

7. Analisi Gravimetrica

(Skoog *et al.*, Cap.12)

ESAME SCRITTO: par.: 7.5 e 7.6

ESAME ORALE: Tutto

| Numero paragrafo | Argomento | Pagina |
|-----------------------------|---|---------------|
| 7.1 | Aspetti teorici | 2 |
| 7.2 | Operazioni nell'analisi gravimetrica | 4 |
| 7.3 | Curva di pirolisi di una sostanza | 15 |
| 7.4 | Errori nei procedimenti gravimetrici | 17 |
| 7.5 | Calcoli nell'analisi gravimetrica | 18 |
| 7.6 | Analisi Indiretta | 28 |

7.1. Aspetti teorici

Con il termine "**ANALISI GRAVIMETRICA**" o **PONDERALE** o per **PESATA** si intende l'insieme delle operazioni impiegate in Chimica Analitica per separare, "quantitativamente", un particolare costituente da una miscela pervenendo alla sua determinazione mediante l'operazione di pesata, condotta con una bilancia analitica (sensibilità ± 0.1 mg).

METODI PER "ESTRARRE" DA UNA MISCELA UN COMPONENTE:

- ❖ PRECIPITAZIONE
- ❖ ELETTRODEPOSIZIONE (ELETTRODEPOSITAZIONE)
- ❖ ESTRAZIONE
- ❖ VOLATILIZZAZIONE

METODI PER PRECIPITAZIONE: La separazione è condotta mediante la formazione di un composto poco solubile. La precipitazione rappresenta, indubbiamente, il metodo più largamente utilizzato nel campo della Gravimetria e, nonostante presenti numerosi svantaggi e numerosi fattori da controllare durante la fase di precipitazione, è tutt'oggi impiegata.

Requisiti per l'analisi Gravimetrica

Indipendentemente dal tipo di metodo impiegato, una determinazione gravimetrica fornisce un risultato accurato solo se il procedimento impiegato soddisfa ai seguenti requisiti:

- 1) La separazione del componente cercato è "***quantitativamente***" completa
- 2) La specie isolata è assolutamente pura
- 3) Il prodotto pesato ha una composizione chimica, stechiometria, definita

In pratica i requisiti definiti non sono rigorosamente verificati.

INCONVENIENTI NELL'ANALISI GRAVIMETRICA:

- ❖ NON COMPLETA ESTRAZIONE DEL COMPONENTE
- ❖ CONTAMINAZIONE DEL COMPOSTO ISOLATO
- ❖ COMPOSIZIONE NON DEFINITA DEL PRODOTTO OTTENUTO E PESATO

7.2. Operazioni nell'analisi gravimetrica

Se, a titolo di esempio, si considera come procedimento di analisi gravimetrica uno qualunque di quelli condotti mediante reazione di precipitazione, le operazioni che sono impiegate sono:

- 1) Preparazione del campione: dissoluzione, concentrazione ed evaporazione**
- 2) Precipitazione**
- 3) Digestione del precipitato**
- 4) Filtrazione del precipitato**
- 5) Lavaggio del precipitato**
- 6) Essiccamento del precipitato**
- 7) Conversione, dove è possibile, del precipitato in una forma stabile per l'operazione di pesata**
- 8) Pesata con l'impiego di una bilancia analitica (sensibilità ± 0.1 mg)**

Preparazione del campione: dissoluzione, concentrazione ed evaporazione

Se il campione su cui deve essere eseguita l'analisi è solido, la prima operazione consiste nella sua **dissoluzione** nell'opportuno solvente che, nella maggioranza dei casi, è rappresentato da acqua bidistillata.

In casi particolari, tuttavia, può essere richiesto come solvente, acqua bollita di recente (senza CO_2) oppure acqua esente da cloruri (Argentometria).

Se il campione da analizzare, invece, è allo stato liquido la **dissoluzione** del campione consiste, praticamente, nella sua diluizione nel solvente impiegato.

Il volume della soluzione ottimale, sul quale è condotta l'analisi, è tra 100 e 300 cm^3 , pertanto è necessario, a volte, **concentrare** il campione fino al volume desiderato.

Per tale scopo si fa uso del bagnomaria nel quale è posta la soluzione da concentrare. La soluzione in particolare è posta in recipienti di larga apertura (capsule in porcellana o becher) che consentono una rapida **evaporazione** del solvente.

Poiché, spesso, l'operazione di evaporazione del solvente richiede tempo è conveniente porre sul recipiente un vetro da orologio, di idonee dimensioni, che evita, così, la caduta di impurezze (polvere, fuliggine, ecc...) in seno alla soluzione.

