi relativi alla formazione dei cristalli:



a) **nucleazione** (si formano agglomerati di 4 o 5 ioni o molecole che fungono da germi di cristallizzazione per gli altri);

b) **accrescimento** (i germi di cristallizzazione si ingrandiscono).

Attenzione: si vogliono ottenere cristalli di grandi dimensioni:

Motivi: facilità di filtrazione, meno impurezze superficiali.

Dalla teoria:

per ottenere cristalli di dimensioni relativamente grandi è meglio operare con soluzioni che a caldo non siano molto sovrasature e raffreddarle molto lentamente.

Talora la precipitazione è molto lenta:

si può innescare la precipitazione:

- **grattando le pareti dei recipienti producendo dei microframmenti di vetro che fungono da germi di cristallizzazione**

- introducendo dei microcristalli preformati del soluto in soluzione

- introducendo microframmenti di qualunque materiale inerte nei confronti dei componenti della soluzione

La scelta del solvente adatto viene fatta per tentativi e soprattutto usando il buon senso ed esperienza e ricordando che comunemente

il simile scioglie il simile.

In genere per i sali si usa come solvente l'acqua

Per composti organici si usano solventi organici (EtOH, MeOH, eteri, idrocarburi, CH_xCl_y , toluene, DMF, DMSO, AN,...

(attenzione molti sono tossici e/o infiammabili)

SOLUTI	SOLVENTI PIÙ COMUNI
idrocarburi, eteri, ammidi	idrocarburi, eteri, alogenuri alchilici
esteri, nitrocomposti, aldeidi, chetoni	alcoli, diossano
fenoli, ammine, alcoli, acidi carbossilici	alcoli, acqua
sali, composti inorganici	acqua

Altra tecnica di ricristallizzazione molto adoperata

Ricristallizzazione con coppie di solventi

Se non si trova un solvente in cui il soluto sia poco solubile a freddo e molto solubile a caldo o in cui a caldo si decomponga, come si potrebbe fare?

Si scelgono 2 solventi **miscibili** tra loro, in modo tale che:

il soluto (**A**) sia

molto solubile in uno dei due a caldo (1)

insolubile o poco solubile nell'altro a freddo (2)

es. aspirina: molto solubile in EtOH, poco solubile in acqua
fredda

Si scalda il **solv. 1** e si solubilizza A

Si aggiunge alla soluzione qualche goccia del **solv. 2** fino ad intorbidamento della soluzione

Si lascia raffreddare fino a precipitazione

Coppie di solventi più utilizzate:

acqua-alcol,

alcol-benzene (!!!),

benzene-etere di petrolio,

etere di petrolio-acetone,

dimetilformamide-acqua,

dimetilformamide-benzene.

Attenzione: **solventi organici molto pericolosi**: tossici, irritanti, infiammabili, in particolare il benzene è molto pericoloso perché cancerogeno



ESEMPI DI SEPARAZIONI SFRUTTANDO LE SOLUBILITA'

Sia **B** un composto organico non elettrolita contaminato da un acido organico debole **HAc**: entrambi sono insolubili in acqua: come fare a separarli sfruttando questa loro caratteristica?

Ad esempio

1) si potrebbe mettere il miscuglio in una soluzione acquosa debolmente basica (es. con NaOH diluito)

