

CORSO DI CHIMICA ANALITICA

Dr. Ing. ADOLFO FERRARI

PROF. DI CHIMICA GENERALE
E DI CHIMICA ANALITICA
NELLA R. UNIVERSITÀ DI PARMA

Dr. Ing. GIULIO NATTA

PROF. DI CHIMICA INDUSTRIALE
NEL R. POLITECNICO DI MILANO

CORSO DI CHIMICA ANALITICA

VOLUME PRIMO

CHIMICA ANALITICA GENERALE E QUALITATIVA

RISTAMPA DALLA PRIMA EDIZIONE



BIBLIOTECA CENTRALE



54020

1943 - XXI
LIBRERIA EDITRICE POLITECNICA
DI CESARE TAMBURINI FU CAMILLO
MILANO
Via G. Pascoli, 55 - Via Manzoni, 50

PROPRIETÀ LETTERARIA RISERVATA

498



POLITECNICO
BIBL. CENTRALI
INGEGNERIA

B I
0594

00V 54020

INDICE

INTRODUZIONE	I
NOZIONI FONDAMENTALI DI CHIMICA	
Molecole, atomi e ioni	2
Valenze e formule chimiche	6
Sulle reazioni chimiche. Equilibri	8
Proprietà delle soluzioni	10
La dissociazione elettrolitica	10
Dissociazione graduale	16
Idrolisi	18
Azioni reciproche tra gli ioni in soluzione	19
La neutralizzazione e gli indicatori	21
Ossidazione e riduzione	24
LE OPERAZIONI ANALITICHE	29
Operazioni analitiche con separazione di fasi:	
<i>Separazione di un solido da un liquido</i>	30
Filtrazione	30
La decantazione	33
Lavaggio	33
Essiccamento	36
La dialisi	37
<i>Separazione di un liquido da un liquido</i>	37
<i>Separazione di un solido da un solido</i>	38
<i>Separazione di un solido (o di un liquido) da un gas</i>	38
Operazioni analitiche con formazione di nuove fasi:	
La dissoluzione	39
La precipitazione	41
La cristallizzazione (Analisi microchimica)	48
<i>Separazione delle sostanze volatili da quelle che non lo sono o lo sono difficilmente.</i>	
La evaporazione	52
La distillazione	53
La calcinazione	54
La sublimazione	58

ANALISI QUALITATIVA

SAGGI PRELIMINARI PER VIA SECCA	60
Metodi d'esame delle sostanze per via secca	
I. Riscaldamento della sostanza in tubicino chiuso ad una estremità ...	62
II. Riscaldamento in tubicino aperto alle due estremità	65
III. Riscaldamento della sostanza mescolata con ossido di calcio o con carbonato sodico in tubicino chiuso ad una estremità	66
IV. Riscaldamento della sostanza mescolata con tiosolfato sodico (iposolfito) in tubicino chiuso ad una estremità	66
V. Colorazione della fiamma per riscaldamento della sostanza sul filo di platino	67
Analisi spettroscopica	69
VI. Comportamento della sostanza sul carbone al cannello ferruminatorio	76
VII. Comportamento degli ossidi metallici alla perla al sal di fosforo e al borace	81
VIII. Ricerca dei composti solforati e degli acidi dello zolfo	84
IX. Ricerca dei composti fosforati e solforati e degli acidi del fosforo e dello zolfo	84
X. Comportamento della sostanza con acido solforico diluito e con acido solforico concentrato o bisolfato potassico	85

ANALISI PER VIA UMIDA

Dissoluzione della sostanza	87
Caratteri analitici degli ioni e loro classificazioni	92

RICERCA SISTEMATICA DEI CATIONI

I Gruppo. Gruppo del rame. — Ioni i cui solfuri sono insolubili negli acidi e nel solfuro ammonico	95
Argento	95
Mercurio	99
Piombo	106
Separazione degli ioni Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}	110
Rame	111
Cadmio	116
Bismuto	118
Separazione degli ioni Hg_2^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+}	121
II Gruppo. Gruppo dello stagno. — Metalli i cui solfuri sono insolubili negli acidi e solubili nel solfuro ammonico	123
Arsenico	124
Antimonio	130
Stagno	134
Separazione dello stagno, dell'arsenico e dell'antimonio	139
Oro	141
Platino	142
Separazione del secondo gruppo in presenza dell'oro e del platino	143