Precipitazione

Questa rappresenta l'operazione più importante dell'intera procedura.

L'ottenimento di risultati accurati (concordanza tra il valore *vero* e il valore *ottenuto*) dipende dalla corretta esecuzione di questa operazione nonché dal controllo di tutta una serie di fattori importanti nella operazione di **precipitazione**.

La precipitazione ha luogo allorché un reattivo, specifico, reagisce con la specie in esame.

Il reattivo impiegato, definito agente precipitante, nell'analisi quantitativa, deve soddisfare a particolari requisiti come:

- elevato grado di purezza
- inerzia con il solvente e agenti atmosferici (O_2 , CO_2 , pulviscolo, ecc...)

REQUISITI PER UNA CORRETTA PRECIPITAZIONE:

1) Il precipitato formato deve essere "quantitativamente" insolubile.

Ciò significa che la quantità che resta in soluzione, in base all'equilibrio dettato dal prodotto di solubilità del sale, deve essere inferiore al peso minimo apprezzato con l'impiego di una bilancia analitica (sensibilità dello strumento). Tale limite è, in pratica, $\sim \pm 0.2$ mg.

2) Il precipitato formato deve essere facilmente filtrabile e in uno stato fisico tale da poter essere facilmente lavato.

3) Il precipitato deve essere facilmente seccato o, dove richiesto, deve essere facilmente calcinato per dare luogo a una sostanza direttamente pesabile, di costituzione chimica definita.

4) Il reattivo precipitante deve essere altamente specifico o almeno selettivo nei confronti della specie che si vuole precipitare.

5) Il reattivo precipitante non deve possedere "impurezze" che contaminino il precipitato mediante processi di occlusione o co-precipitazione.

FATTORI CHE INFLUENZANO LA PRECIPITAZIONE:

Effetto dello ione in comune sulla solubilità

Dall'espressione del prodotto di solubilità si osserva che, se la concentrazione di uno ione è aumentata in una soluzione in equilibrio con il precipitato, la concentrazione dell'altro ione, che costituisce il precipitato, deve diminuire perché sia rispettata la legge dell'equilibrio: la conseguenza è la formazione di una maggiore quantità di fase solida.

Questo principio, definito "effetto dello ione a comune", si sfrutta per ridurre la solubilità di un precipitato.

L'effetto dello ione a comune, in generale, è applicato nelle operazioni di precipitazione e di lavaggio di un precipitato. La sostanza, aggiunta al solvente di lavaggio, deve essere volatile in quanto nelle operazioni successive, di essiccamento del precipitato e/o della calcinazione, deve essere facilmente allontanato.

Condizioni di precipitazione

Un precipitato costituito da una fase cristallina avente dimensioni dell'ordine di 50–100 μm risulta più facilmente filtrabile.

Nella precipitazione di Fe^{3+} per aggiunta di OH^- (mediante NH_3), può accadere che, nonostante il prodotto di solubilità sia stato superato, non si ha la precipitazione di $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$. Si è realizzata una soluzione soprassatura (quantità disciolta maggiore della solubilità del solido). Indicando con Q la concentrazione reale del soluto in soluzione e con S la concentrazione all'equilibrio del soluto, si definisce soprassaturazione relativa R :

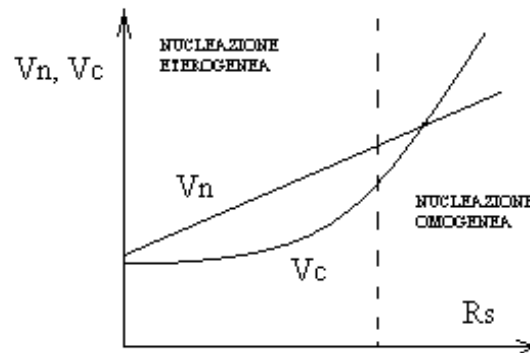
$$R = (Q - S) / S$$

Per ottenere un solido con dimensioni elevate dei cristalliti occorre operare in soluzioni con basso valore di R .

Nel processo di formazione del solido, sono importanti, inoltre, due aspetti da controllare:

V_N (velocità di nucleazione): numero di nuclei di cristallizzazione nell'unità di tempo: quest'ultima deve essere bassa, così da avere un piccolo numero di nuclei.

V_C (velocità di crescita dei cristalli): accrescimento dei nuclei formati nell'unità di tempo: quest'ultima deve essere elevata, così da far accrescere i singoli cristalliti.