B non reagisce con la base e non si scioglie quindi resta come corpo di fondo

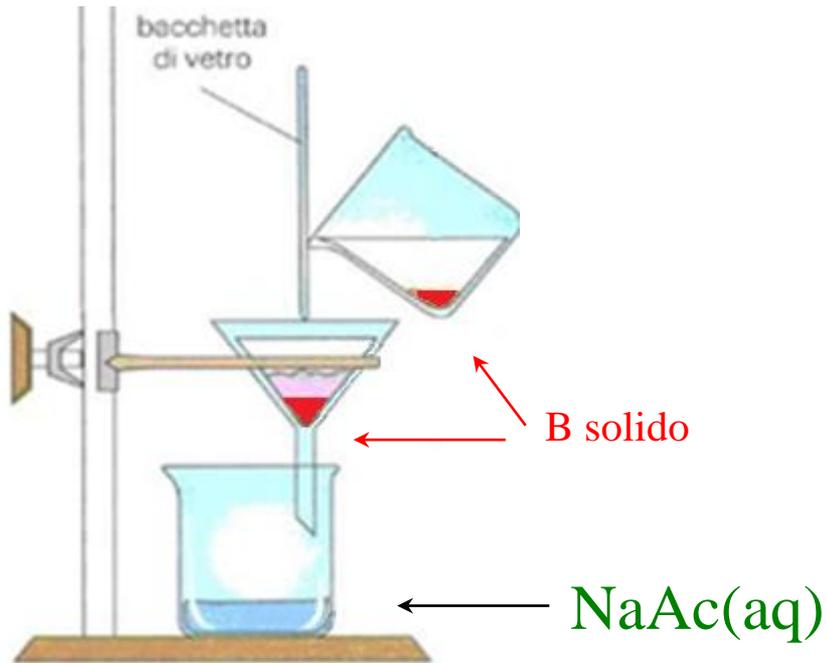
HAc reagisce invece con la base per dare il rispettivo sale.

In genere i sali organici sono molto più solubili dei rispettivi acidi in acqua (perché?)

Quindi $\text{HAc(solido)} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaAc(aq)} + \text{H}_2\text{O}$

NaAc si solubilizza in acqua

Si esegue una filtrazione: **B** è solido e quindi resta nel filtro mentre **NaAc** passa oltre il filtro perché è in soluzione



A questo punto si aggiunge alla soluzione un acido forte, ad esempio HCl

- si riottiene l'acido organico **HAc** che, essendo insolubile in acqua, precipita

Quindi $\text{NaAc(aq)} + \text{HCl} \text{ ---> } \text{HAc(solido)} + \text{NaCl}$

Si esegue una nuova filtrazione (su Buchner) e si separa il prodotto solido **HAc** dall'acqua e da NaCl (solubile in acqua).

Si lava con altra acqua più volte per eliminare l'eccesso di HCl filtrando ogni volta il solido.

Perché se si mescolano poche gocce di una soluzione di NaOH con una contenente FeSO₄ precipita selettivamente il solido Fe(OH)₂, (verde)?

La stessa domanda vale per quasi tutte le esperienze di analisi qualitativa fatta nella I esperienza.

La solubilità dei due composti puri in H₂O a 25 °C è molto elevata: NaOH (1090 g/L), FeSO₄ (256 g/L)

Si possono fare soluzioni separate dei due composti molto concentrate senza avere precipitazione.

I due composti sono totalmente dissociati in soluzione.

Ma quando si mescolano assieme:



In che condizioni sperimentali precipita Fe(OH)₂?



$$[\text{Fe}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2 = K_{\text{ps}} = 7.9 \times 10^{-15} \text{ a } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

Si osserva precipitazione se $[\text{Fe}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2 > K_{\text{ps}}$

Es. 10 gocce di una soluzione contenente FeSO_4 0.10 M sono aggiunte a 10 gocce di NaOH 2.00 M e alla miscela risultante vengono aggiunti 2.00 mL di H_2O .

$$\text{mm FeSO}_4 = 151.91 \quad \text{mm NaOH} = 40.00 \text{ g/mol}$$

- 1) Le soluzioni delle due specie originali presentano precipitato?
- 2) La miscela delle due presenta precipitato?

