

SINTESI del PERBORATO di SODIO

Perossidi e reazioni di precipitazione

Alcune nozioni di base

PEROSSIDI

Presentano un atomo di ossigeno in più rispetto agli ossidi, contengono infatti il gruppo -O-O-. In questi composti l'ossigeno ha numero di ossidazione -1.

Nomenclatura: Perossido di non-metallo/metallo

ESEMPI

- a) Na_2O_2 perossido di sodio
- b) H_2O_2 perossido di idrogeno (acqua ossigenata)(H-O-O-H)
- c) BaO_2 perossido di bario

REAZIONI DI PRECIPITAZIONE

In una **reazione di precipitazione** due composti ionici solubili reagiscono per dare un prodotto insolubile, chiamato ***precipitato***.

Il precipitato si forma attraverso la rimozione netta degli ioni dalla soluzione.

E' possibile che in una reazione di precipitazione si formi più di un precipitato.

Processo di precipitazione/cristallizzazione

Alcune nozioni di base

Una soluzione in equilibrio un eccesso di soluto indisciolto (*corpo di fondo o precipitato*) si dice **satura**. La concentrazione della soluzione satura, ad una certa temperatura, è la *solubilità, S*.



Se si raggiunge la saturazione comincia la PRECIPITAZIONE

La soluzione, però prima di giungere a saturazione può trovarsi in uno stato di **sovrasaturazione**, nel quale **presenta una concentrazione del soluto superiore a quella della soluzione satura alla medesima temperatura**,

Una soluzione sovrasatura si trova in uno stato *metastabile*, reso possibile solo dalla lentezza della reazione, che evolve poi spontaneamente a bifasico (solido + soluzione satura, PRECIPITAZIONE).

È necessario del tempo per lo sviluppo dei cosiddetti **germi di cristallizzazione**, *cristalli* microscopici in grado di promuovere (per successivo accrescimento) la precipitazione vera e propria. Questa viene agevolata favorendo la formazione dei germi con *ultrasuoni o*, più semplicemente, sfregando con la bacchetta di vetro le pareti del recipiente.

Digestione di un precipitato

Alcune nozioni di base

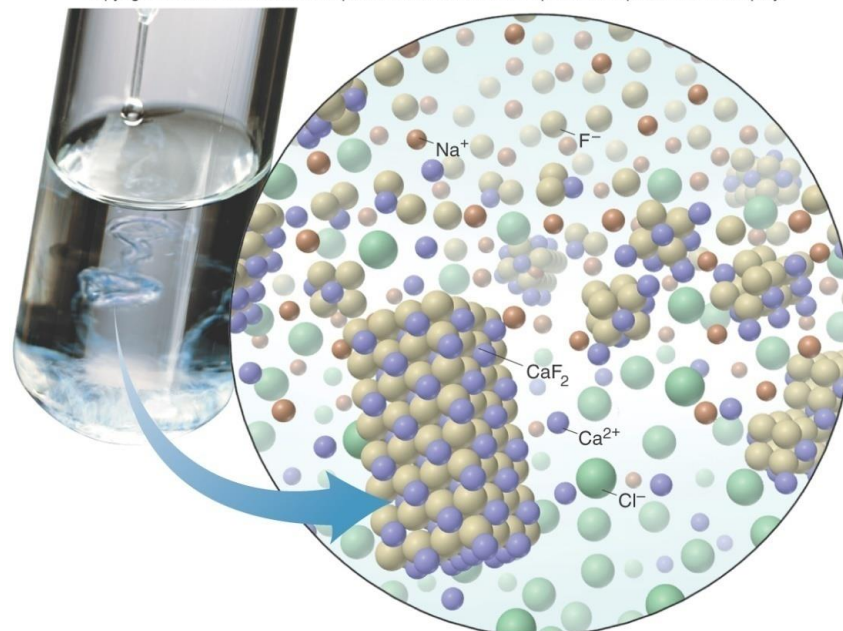
La precipitazione del fluoruro di calcio

DIGESTIONE

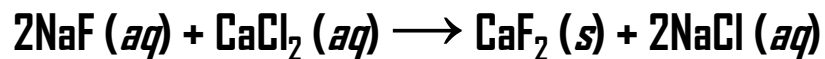
I precipitati cristallini sono più facilmente filtrabili se:

- Si lasciano a contatto con le **A.M. (acque madri)**.
- Aumentando o diminuendo la temperatura.