Per condurre una corretta precipitazione in soluzione deve essere: R bassa e $V_C > V_N$.

Tali condizioni si realizzano evitando elevate concentrazioni di reattivo precipitante nella soluzione: quindi la precipitazione deve eseguirsi in soluzioni diluite di analita utilizzando soluzioni diluite di reagente e l'aggiunta va condotta sotto continua agitazione.

La solubilità di un solido dipende dalle dimensioni delle particelle, secondo l'equazione:

$$\ln \frac{S_r}{S} = \frac{2M\sigma}{iRT\rho r} \quad (\text{diametro} < 10 \mu\text{m})$$

dove S_r è la solubilità di un cristallo di raggio r , S è la solubilità di un cristallo di raggio infinito, M rappresenta il peso molecolare del soluto, σ è la tensione superficiale, i è il numero di ioni costituenti il soluto, R è la costante dei gas mentre T è la temperatura e ρ rappresenta la densità.

La solubilità è indipendente dalle dimensioni dei cristalliti per particelle con diametro superiore a $10 \mu\text{m}$.

Precipitazione omogenea

L'agente precipitante non è aggiunto come tale, ma è lentamente generato e direttamente in soluzione, così da eliminare la formazione di eccessi locali.

| Agente precipitante | Reazione |
|---|---|
| $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ | $(\text{NH}_2)_2\text{CO} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{OH}^-$ |
| $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{S})-\text{NH}_2$ | $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{S})-\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{S}$ |
| NH_2HSO_3 | $\text{NH}_2\text{HSO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{NH}_4^+ + \text{SO}_4^{2-}$ |
| $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$ | $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO} + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{CH}_3\text{OH} + 3\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$ |

Digestione del precipitato

Quando si è sicuri che la precipitazione sia completa, il precipitato è posto su bagnomaria.

Questa operazione va sotto il nome di **digestione** del precipitato, ed è importante in quanto intervengono fattori che hanno come scopo quello di migliorare le caratteristiche fisiche del precipitato per la fase successiva, quella di filtrazione.

Durante la fase di digestione del precipitato le particelle, eventualmente formate, come i colloidi coagulano al fine di formare particelle che si filtrano meglio.

I cristalli più piccoli, in particolare, si ridisciolgono e riprecipitano sulla superficie delle particelle di area maggiore così da formare agglomerati più grandi, che, quindi, non passano attraverso il filtro.

Un ulteriore vantaggio della fase di digestione è che i cristalli perdono molte delle loro impurezze solubili migliorando così l'esito della pesata finale.

La digestione, tuttavia, non è sempre possibile per tutti i tipi di precipitati in quanto alcuni sali risultano instabili in soluzione calda decomponendosi, oppure all'aumentare della temperatura si favorisce il processo di ridissoluzione del sale comportando perdita di materiale per le operazioni successive.

Filtrazione

Per separare un solido (precipitato) dalla soluzione ci si serve della tecnica di **filtrazione**.

Essa rappresenta una delle operazioni più importanti dell'analisi gravimetrica, unitamente alla precipitazione, in quanto l'esito dell'analisi dipende considerevolmente anche da questa operazione.

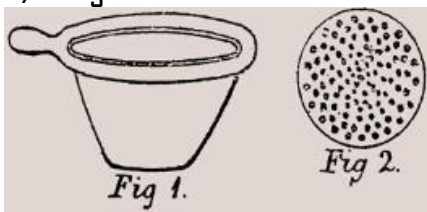
La filtrazione è condotta trasferendo, "quantitativamente", il precipitato dal recipiente, dove è avvenuta la precipitazione e l'eventuale digestione, in un opportuno mezzo di filtrazione.

Il trasferimento, quantitativo, è eseguito mediante numerose e piccole porzioni di acqua oppure di solvente organico, come alcol etilico (C_2H_5OH) o di acetone (CH_3COCH_3), freddo. E' necessario che il solvente sia freddo per ridurre eventuali processi di dissoluzione del precipitato con l'aumento di temperatura.

I mezzi di filtrazione più comunemente impiegati sono:

1) Carta

2) Crogiuolo di Gooch



3) Crogiuolo a setto poroso



4) Crogiuolo di porcellana porosa



La natura del mezzo filtrante dipende sia dalla natura fisica del precipitato, sia dal trattamento successivo al quale sarà sottoposto il precipitato.

Essiccamento e Calcinazione del precipitato

L'**essiccamento** è l'operazione mediante la quale l'acqua presente nel precipitato è allontanata. L'acqua presente in un precipitato può essere di natura differente, ad esempio a seguito del lavaggio, durante la fase di filtrazione resta acqua inglobata nel precipitato.