III Gruppo. Gruppo dell'alluminio. — Ioni che precipitano allo stato di idrati con ammoniaca in presenza di cloruro ammonico	145
Alluminio	145
Cromo	150
Ferro	153
Uranio	159
Separazione degli elementi del III Gruppo	161
IV Gruppo. Gruppo dello zinco. Ioni che non precipitano con eccesso d'ammoniaca in presenza di cloruro ammonico, ma precipitano con solfuro ammonico	167
Zinco	167
Manganese	170
Nichelio	175
Cobalto	179
Separazione degli ioni Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+}	182
V Gruppo. Gruppo del calcio. — Ioni che precipitano con carbonato ammonico in presenza di cloruro ammonico, mentre non precipitano coll'idrogeno solforato, coll'ammoniaca e col solfuro ammonico.	183
Calcio	185
Stronzio	187
Bario	189
Separazione degli ioni Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}	190
VI Gruppo. — Ioni che non sono precipitati da nessuno dei precedenti reattivi di gruppo	192
Magnesio	192
Metalli alcalini	195
Litio	196
Sodio	197
Potassio	199
Ammonio	203
Separazione degli ioni Mg^{2+} , K^+ , Na^+ e Li^+	205

RICERCA DEGLI ANIONI

GLI ALOGENI	208
Ricerca del cloro, bromo e iodio nei non elettroliti	210
Acidi alogenidrici	211
Acido fluoridrico	211
Acido cloridrico	213
Acido bromidrico	216
Acido iodidrico	218
Acidi ossigenati degli alogeni	220
Acido ipocloroso	220
Acido clorico	221
Acido perclorico	223
LO ZOLFO E I SUOI ACIDI	224
Acido solfidrico	225
Acido solforoso	229
Acido tiosolfurico	231
Acido solforico	234

ACIDI DEL CROMO	235
Acido cromico e bicromico	235
L'AZOTO E I SUOI ACIDI	237
Acido nitroso	238
Acido nitrico	241
IL FOSFORO E I SUOI ACIDI	244
Acido ipofosforoso	246
Acido fosforoso	247
Acido fosforico	248
Acido pirofosforico	250
Acido metafosforico	251
ACIDI DELL'ARSENICO	251
Acido arsenioso	251
Acido arsenico	252
IL CARBONIO, I SUOI DERIVATI E I SUOI ACIDI	253
Acido carbonico	256
Acido cianidrico	259
Acido solfocianico	261
Acido ferrocianidrico	263
Acido ferricianidrico	265
IL SILICIO E I SUOI ACIDI	266
Acidi silicici	266
Acido fluosilicico	269
IL BORO E I SUOI ACIDI	271
Acido borico	272
<i>Perossido d'idrogeno</i>	274
Peracidi	275
Acido persolforico	276
Acido monopersolforico	277
Acido percarbonico	278
Acido perborico	278
ACIDI ORGANICI	279
Acido formico	280
Acido acetico	282
Acido ossalico	283
Acido tartarico	285
Acido citrico	287
Acidi aromatici	
Fenolo	289
Acido benzoico	290
Acido salicilico	292
Acido gallico	293
Acido pirogallico o pirogallolo	294
Acido tannico	294
RICONOSCIMENTO DEGLI ANIONI	296
<i>Preparazione della soluzione per la ricerca degli anioni</i>	297
Trattamento del precipitato	298
Trattamento del filtrato	298

SEPARAZIONE DEGLI ANIONI	300
Anioni del primo gruppo	
a) Solfati	302
b) Fluosilicati	305
Anioni del secondo gruppo.	
a) Ossalati	305
b) Fluoruri	307
c) Cromati e bicromati	307
d) Solfiti e tiosolfati	307
e) Solfuri, solfiti e tiosolfati	308
Anioni del terzo gruppo.	
a) Fosfati	309
b) Arseniti e arseniati	309
c) Borati	309
d) Silicati	310
e) Carbonati	310
f) Tartrati	311
Anioni del quarto gruppo.	
a) Cloruri, bromuri e ioduri	312
b) Cloruri accan' i cianuri	315
c) Ricerca dei cianuri	316
d) Ferrocianuri e ferricianuri	317
e) Ipocloriti	318
f) Solfocianati	318
g) Solfuri	318
Anioni del quinto gruppo.	
a) Nitrati	319
b) Nitriti	320
c) Acetati	321
d) Clorati	322
e) Perclorati	323
SEPARAZIONE SISTEMATICA DEGLI ANIONI	323
Separazione degli ioni del I, II e III gruppo	323
Separazione degli ioni del IV gruppo	327
Cenno sulla ricerca di alcuni acidi organici	329
REAZIONI DI ALCUNI ELEMENTI RARI	
Elementi del primo gruppo	330
<i>Metalli del gruppo del platino</i>	330
Rutenio	331
Osmio	332
Rodio	333
Iridio	334
Palladio	335
Separazione dei metalli del gruppo del platino	336

INTRODUZIONE

La chimica analitica è l'applicazione delle reazioni chimiche al riconoscimento ed alla separazione dei componenti (elementi o gruppi atomici) di un composto o di una miscela di composti.