Soluz FeSO_4 0.1 M \longrightarrow 0.1 mol/L \longrightarrow 15.19 g/L
poiché la solub. = 256 g/L non si forma precipitato

Soluz NaOH 2 M \longrightarrow 2 mol/L \longrightarrow 80 g/L
poiché la solub. = 1090 g/L non si forma precipitato

1 goccia = circa 50 μL , 10 gocce = 500 μL = **0.5 mL**

mol di FeSO_4 0.1 mol : 1000 mL = x mol : 0.5 mL = 5×10^{-5} mol

mol di NaOH: 2 mol : 1000 mL = x mol : 0.5 mL = 1×10^{-3} mol

M approssimata?

mol/V totale(L)

[FeSO_4] $5 \times 10^{-5} / (0.5 + 0.5 + 2.0) \times 10^{-3} = 0.017$

[NaOH] $1 \times 10^{-3} / (0.5 + 0.5 + 2.0) \times 10^{-3} = 0.33$

$$[\text{Fe}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2 = 1.8 \times 10^{-3} > K_{ps} (7.9 \times 10^{-15})$$

Precipita

Sfruttando il fenomeno appena descritto si possono separare selettivamente ioni di specie diverse in soluzione.

Ad es. una soluzione contiene glucosio e vari ioni metallici i cui idrossidi sono poco solubili come Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} Come fare per ottenere il glucosio puro?

Si aggiunge alla soluzione una certa aliquota di NaOH e si ottiene la precipitazione selettiva degli idrossidi degli ioni metallici.
Si filtra e si tiene la soluzione in cui è ora presente solo il glucosio.

Esempio di verifica che la tecnica di purificazione di un prodotto con tecnica caldo - freddo è valida

11.5 g di soluto (**s**) sono formati da 10 g del prodotto (**P**) e da 1.5 g di impurezze (**I**). Per purificare **P** si vuole adoperare la ricristallizzazione caldo / freddo con un solvente nel quale la solubilità di **P** e di **I**, espresse in g/L, sono le seguenti:

	Prodotto	Impurezze
	g/L	g/L
100 °C	11	20
5 °C	0.5	1

Si mette **s** in 1 litro di solvente e si scalda fino a 100 °C

Tutto va in soluzione

Eventualmente si filtra a caldo su filtro a pieghe per eliminare possibili impurezze insolubili a caldo

Si raffredda a 5 °C:

Che cosa precipita ?

P: restano in soluzione 0.5 g:

precipitano 10 g - 0.5 g = **9.5 g**

I: resta in soluzione 1 g:

precipitano 1.5 g - 1 g = **0.5 g**

Con la prima ricristallizzazione non si è ottenuto **P** puro.

Infatti il soluto dopo prima purificazione = 9.5 g **P** + 0.5 g **I**

II ricristallizzazione:

Si mette il soluto in 1 l di solvente e si scalda fino a 100 °C

Si filtra eventualmente a caldo la soluzione

Si raffredda a 5 °C e si lascia precipitare

Che cosa precipita ?

P: restano in soluzione 0.5 g:

$$\text{precipitano } 9.5 \text{ g} - 0.5 \text{ g} = \mathbf{9.0 \text{ g}}$$

I: restano in soluzione 0.5 g:

$$\text{precipitano } 0.5 \text{ g} - 0.5 \text{ g} = \mathbf{0.0 \text{ g}}$$

P è puro

Ci sono volute 2 ricristallizzazioni

Si è perso 1 g di P perché P è parzialmente solubile anche nel solvente freddo a 5 °C

BISOGNA SCEGLIERE TRA

QUALITÀ E QUANTITÀ DEL PRODOTTO

Altro esempio di purificazione per ricristallizzazione caldo-freddo

da una sintesi si sono ottenuti 0.9012 g di acido benzoico che si vuole purificare dalle tracce di varie impurezze con peso 0.050 g.

- Come fare per ottenere a. benzoico puro con una ricristallizzazione caldo-freddo con acqua?

- Quanto se ne perde?

	a.benzoico	Impurezze
	g/L	g/L
95 °C	68	20
5 °C	1.7	5.0

solubilità

È necessario solubilizzare completamente l'a. benzoico

Quanti mL di acqua a 95 °C servono per sciogliere tutto l'a. benzoico?
Questa quantità scioglie anche tutte le impurezze presenti?

$$68 \text{ g} : 1000 \text{ mL} = 0.9012 \text{ g} : x \text{ mL}$$

$x = 13 \text{ mL}$ necessari per sciogliere tutto l'a. benzoico e ottenere una soluzione satura a 95 °C.