L'operazione di essiccamento è richiesta in quanto il peso che si otterrebbe, se non eseguisse l'essiccamento, sarebbe falsato dalla sua presenza.

Se il precipitato è sufficientemente stabile alle temperature alle quali l'acqua si allontana, allora si preferisce riscaldare il precipitato in una stufa a temperatura non superiore a 120 °C. Dopo questa operazione il precipitato "secco", si alloggia in un essiccatore fino a raffreddamento e poi si pesa.

In alcuni casi l'acqua che è presente nel precipitato non si allontana per semplice riscaldamento in stufa e si ricorre, allora, ad allontanarla mediante l'operazione di **calcinazione**.

In genere durante la calcinazione può avvenire la decomposizione del precipitato passando, così, a un'altra forma.

È importante che alla fine della calcinazione sia nota la composizione stechiometrica del composto.

È conveniente, tuttavia, mantenersi a temperature inferiori a quella di decomposizione del solido.

Ad esempio, BaSO_4 contiene acqua assorbita che, alla temperatura di $120\text{ }^\circ\text{C}$, si allontana. Tuttavia contiene acqua occlusa che, a questa temperatura, non si allontana.

Sperimentalmente è stato visto che bisogna arrivare a $800\text{ }^\circ\text{C}$ per allontanare tutta l'acqua e quindi pesare il precipitato come BaSO_4 .

Se si riscalda il precipitato al di sopra di $900\text{ }^\circ\text{C}$ si decompone in accordo alla reazione:



Questa reazione diviene, però, apprezzabile solo se si raggiunge una temperatura di $1400\text{ }^\circ\text{C}$.

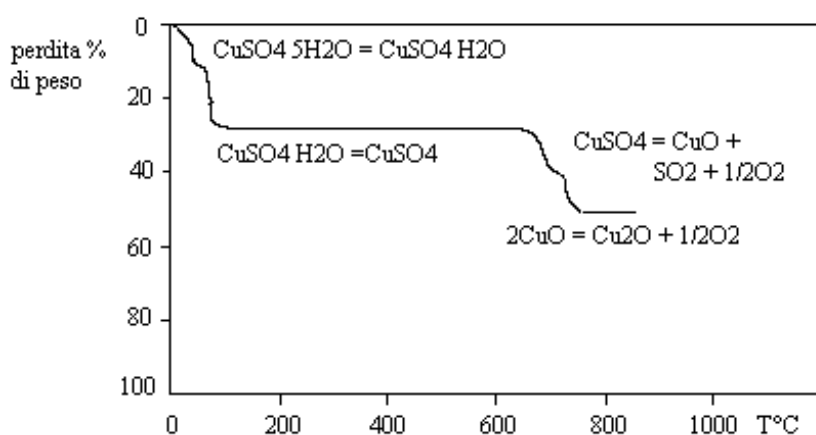
7.3. Curva di pirolisi di una sostanza

Per stabilire la temperatura di calcinazione di un precipitato, è conveniente studiare la sua curva di pirolisi.

La suddetta curva si ottiene riportando in ordinate la perdita in peso che subisce, durante la fase di riscaldamento, il precipitato e in ascisse l'incremento di temperatura (oppure la variazione di tempo).

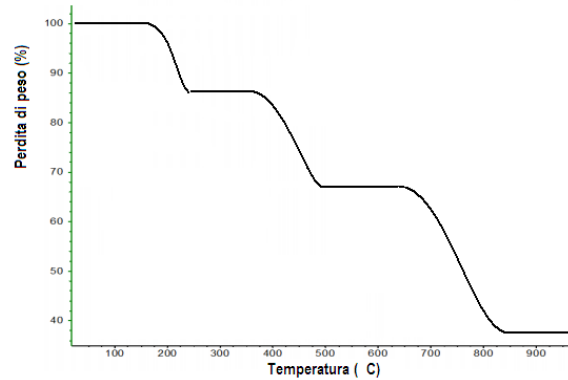
Ogni tratto orizzontale corrisponde a costanza di peso del precipitato.