Essa si può suddividere in tre grandi parti:

1° l'**analisi qualitativa** che insegna a individuare i componenti presenti nella sostanza da analizzare;

2° l'**analisi quantitativa** che insegna a separare i componenti stessi e a determinarne le proporzioni;

3° l'**analisi dei prodotti di uso industriale** che in questi prodotti determina la percentuale delle sostanze utili e delle impurezze nocive. Pur valendosi dei metodi generali dell'analisi qualitativa e quantitativa si differenzia da queste perchè, dovendo servire a scopi prevalentemente pratici, viene condotta con metodi rapidi e semplificati.

Elementi del secondo Gruppo	337
Selenio	337
Tellurio	339
Molibdeno	340
Separazione degli elementi del secondo gruppo in presenza di selenio, tellurio e molibdeno	341
Germanio	342
Elementi del terzo Gruppo.	
Indio	343
Berillio	344
Zirconio	345
Torio	347
Ittrio	348
<i>Metalli della cerite.</i>	
Cerio	349
Lantanio	350
Praseodimio e neodimio	351
Metodi di separazione dei metalli della cerite	351
Niobio	352
Tantalio	354
Titanio	355
Ricerca degli elementi rari del III Gruppo	356
Elementi del quarto Gruppo.	
Tallio	360
Gallio	361
Wolframio	362
Vanadio	363
Separazione del molibdeno dal wolframio e dal vanadio	365
Elementi del sesto Gruppo.	
Rubidio e cesio	366
Preparazione dei reattivi secondo Blochmann	367
Tabella di solubilità	370
Tabella dei pesi specifici e del contenuto per cento	374

NOZIONI FONDAMENTALI DI CHIMICA

Per uno studio fruttuoso della chimica analitica è indispensabile la conoscenza delle basi chimiche e chimico-fisiche di questa scienza. Per questo riteniamo utile richiamare le nozioni fondamentali di chimica già svolte in altri corsi.

Molecole, atomi e ioni.

Ogni individuo chimico è formato da molecole, particelle piccolissime, presentanti tutte egual massa, che non si possono frazionare meccanicamente. Le molecole a lor volta sono costituite di particelle ancor più piccole dette atomi. Secondo che le molecole sono costituite di atomi eguali o diversi abbiamo gli elementi od i composti. La molecola può anche essere costituita da un solo atomo.

I pesi atomici sono valutati in modo relativo riferendoli come unità al peso dell'atomo d'ossigeno posto eguale a 16.

Nella seguente tabella sono dati i pesi atomici dei vari elementi in ordine alfabetico dei loro simboli.

TABELLA INTERNAZIONALE DEI PESI ATOMICI
DEGLI ELEMENTI CHIMICI (1930)

Elementi	Simbolo	N. atomico	Peso atomico	Elementi	Simbolo	N. atomico	Peso atomico
Argento	Ag	47	107,880	Molibdeno	Mo	42	96,0
Alluminio	Al	13	26,97	Azoto	N	7	14,008
Argo	Ar	18	39,94	Sodio	Na	11	22,997
Arsenico	As	33	74,96	Niobio	Nb	41	93,5
Oro	Au	79	197,2	Neodimio	Nd	60	144,27
Boro	B	5	10,82	Neo	Ne	10	20,18
Bario	Ba	56	137,36	Nichelio	Ni	28	58,69
Berillio	Be	4	9,02	Ossigeno	O	8	16,0
Bismuto	Bi	83	209,0	Osmio	Os	76	190,9
Bromo	Br	35	79,916	Fosforo	P	15	31,027
Carbonio	C	6	12,0	Piombo	Pb	82	207,21
Calcio	Ca	20	40,07	Palladio	Pd	46	106,7
Cadmio	Cd	48	112,41	Praseodimio	Pr	59	140,92
Cerio	Ce	58	140,13	Platino	Pt	78	195,23
Cloro	Cl	17	35,457	Radio	Ra	88	225,97
Cobalto	Co	27	58,94	Rubidio	Rb	37	85,45
Cromo	Cr	24	52,01	Renio	Re	75	188,71
Cesio	Cs	55	132,81	Rodio	Rh	45	102,91
Rame	Cu	29	63,57	Rutenio	Ru	44	101,7
Disprozio	Dy	66	162,46	Solfo	S	16	32,06
Èmanazione	Em	86	222,0	Antimonio	Sb	51	121,76
Erbio	Er	68	167,64	Scandio	Sc	21	45,10
Europio	Eu	63	152,0	Selenio	Se	34	79,2
Fluoro	F	9	19,0	Silicio	Si	14	28,06
Ferro	Fe	26	55,84	Samario	Sm	62	150,43
Gallio	Ga	31	69,72	Stagno	Sn	50	118,70
Gadolinio	Gd	64	157,3	Stronzio	Sr	38	87,63
Germanio	Ge	32	72,60	Tantalio	Ta	73	181,5
Idrogeno	H	1	1,0078	Terbio	Tb	65	159,2
Elio	He	2	4,002	Tellurio	Te	52	127,5
Hafnio	Hf	72	178,6	Torio	Th	90	232,12
Mercurio	Hg	80	200,61	Titanio	Ti	22	47,90
Olmio	Ho	67	163,5	Tallio	Tl	81	204,39
Indio	In	49	114,8	Tulio	Tu	69	169,4
Iridio	Ir	77	193,1	Uranio	U	92	238,14
Iodio	I	53	126,932	Vanadio	V	23	50,95
Potassio	K	19	39,104	Tungsteno	W	74	184,0
Cripto	Kr	36	82,9	Xeno	X	54	130,2
Lantanio	La	57	138,9	Ittrio	Y	39	88,93
Litio	Li	3	6,940	Itterbio	Yb	70	173,5
Lutezio	Lu	71	175,0	Zinco	Zn	30	65,38
Magnesio	Mg	12	24,32	Zirconio	Zr	40	91,22
Manganese	Mn	25	54,93				