Le impurezze si sciolgono completamente in 13 mL di acqua a 95 °C?

$$20 \text{ g} : 1000 \text{ mL} = x \text{ g} : 13 \text{ mL}$$

$x = 0.26 \text{ g}$ di impurezze si possono sciogliere in 13 mL a 95 °C:
poiché sono presenti solo 0.050 g, esse si sciolgono completamente.

Filtrare immediatamente a caldo su imbuto a pieghe solo se ci sono dei residui insolubili a caldo (es. polvere, boiling chp, etc.)

Se si ritiene che non ci siano residui insolubili, non filtrare. Infatti durante la filtrazione sicuramente si perde un po' di a. benzoico. Conviene?

Se non si è filtrato, cosa c'è in soluzione?

0.9012 g di a. benzoico e 0.050 g di impurezze

Si raffredda la soluzione a 5 °C.

Di cosa è costituito il precipitato?

Quanto a. benzoico si perde?

Dalla tabella di solubilità per l'a. benzoico a 5 °C:

$$1.7 \text{ g} : 1000 \text{ mL} = x \text{ g} : 13 \text{ mL}$$

$x = 0.022$ g di a. benzoico restano in soluzione perché l'a. benzoico è un po' solubile anche a 5 °C

quindi precipitano $0.9012 - 0.022 \text{ g} = 0.879$ g di a. benzioco

Nel precipitato sono presenti impurezze o queste sono rimaste tutte nella soluzione?

Dalla tabella di solubilità per le impurezze a 5 °C:

$$5 \text{ g} : 1000 \text{ mL} = x \text{ g} : 13 \text{ mL}$$

$x = 0.065$ g di impurezze che si sciolgono in 13 mL a 5 °C

Poiché ci sono solo 0.050 g di impurezze, essere restano **tutte** in soluzione e non precipitano.

Se adesso si filtra il precipitato su imbuto di Buchner, si ottengono g 0.8792 di a. benzoico puro

Si sono persi 0.022 g di a. benzoico ma i restanti sono puri.

$$\text{resa \%} = 0.879 / 0.9012 = 98\%$$

Come abbassare la temperatura di una soluzione

Bagnomaria sia per riscaldare che per raffreddare in modo lento ma sicuro



a casa: cioccolata



H₂O a varie T



Recipiente per bagnomaria in lab

Spesso basta un becker dentro ad un altro pieno d'acqua alla giusta T.

Per avere 0 °C si usa un bagnomaria con una miscela di H₂O e ghiaccio

Per T < 0° si possono scegliere miscele di ghiaccio + NaCl

Per T << 0° si usano solventi diversi, come EtOH oppure acetone pre-raffreddati con cool-finger.



Per T molto basse

CO₂ solida (ghiaccio secco) per T = -78 °C

costo: 3 euro/kg

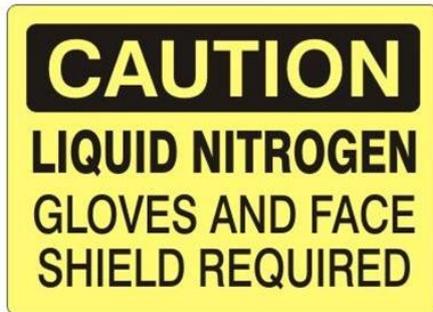
attenzione: pericolo di
ustioni da freddo, asfissia



N_2 liquido per $T = -196\text{ }^\circ\text{C}$

attenzione: pericolo di
ustioni da freddo, asfissia

costo: 1 euro/L



Recipienti speciali per criogenia



produzione,
trasporto, uso di DPI
per N₂ liquido



He liquido per $T = -269 \text{ } ^\circ\text{C}$

attenzione: estremamente pericoloso
ustioni da freddo, asfissia

costoso (20 euro/L): usato solo per casi speciali, ad
esempio apparecchiature che funzionano con magneti
superconduttori come risonanza nucleare NMR