Di seguito è riportata la curva di pirolisi del solfato di rame(II) idrato:



Esempio

Dalla curva termogravimetrica dell'ossalato di calcio si osserva che:



| Step | Reaction | Theoretical Mass Loss | Measured Mass Loss |
|------|---|-----------------------|--------------------|
| 1 | $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ | 12.33% | 12.30% |
| 2 | $\text{CaC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO}$ | 19.17% | 18.90% |
| 3 | $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ | 30.12% | 29.93% |

- 1) nell'intervallo 18 °C – 102 °C, si pesa bene come **CaC₂O₄·H₂O**
- 2) nell'intervallo 102 °C – 226 °C, non ha composizione definita
- 3) nell'intervallo 226 °C – 398 °C, si pesa bene come **CaC₂O₄**
- 4) nell'intervallo 420 °C – 660 °C, si pesa bene come **CaCO₃**
- 5) nell'intervallo 838 °C – 1026 °C, si pesa bene come **CaO**

7.4. Errori nei procedimenti gravimetrici

L'esecuzione delle operazioni precedentemente definite portano, inevitabilmente, degli errori che in ultimo influenzano il risultato finale.

TIPI DI ERRORI:

- **DETERMINATI**
- **INDETERMINATI**

Gli errori che, frequentemente, si presentano nell'esecuzione di un'analisi gravimetrica sono:

- 1) errori connessi nel pesare il crogiuolo, il campione o il precipitato
- 2) errori legati alla variazione di composizione del campione o del precipitato, durante le operazioni di pesata, dovuta a fenomeni di assorbimento o perdita di umidità
- 3) errori dovuti alla perdita del campione durante, principalmente, le operazioni di filtrazione o di trasferimento del precipitato
- 4) errori di incompleta precipitazione
- 5) errori legati alla tecnica di precipitazione impiegata

7.5. Calcoli nell'analisi gravimetrica

I calcoli dell'analisi gravimetrica sono di tipo stechiometrico in quanto consistono, generalmente, nel determinare dai dati sperimentali la quantità di un certo costituente nel campione e di esprimerla in percentuale.

Se il componente da analizzare, a seguito della opportuna procedura sperimentale eseguita, è ottenuto direttamente come tale, si applica la seguente relazione:

$$\% \text{ di sostanza} = ((\text{peso della sostanza trovata}) \times 100) / \text{peso del campione}$$

Esempio

Un campione di 2.000 g di una miscela costituita da SiO_2 e da KCl è analizzata per stabilire il contenuto di SiO_2 .

Dopo la dissoluzione di KCl in acqua, si ottiene un residuo di 0.753 g.

Calcolare la % di SiO_2 nel campione.

In accordo all'equazione definita in precedenza si ha:

$$\begin{aligned} \% \text{ di } \text{SiO}_2 &= ((\text{peso di } \text{SiO}_2) \times 100) / \text{peso del campione} = \\ &= (0.753 \text{ g} \times 100) / 2.000 \text{ g} = 37.6\% \end{aligned}$$

In altri casi, invece, la sostanza che si vuole determinare è contenuta nel prodotto finale ma non è possibile direttamente relazionarla alla quantità di prodotto ottenuto.

In questo caso bisogna definire il "**fattore gravimetrico**".

Esso è definito come il rapporto tra il peso atomico o molecolare della sostanza cercata e il peso atomico o molecolare del prodotto ottenuto a fine procedura.

È importante, inoltre, che sia al numeratore sia al denominatore, ci sia lo stesso numero di atomi della specie considerata.

Esempio

Il contenuto, in un campione, di zolfo, S, è ottenuto trasformandolo tutto in acido solforico, H_2SO_4 , e poi precipitandolo con un sale di Ba, in solfato di bario, $BaSO_4$. Calcolare il fattore gravimetrico.

In conclusione, quindi, si ha: $S \rightarrow BaSO_4$

Il fattore gravimetrico è:

$$P.A.(S)/P.M.(BaSO_4) = (32.06 \text{ g/mol})/(233.42 \text{ g/mol}) = 0.1374$$

Il fattore gravimetrico rappresenta, praticamente, quanto della sostanza da determinare, in questo caso S, è presente in 1.0 g del prodotto finale ottenuto, in questo caso $BaSO_4$.