Gli studi chimico-fisici dell'ultimo cinquantennio hanno definitivamente dimostrato che l'atomo non è l'ultimo costituente della materia, ma è costituito di parti assai più piccole. Delle teorie avanzate per spiegarne l'intima struttura ci limitiamo a citare quella di Thomson, avente oggi solo valore storico e quella di Rutherford, oggi ammessa quasi universalmente.

Secondo quest'ultima teoria l'atomo è costituito da un nucleo centrale piccolissimo a carica positiva attorno al quale ruotano dei satelliti a carica negativa detti *elettroni*. Questi satelliti si dispongono attorno al nucleo secondo diverse orbite ellittiche; il numero di queste corrisponde ai periodi del sistema di Mendeleieff e ne chiarisce la geniale concezione spiegando la periodicità degli elementi. Il numero atomico corrisponde al numero di questi elettroni satelliti. I primi di essi costituiscono la prima orbita. Quando con l'aumentare del numero atomico si è raggiunto un determinato numero di elettroni, si inizia una nuova orbita e corrispondentemente si passa da un periodo del sistema di Mendeleieff al successivo. Il numero degli elementi di ogni periodo coincide col numero degli elettroni della corrispondente orbita.

Dal lato chimico ha grande importanza la considerazione del numero di elettroni che formano l'ultima orbita esterna. Questo numero coincide con quello del gruppo nel quale è collocato l'elemento nel sistema periodico e quindi con la sua valenza massima. Il numero di questi elettroni non supera mai otto, per cui anche la valenza massima di un elemento non può superare questo numero.

Nell'atomo neutro la carica del nucleo è in valore assoluto esattamente eguale a quella globale degli elettroni satelliti. L'acquisto o la perdita di elettroni da parte dell'orbita più esterna, porta l'atomo ad assumere una carica negativa o positiva pari al numero degli elettroni acquistati o perduti, ed a trasformarsi quindi allo stato di *ione*. Gli elementi a carattere metallico possono perdere elettroni fino alla scomparsa dell'orbita esterna, per cui possono formare ioni con valenze positive da 1 a n , se n è il numero degli elettroni dell'ultima orbita (ad es. il manganese la cui orbita esterna è formata da 7 elettroni, può presentare valenze da 1 a 7 per quanto alcune non siano conosciute).

Il fenomeno della combinazione chimica tra elementi in genere, si basa appunto sulla cessione di cariche negative da parte dell'elemento positivo (metallo) all'elemento negativo (metalloide). I composti che ne risultano non sono più costituiti dagli atomi allo stato neutro, ma da ioni, che da questi differiscono per un numero in più o in meno di elettroni.

Può un elemento, capace di formare ioni con valenza positiva massima n , anche funzionare da negativo, assumendo degli elettroni fino a

raggiungere il numero di 8 elettroni e potrà quindi al massimo formare ioni negativi con carica $8-n$. Questo ci spiega perchè la somma delle valenze massime positive e negative sia $n + 8 - n$ ossia 8. Quando l'ultima orbita contiene 8 elettroni il sistema atomico presenta una particolare stabilità, per cui gli elementi (gas nobili) che possiedono questo numero massimo di elettroni nell'ultima orbita sono così stabili che non entrano in combinazione con nessun elemento (1).

Esistono molti esempi di elementi che danno origine sia ad ioni positivi che negativi, così il cloro nei noti ioni:

	Cl'	ClO'	ClO ₂ '	ClO ₃ '	ClO ₄ '	
	cloridrico	ipocloroso	cloroso	clorico	perclorico	
è	- 1 ,	+ 1 ,	+ 3 ,	+ 5 ,	+ 7 ,	- valente.

Analogamente l'azoto negli ioni:

	NH ₄ '	NO ₂ '	NO ₃ '	
	ammonio	nitroso	nitrico	
è	- 3 ,	+ 3 ,	+ 5 ,	- valente,

lo zolfo negli ioni:

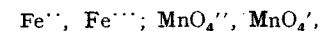
	S''	SO ₃ ''	SO ₄ ''	
	solfidrico	solforoso	solforico	
è	- 2 ,	+ 4 ,	+ 6 ,	- valente.