Ottenuto il fattore gravimetrico, moltiplicandolo per la massa di prodotto ottenuto, si ha il corrispondente valori, in grammi, di zolfo presente nel campione di partenza.

$$\% \text{ di sostanza} = \frac{(\text{peso della sostanza} \times \text{fattore gravimetrico} \times 100)}{\text{peso del campione}}$$

Tabella di alcuni fattori gravimetrici:

| Sostanza pesata | Sostanza da determinare | Fattore gravimetrico |
|-----------------|----------------------------|--------------------------------------|
| $AgCl$ | Cl | $Cl/AgCl$ |
| U_3O_8 | U | $3U/U_3O_8$ |
| B_2O_3 | $Na_2B_4O_7 \times 10H_2O$ | $Na_2B_4O_7 \times 10H_2O / 2B_2O_3$ |
| Fe_2O_3 | Fe_3O_4 | $2Fe_3O_4 / 3Fe_2O_3$ |

Applicazioni della GRAVIMETRIA

1) Dosaggio dell'Acqua di cristallizzazione di un sale idrato
($\text{BaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BaCl}_2$)

2) Dosaggio dello ione Cloro (Cl^-)
($\text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$)

3) Dosaggio dello ione Solfato (SO_4^{2-})
($\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4$)

4) Dosaggio dello ione Ferro (Fe^{3+})
($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$)

5) Dosaggio dello ione Alluminio (Al^{3+})
($\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$)

6) Dosaggio dello ione Calcio (Ca^{2+})
($\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{CaCO}_3$)

7) Dosaggio dello ione Magnesio (Mg^{2+})
($\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$) oppure ($\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_8\text{ON})_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$)

8) Dosaggio dello ione Zinco (Zn^{2+})
($\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$)

9) Dosaggio dello ione Nichel (Ni^{2+})
($\text{Ni}^{2+} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}_2(\text{NO})_2\text{Ni}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2(\text{NOH})_2$)

10) Dosaggio dello ione Mercurio (Hg^{2+})
($\text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{HgS}$)

11) Dosaggio dello ione Fosfato (PO_4^{3-})
($\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$)

Altre determinazioni per via GRAVIMETRICA

- 1) Analisi di un Calcare
- 2) Analisi di un Silicato
- 3) Analisi di un Ottone

ESEMPI DI DOSAGGI GRAVIMETRICI

Dosaggio dell'acqua di cristallizzazione di un sale idrato

Esempio. Cloruro di Bario biidrato, $\text{BaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$

Materiale occorrente: Pesafiltri, Stufa elettrica termoregolata fino a 150 °C.

Il cloruro di bario, cristallizza con due molecole di acqua, $\text{BaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$, che per riscaldamento sono allontanate.

Riscaldando, quindi, il sale a una opportuna temperatura si può allontanare il contenuto di acqua e, in maniera indiretta, andando a pesare il sale anidro, si può risalire al contenuto di acqua di cristallizzazione.

Su questo principio analitico si basa la determinazione del contenuto di "umidità" di una sostanza.

Il sale è pesato in un pesafiltri e alloggiato, con il coperchio aperto, in una stufa alla temperatura di 105 °C, temperatura sufficiente per allontanare le due molecole di acqua e, inoltre, si è sicuri di essere lontani da una temperatura di decomposizione del sale.

L'operazione di riscaldamento, è poi seguita da quella di raffreddamento del pesafiltri, contenente il sale, riponendolo, con il coperchio aperto, in un essiccatore. In ultimo si pesa.

L'insieme delle operazioni descritte è ripetuto più volte fino al raggiungimento di un peso costante del sale.

DATI RACCOLTI:

| | |
|---|----------|
| Peso di $\text{BaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ iniziale | 0.9824 g |
| Peso della sostanza dopo riscaldamento | 0.8378 g |
| Quantità di H_2O allontanata | 0.1446 g |

$$\% \text{H}_2\text{O eliminata} = (0.1446 \text{ g} \times 100) / (0.9824 \text{ g}) = 14.7\%$$

P.M. ($\text{BaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$) = 244.31 g/mol

P.M. ($2\text{H}_2\text{O}$) = 36.032 g/mol

% H_2O teorica in $\text{BaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ =

$$(36.032 \text{ g/mol} \times 100) / (244.31 \text{ g/mol}) = 14.7\%$$

Determinazione per via gravimetrica del contenuto di Pb in una soluzione di $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

Reazione alla base del metodo: $\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{PbSO}_4 \downarrow$

P.A.(Pb) = 207.21 g/mol

P.M.(PbSO_4) = 303.25 g/mol

fattore gravimetrico = P.A.(Pb)/P.M.(PbSO_4) = 0.6833

crogiuolo utilizzato in porcellana poroso

Supponiamo che la soluzione di $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ abbia un titolo di 0.5 M e supponiamo, inoltre, di prelevare, con l'impiego di una pipetta tarata, 25.00 cm^3 di soluzione.

Il reattivo precipitante, costituito da una soluzione di $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, è aggiunto in quantità tale, 10 cm^3 , da rimanere in eccesso in soluzione.

Ciò garantisce che tutto lo ione Pb^{2+} sia precipitato.

$$n(\text{Pb}^{2+}) = (0.5 \text{ mol/dm}^3) \times (25 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) = 1.25 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n(\text{SO}_4^{2-}) = n(\text{Pb}^{2+}) = 1.25 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

In accordo alla reazione di precipitazione si ha:

$$n(\text{PbSO}_4) = n(\text{Pb}^{2+}) = 1.25 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$g(\text{PbSO}_4) = n \times \text{P.M.}(\text{PbSO}_4) = (1.25 \times 10^{-2} \text{ mol}) \times (303.25 \text{ g/mol}) = 3.7906 \text{ g}$$

La portata a peso costante del crogiuolo consiste nel tenere il crogiuolo in stufa, ad esempio, per 90 minuti, trasferirlo in essiccatore per 30 minuti e poi pesarlo.

Questa operazione è ripetuta fino a quando due pesate successive differiscono sull'ultima cifra decimale di ± 2 unità sulla bilancia analitica (± 0.2 mg).

Tabella dati:

| peso crogiuolo [•] /g | peso crogiuolo con PbSO ₄ [•] /g | quantità PbSO ₄ /g |
|--------------------------------|--|-------------------------------|
| 14.0738 | 17.8740 | 3.8002 |

[•](peso riferito a costanza)

Il fattore gravimetrico, per questa determinazione, è dato da:

$$\text{fattore gravimetrico} = \text{Pb}/\text{PbSO}_4 = \text{P.A.}(\text{Pb})/\text{P.M.}(\text{PbSO}_4) = 0.6833$$

$$g(\text{Pb}^{2+}) = g(\text{PbSO}_4) \times \text{fattore gravimetrico} = 3.8002 \text{ g} \times 0.6833 = 2.5967 \text{ g}$$

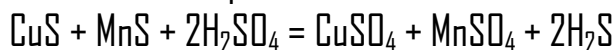
$$n(\text{Pb}^{2+}) = g/\text{P.A.}(\text{Pb}) = (2.5967 \text{ g})/(207.21 \text{ g/mol}) = 1.253 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = (1.253 \times 10^{-3} \text{ mol})/(25.00 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) = 0.5012 \text{ M}$$

7.6. Analisi Indiretta

Un campione del peso di 2.00 g costituito da una miscela di solfuro di rame (CuS) e di solfuro di manganese (MnS) è trattata con acido solforico, convertendo la miscela nei corrispondenti solfati che pesa 3.35 g. Calcolare il contenuto di rame (%Cu) e di manganese (%Mn) nella miscela.

La reazione che porta alla formazione dei corrispondenti solfati è:



$$\text{P.A.}(\text{Cu}) = 63.546 \text{ u.m.a.}$$

$$\text{P.M.}(\text{CuS}) = 95.606 \text{ u.m.a.}$$

$$\text{P.M.}(\text{CuSO}_4) = 159.60 \text{ u.m.a.}$$

$$\text{P.A.}(\text{Mn}) = 54.938 \text{ u.m.a.}$$

$$\text{P.M.}(\text{MnS}) = 86.998 \text{ u.m.a.}$$

$$\text{P.M.}(\text{MnSO}_4) = 151.00 \text{ u.m.a.}$$

$$\text{CuS} = w_1 \text{ (massa in grammi)}$$

$$\text{MnS} = w_2 \text{ (massa in grammi)}$$

La prima equazione è:

$$w_1 + w_2 = 2.00$$

Indicando:

$$\text{CuSO}_4 = x_1 \text{ (massa in grammi)}$$

$$\text{MnSO}_4 = x_2 \text{ (massa in grammi)}$$

La seconda equazione sarà:

$$x_1 + x_2 = 3.36$$

Poiché le equazioni sono 2, mentre le incognite 4, è possibile esprimere le masse dei prodotti finali in funzione di quelle di partenza.

In particolare poiché $n(\text{CuS}) = n(\text{CuSO}_4)$ come $n(\text{MnS}) = n(\text{MnSO}_4)$ segue:

$$w_1 \times (\text{P.M.}(\text{CuSO}_4) / \text{P.M.}(\text{CuS})) + w_2 \times (\text{P.M.}(\text{MnSO}_4) / \text{P.M.}(\text{MnS})) = 3.36$$