Spesso le valenze che un elemento può presentare sono, come appare dagli esempi precedenti, o tutte pari o tutte dispari, soprattutto negli elementi detti *metalloidi*; negli elementi a carattere metallico si possono avere valenze pari e dispari.

Ad esempio il manganese negli ioni:

	Mn''	Mn'''	Mn''''	MnO ₄ ''	MnO ₄ '	
				manganico	permanganico	
è	+ 2 ,	+ 3 ,	+ 4 ,	+ 6 ,	+ 7 ,	- valente.

È interessante rilevare l'esistenza di ioni costituiti dagli stessi atomi:



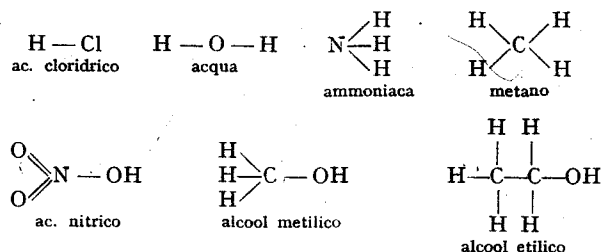
ma aventi diversa carica e quindi proprietà chimiche completamente diverse. Per la chimica analitica ha perciò grande importanza la carica dell'ione, oltre che la sua composizione.

(1) Solo recentemente sono stati descritti alcuni composti di elio, sostanze però molto instabili e di esistenza ancora incerta.

Valenze e formole chimiche

Secondo la valenza gli elementi si uniscono nella molecola in modo diverso e determinato. Le formole che esprimono la struttura interna della molecola sono dette *formole di costituzione*.

Esempi:



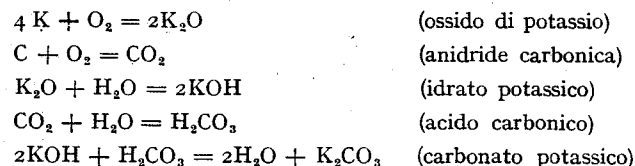
Le sostanze che contengono gli stessi elementi legati in modo diverso si dicono *isomere*.

Le formole di costituzione che sono d'impiego indispensabile in chimica organica si possono spesso omettere nelle reazioni inorganiche.

Una classificazione degli elementi che, pur essendo empirica, ha però una notevole importanza didattica è quella che li distingue in *metalli* e *metalloidi*.

I metalli combinandosi con l'ossigeno danno gli *ossidi*, i metalloidi, le *anidridi*. Questa distinzione non è rigorosa perchè vi sono parecchi elementi (Mn, Cr, As, Sb, ecc.) che possono dare con l'ossigeno composti che hanno carattere di ossidi ed altri che hanno carattere di anidridi.

Gli ossidi con acqua danno gli *idrossidi* a carattere basico, le anidridi gli *acidi*. Una base in presenza di un acido dà un *sale*. Esempi:



Se la neutralizzazione è parziale si ha un *sale acido*:



Le basi possono essere: monovalenti KOH, bivalenti Ba(OH)₂, trivalenti Al(OH)₃, secondo il numero di ossidrilili sostituibili dai radicali

acidi; gli acidi: monobasici HCl, bibasici H₂SO₄, tribasici H₃PO₄, secondo il numero d'atomi di idrogeno sostituibili dai metalli. Non sempre tutti gli atomi di idrogeno lo sono, così l'acido ipofosforoso H₃PO₂ è solo monobasico per quanto contenga tre atomi di idrogeno.

Se lo stesso metallo entra in composti con valenze diverse, i nomi dei composti corrispondenti alla valenza minore si terminano in *oso*; quelli corrispondenti alla valenza maggiore in *ico*:

FeCl₂ cloruro ferroso

FeCl₃ cloruro ferrico

I sali corrispondenti ad acidi il cui radicale non contiene ossigeno, terminano con la desinenza *uro*, quelli contenenti ossigeno con la desinenza *ato*:

PbS solfuro di piombo

PbSO₄ solfato di piombo

Se un metalloide forma radicali acidi contenenti ossigeno in quantità diverse, si designa con la desinenza *ato* quello più ricco in ossigeno e con la desinenza *ito* quello più povero:

K₂SO₄ solfato potassico

K₂SO₃ solfito potassico

Nel caso che esistano ancora più varietà di radicali ossigenati, si distingue quello a tenore d'ossigeno massimo col prefisso *per*, quello col tenore più basso col prefisso *ipo*:

es.: KClO ipoclorito potassico

KClO₂ clorito potassico

KClO₃ clorato potassico

KClO₄ perclorato potassico

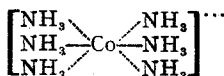
Al di fuori però dei radicali acidi che derivano da elementi del 7° gruppo del sistema periodico, il prefisso *per* si limita a quei composti che contengono un numero di atomi di ossigeno maggiore di quello corrispondente alla valenza massima del metalloide e che quindi contengono delle catene di atomi di ossigeno (tipo acqua ossigenata).