Risolviendo con il metodo di Cramer il generico sistema:

$$aw_1 + bw_2 = p$$

$$cw_1 + dw_2 = q$$

si ha:

$$\begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix} = a \times d - c \times b$$

$$\begin{vmatrix} p & b \\ q & d \end{vmatrix} = p \times d - q \times b$$

$$\begin{vmatrix} a & p \\ b & q \end{vmatrix} = a \times q - b \times p$$

$$w_1 = \frac{p \times d - q \times b}{a \times d - c \times b}$$

$$w_2 = \frac{a \times q - b \times p}{a \times d - c \times b}$$

In particolare per il sistema:

$$w_1 + w_2 = 2.00$$

$$1.67w_1 + 1.74w_2 = 3.36$$

si ottiene:

$$w_1 = 1.71 \text{ g}$$

$$w_2 = 0.285 \text{ g}$$

Infine il contenuto dei due metalli nella miscela sarà:

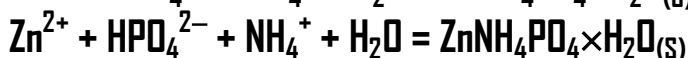
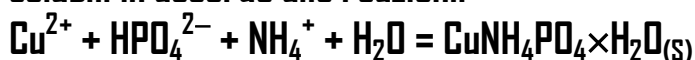
$$w(\text{Cu}) = 1.71 \text{ g} \times \text{P.A.}(\text{Cu}) / \text{P.M.}(\text{CuS}) = 1.14 \text{ g}$$

$$w(\text{Mn}) = 0.285 \text{ g} \times \text{P.A.}(\text{Mn}) / \text{P.M.}(\text{MnS}) = 0.18 \text{ g}$$

Esempio

Una miscela solida costituita da un sale di rame (Cu) e di zinco (Zn) è analizzata con due procedure:

• **Gravimetria:** 0.2711 g di miscela (G_1) sono trattati con un opportuno reagente precipitante $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, convertendo i due metalli nei corrispondenti fosfati poco solubili in accordo alle reazioni:



Il precipitato raccolto, lavato e pesato, è 0.1969 g (W_T).

• **Titolazione Complessometrica:** 0.1210 g di miscela (G_2) sono solubilizzati e titolati a pH = 5 (tampone acido acetico/acetato) con una soluzione 0.04995 M (C_T) di EDTA. Per la determinazione sono consumati 9.00 cm^3 di EDTA (V_T).

Calcolare la composizione (%Cu) e (%Zn) della miscela.

$$\text{P.A.}(\text{Cu}) = 63.546 \text{ u.m.a.}$$

$$\text{P.A.}(\text{Zn}) = 65.390 \text{ u.m.a.}$$

$$\text{P.M.}_1(\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \times \text{H}_2\text{O}) = 194.594 \text{ u.m.a.}$$

$$\text{P.M.}_2(\text{ZnNH}_4\text{PO}_4 \times \text{H}_2\text{O}) = 196.438 \text{ u.m.a.}$$

w_1 (massa in grammi) di $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \times \text{H}_2\text{O}_{(s)}$

w_2 (massa in grammi) di $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4 \times \text{H}_2\text{O}_{(s)}$

W_T/G_1 = massa del precipitato raccolto per grammo di miscela solida

$Q_T = n_T/G_2$ = moli totali (Cu(II) + Zn(II)) titolate con EDTA per grammo di miscela solida

n_1 = moli di $\text{CuNH}_4\text{PO}_4_{(s)}$ = moli di Cu(II) = $w_1/P.M._1$

n_2 = moli di $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4_{(s)}$ = moli di Zn(II) = $w_2/P.M._2$

$n_T = (C_T \times V_T / 1000)$

Il sistema di equazioni da risolvere è:

$$W_T/G_1 = w_1 + w_2 = n_1 \times P.M._1 + n_2 \times P.M._2$$

$$Q_T = n_T/G_2 = n_1 + n_2$$

In particolare andando a sostituire si ha:

$$0.7263 = 194.594 \times n_1 + 196.438 \times n_2$$

$$3.715 \times 10^{-3} = n_1 + n_2$$

Risolviendo, ad esempio, con il metodo di sostituzione si ottiene:

$$n_1 = 1.871 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_2 = 1.844 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

da cui i grammi di ciascun metallo valgono:

$$g(\text{Cu}) = n_1 \times P.A.(\text{Cu}) = 0.1189 \text{ g}$$

$$g(\text{Zn}) = n_2 \times P.A.(\text{Zn}) = 0.1206 \text{ g}$$

In percentuale sarà:

$$\% \text{Cu} = (g(\text{Cu}) / 1 \text{ g}) \times 100 = 11.89\%$$

$$\% \text{Zn} = (g(\text{Zn}) / 1 \text{ g}) \times 100 = 12.06\%$$