Se un elemento si è combinato per formare un radicale *complesso*

non presenta più in questo le sue reazioni caratteristiche, così il ferro nei radicali ferricianidrico e ferrocianidrico:



il cobalto nel radicale:

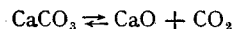


Sulle reazioni chimiche. Equilibrii.

Molte delle reazioni chimiche si possono compiere in due sensi.

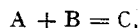
Un esempio noto a tutti è quello del carbonato di calcio. Questa sostanza a temperatura elevata si decompone in ossido di calcio e anidride carbonica, d'altra parte l'ossido di calcio assorbe l'anidride carbonica atmosferica a temperatura ordinaria. Dobbiamo quindi ritenere che le due reazioni avvengano sempre contemporaneamente. In pratica per lo più vanno in un solo senso perchè uno degli effetti è così grande da rendere trascurabile l'altro.

L'equazione a tutto rigore si deve quindi scrivere:



Si chiama *velocità di reazione* la quantità di sostanza trasformata in funzione del tempo. La velocità di reazione dipende: dalla temperatura (raddoppia circa per un aumento di 10°), dalla proporzione delle quantità di sostanze reagenti e da altri fattori. Nel caso dei sistemi omogenei l'andamento della reazione è retto dalla legge della azione di massa.

Così nella reazione:



indichiamo con [A], [B], [C], le concentrazioni dei componenti A, B, C (1), la velocità da destra a sinistra sarà:

$$V_1 = k_1 [C],$$

(1) Normalmente la concentrazione è espressa dal numero di grammi molecole del componente considerato.

quella da sinistra a destra:

$$V_2 = k_2 [A] [B],$$

dove k_1 e k_2 sono due costanti (costanti di reazione) che dipendono dalla temperatura e dalla natura delle sostanze reagenti.

Allorchè le due velocità di trasformazione nei due sensi divengono eguali il sistema non varia più e l'equilibrio è raggiunto.

Si ha allora:

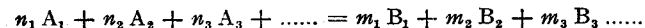
$$k_1 [C] = k_2 [A] [B],$$

da cui:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[A] [B]}{[C]} = K,$$

dove K è detta *costante di equilibrio del sistema*.

Nel caso di una reazione generale:



dove $A_1, A_2, \dots, B_1, B_2, \dots$ sono le molecole reagenti e quelle che si formano, mentre $n_1, n_2, n_3, \dots, m_1, m_2, m_3, \dots$ è il numero delle stesse molecole che prendono parte alla reazione, l'espressione dell'equilibrio di massa assume la forma:

$$\frac{[A_1]^{n_1} [A_2]^{n_2} [A_3]^{n_3} \dots}{[B_1]^{m_1} [B_2]^{m_2} [B_3]^{m_3} \dots} = K.$$

Talvolta la velocità di reazione in un senso è infinitamente piccola, per cui la reazione si compie praticamente tutta nel senso opposto. Questo si può ottenere anche eliminando uno dei prodotti della reazione.

Una forma con la quale si può eliminare uno dei prodotti della trasformazione è la separazione di un precipitato insolubile da una soluzione che contiene le sostanze reagenti. Le soluzioni di nitrato d'argento e di cloruro sodico reagiscono fra loro nel senso di formare:



cloruro d'argento e nitrato sodico; ma siccome AgCl è insolubile non rimane nella soluzione che una quantità trascurabile di cloruro d'argento di modo che la reazione da destra a sinistra non può compiersi in proporzione apprezzabile.

(1) Sono scritti qua ed in seguito in carattere grassetto le formole dei composti che nelle reazioni si separano insolubili.

Proprietà delle soluzioni.

Si chiamano in senso lato soluzioni le miscele omogenee di sostanze eterogenee, in senso più ristretto le miscele omogenee di liquidi.

Nelle soluzioni di solidi in liquidi, il liquido viene denominato *solvente*, il solido *soluto*. Nelle soluzioni di liquidi spesso non si può avere una distinzione tra solvente e soluto.

In tutte le soluzioni la quantità di soluto che può essere disciolto varia con la temperatura. La soluzione che contiene la quantità massima di sostanza che può essere disciolta alla temperatura considerata si dice *saturo*, quella che ne contiene meno *non saturo*. Il numero di grammi di sostanza sciolta per litro si chiama *concentrazione*. Si può assumere come concentrazione il numero di grammi molecole per litro e si ha allora la *concentrazione molecolare*. Quest'ultima è assai importante perchè mentre soluzioni aventi eguale concentrazione ponderale non hanno nessuna proprietà in comune, quelle la cui concentrazione molecolare è la stessa, hanno eguale la tensione di vapore, la pressione osmotica, il punto di ebollizione e quello di congelamento. Queste leggi dovute in gran parte a van t'Hoff presentano però parecchie eccezioni, e così in molti casi della chimica inorganica, si hanno tensioni più basse, pressioni più forti, punti di ebollizione più alti e di congelamento più bassi di quelli che dovrebbero aversi.

L'esatta interpretazione di queste eccezioni è dovuta ad Arrhenius ed alla sua teoria della dissociazione elettrolitica. Il fisico svedese riconobbe che le osservate eccezioni si verificano solo con le sostanze capaci di condurre la corrente elettrica e che chiamò *elettroliti*. I fenomeni osservati si spiegano con la ipotesi che le molecole delle predette sostanze non esistano nelle soluzioni acquose come tali, ma scisse più o meno completamente in parti dette *ioni*.

La dissociazione elettrolitica.

Già Liebig ed altri chimici avevano riconosciuto come i veri componenti dei sali non erano l'anidride e l'ossido della teoria dualistica di Berzelius, ma bensì il metallo e la parte rimanente della molecola. Questi componenti della molecola furono chiamati *ioni* da Faraday, che distinse: ioni positivi o *cationi* (metalli o complessi atomici a carattere metallico, per es. NH_4^+) e ioni negativi o *anioni* (metalloidi o complessi a carattere negativo, per es. NO_3^- , SO_4^{2-}).

Nelle soluzioni acquose le molecole degli elettroliti sono in parte scisse, in parte no. La parte scissa aumenta al crescere della diluizione.

Le soluzioni diluite mostrano quindi piuttosto le proprietà degli ioni liberi che quelle del sale indissociato; questo porta a notevole semplificazione nella chimica analitica. Nelle soluzioni non dobbiamo quindi cercare le proprietà delle diverse sostanze; ma bensì quelle degli ioni che le compongono e che possono essere in molti casi in numero assai più piccolo delle prime.

In realtà la chimica analitica aveva ammesso questo prima ancora che la teoria della dissociazione elettrolitica fosse sviluppata. Così si sapeva che le reazioni del rame erano le stesse sia che esso si trovasse sotto forma di solfato che di cloruro o di nitrato.

La teoria della dissociazione elettrolitica, che ha spiegato chiaramente il fatto precedente già noto, ci svela anche il meccanismo di alcune reazioni che non erano chiaramente interpretate. Noi sappiamo come da tutti i cloruri metallici precipitati con una soluzione di nitrato d'argento il cloruro insolubile: questa reazione che parrebbe caratteristica del cloro non è data però da tutti i composti contenenti cloro, come ad esempio i clorati, i perclorati, il cloroformio ed altri. La spiegazione di ciò è semplice: la formazione del cloruro d'argento è caratteristica dell'incontro degli ioni cloro e degli ioni argento; perciò non può avvenire coi clorati e perclorati che contengono gli ioni ClO_3^- e ClO_4^- , e col cloroformio che non è un elettrolita.

Il metodo principale per la determinazione del grado di dissociazione di una sostanza è la *misura della conducibilità elettrica della sua soluzione*.

Per decidere in quali ioni si decompone una sostanza ci si serve spesso dell'elettrolisi, durante la quale i cationi vanno al polo negativo, gli anioni a quello positivo. Così elettrolizzando il cloroplatinato sodico Na_2PtCl_6 si osserva che il platino assieme al cloro migra all'anodo ed il sodio al catodo: si conclude quindi che questo sale in soluzione è scisso negli ioni Na^+ e PtCl_6^{2-} . Aggiungendo del nitrato d'argento al cloroplatinato di sodio non si forma quindi cloruro d'argento bianco, ma bensì il cloroplatinato Ag_2PtCl_6 giallo.

Gli ioni si suddividono come vedemmo in due classi:

- a) negativi, detti *anioni* perchè vanno all'anodo;
- b) positivi, detti *cationi* perchè vanno al catodo.

Gli ioni possono essere monovalenti e polivalenti. Gli ioni più importanti sono i seguenti:

CATIONI.

- a) *Monovalenti*: H (negli acidi), Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4^+ , Cu (rameoso), Ag, Hg (mercurioso), Tl (taloso), ecc.
- b) *Bivalenti*: Be, Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, Cd, Hg (mercurico), Cu (rameico), Pb, Sn (stannoso), Fe (ferroso), Co, Ni, Mn (manganoso), UO_2^{2+} (uranile);

- c) *Trivalenti*: Al, Cr, Bi, As, Sb, Fe (ferrico) e la maggior parte dei metalli delle terre rare;
 d) *Tetravalenti*: Sn (stannico), Pb (piombico), Th;
 e) *Pentavalenti*: nessuno noto con certezza.

ANIONI.

- a) *Monovalenti*: OH (nelle basi), F, Cl, Br, I, NO₃, ClO₃, ClO₄, BrO₃, MnO₄ (permanganico), H₂PO₂ (ipofosforoso) e gli anioni di tutti gli altri acidi monobasici;
 b) *Bivalenti*: S, Se, Te, SO₄, SeO₄, CrO₄, MnO₄ (manganico), HPO₃ (fosforoso) e gli anioni degli altri acidi bibasici.
 c) *Trivalenti*: PO₄, SbO₄, AsO₄, AsO₃ e gli anioni degli altri acidi tribasici; non sono noti anioni elementari di valenza superiore a due.
 d) *Tetra-Penta-Esavalenti*: ioni degli acidi tetra-penta-esabasici.

Indicheremo sempre gli ioni con la loro formola, e con tanti segni quante sono le valenze, i cationi, per es. Li⁺; con tanti segni gli anioni, per es. Cl⁻.

Si ammette che gli ioni esistano già nella molecola ⁽¹⁾ prima della soluzione e che la combinazione risulti appunto per effetto dell'attrazione delle particelle portanti carica diversa. Nel fenomeno di combinazione dovrebbero gli elementi prima passare allo stato di ione e poi unirsi nella molecola per effetto dell'attrazione dovuta alle cariche diverse possedute dagli ioni.

Ha grande importanza per le reazioni analitiche il grado di dissociazione dei composti reagenti. Il grado di dissociazione dipende dalla natura della sostanza sciolta e per una stessa sostanza varia con la diluizione, come vedremo meglio in seguito, e col solvente, e precisamente aumenta con l'aumentare della costante dielettrica del solvente.

L'acqua e l'ammoniaca liquida hanno un notevole potere ionizzante, più piccolo gli alcoli (nei quali diminuisce col crescere del peso molecolare) e praticamente nullo il benzolo, il solfuro di carbonio, l'etere e altri solventi organici.

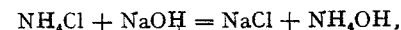
Rispetto alla natura della sostanza, quelle organiche, ad eccezione delle basi, degli acidi e di qualche sale, non sono ionizzate e quindi le loro soluzioni non conducono la corrente.

Dei sali inorganici i neutri sono i più dissociati e soprattutto quelli formati da ioni monovalenti, meno quelli che contengono ioni polivalenti. La natura del meta⁺ e del radicale hanno in generale assai scarsa

⁽¹⁾ L'analisi röntgenografica dei cristalli ha dimostrato che realmente in molte sostanze solide esistono gli atomi allo stato di ione; esiste però una grande categoria di composti nei quali gli atomi si trovano allo stato neutro: per essi deve ammettersi un legame diverso da quello polare.

influenza sul grado di dissociazione. Si hanno delle eccezioni, fra le quali caratteristica quella delle combinazioni alogeniche del mercurio: in queste il grado di dissociazione diminuisce dal cloro all'iodio. Assai piccola è anche la dissociazione del cianuro mercurico.

Una grande diversità del grado di dissociazione si osserva negli acidi e nelle basi, e questo è assai importante perchè da esso dipende la loro forza e quindi il potere di sostituirsi l'un l'altro. Gli acidi e le basi più dissociate sono più forti di quelle meno dissociate e sono quindi capaci di spostare queste ultime. Così la soda che è assai forte sposta l'ammoniaca, base debole, dai suoi composti: Es.:

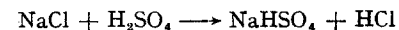


l'NH₄OH si scinde in:



e l'ammoniaca che si sviluppa si può facilmente riconoscere dall'odore. Per questa via si identificano i composti d'ammonio.

L'acido solforico e l'acido cloridrico sono entrambi acidi forti, pur tuttavia l'acido solforico sposta quasi interamente l'acido cloridrico dai cloruri benchè sia leggermente meno dissociato del cloridrico. Ciò si spiega per questo caso e per altri simili dicendo che l'acido cloridrico è assai volatile. Infatti durante la reazione esso si elimina in parte sotto forma di gas per cui venendo a mancare uno dei prodotti della reazione l'equilibrio si sposta tutto verso destra:



Diamo le seguenti indicazioni sulla forza degli acidi e delle basi, che son ben importanti a ritenersi per la comprensione delle comuni reazioni:

ACIDI FORTI, la cui dissociazione è grande, sempre superiore di molto al 50 %; *acido cloridrico, bromidrico, iodidrico, nitrico, clorico, perclorico, e solforico.*

ACIDI DI MEDIA FORZA con dissociazione generalmente non superiore al 15 %: *fosforico, solforoso, acetico;*

ACIDI DEBOLI con un grado di dissociazione inferiore all'1 %: *carbonico, solfidrico, cianidrico, silicico, borico;*

BASI FORTI con dissociazione paragonabile a quella degli acidi forti: *idrati dei metalli alcalini, alcalino terrosi, del tallio, dei derivati tetrasostituiti dell'ammonio;*