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

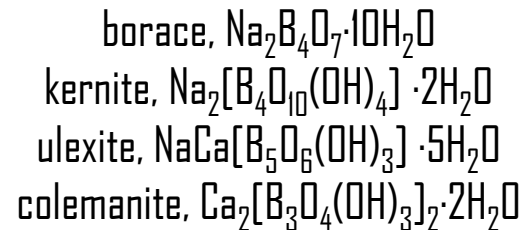


© The McGraw-Hill Companies, Inc./Richard Megna, Photographer

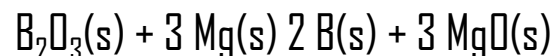


Boro: info generali

- **Boro** (dall'arabo Buraq o dal persiano Burah): piuttosto raro in natura (meno di 10 ppm nella crosta terrestre e ca. 5 ppm nelle acque marine)
- si trova concentrato in depositi superficiali di minerali, il più diffuso dei quali è il **borace**.



- gli Egizi mummificavano con un materiale noto come natron, contenente borati e altri sali comuni;
- glasse di borace vennero usate in Cina dal 300 d.C.; composti di boro vennero usati per la fabbricazione del vetro nell'antica Roma.
- nel 1807 il boro fu isolato impuro al 50% da Davy, per elettrolisi dell'acido borico;
- nel 1808, da Gay Lussac e Thènard, con lo stesso metodo.
- venne riconosciuto come elemento solo nel 1824 da Berzelius.
- la prima sintesi di boro amorfo puro al 95-98% avvenne ad opera di Moisson, nel 1892, per riduzione dell'ossido B_2O_3 con Mg:



Boro: info generali

- Il **boro** è un solido quasi nero, molto duro, che esiste sia allo stato amorfo sia in diverse forme cristalline stabili a varie temperature.
- È un semiconduttore: la sua conducibilità elettrica cresce all'aumentare della temperatura.
- È un semiconduttore decisamente refrattario, con alta T_{fus} (2076 °C), bassa densità (2,46 g/cm³), bassa conducibilità elettrica.
- Esiste in due isotopi: ¹⁰B (19,9%) e ¹¹B (80,1%).

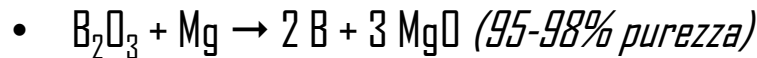


Presenza di B in:

- 30-35%: vetri resistenti alle alte temperature (Pyrex), lana di vetro, fibra di vetro.
- 15-20%: detersivi, saponi, cosmetici, prodotti di pulizia, addolcitori delle acque.
- 15%: porcellane, smalti.
- 10%: erbicidi, fertilizzanti.
- 30%: altro (metallurgia, controllo corrosione, catalizzatori, impermeabilizzanti da fiamma).

Boro: sintesi e reattività

I tre **metodi di sintesi principali** sono:



Viene impiegata per preparare fibre di B rigide e leggere, impiegate come materiale di rinforzo strutturale in oggetti molto diversi come gli shuttle o gli scheletri delle biciclette da corsa professionali.



È il processo più economico; B viene ottenuto in polvere al 95% di purezza.

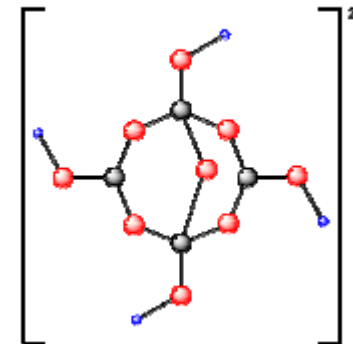
Reattività:

- pressoché inerte a T ambiente, reagendo solo con F_2 ;
- non è attaccato da acidi non ossidanti neppure a caldo e brucia all'aria solo a $T > 700^\circ C$
- è ossidato dall'acido nitrico concentrato all'ebollizione e viene attaccato dagli idrossidi fusi a $T > 800^\circ C$.
- a T elevate è in grado di reagire con quasi tutti gli elementi non metallici (S, N, P, As, C).
- allo stato amorfo, soprattutto se in polvere e a bassa purezza, il boro risulta molto più reattivo, reagendo violentemente con ossidanti come ossigeno, acido nitrico concentrato, perossido di idrogeno anche a freddo.

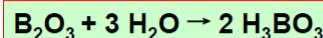
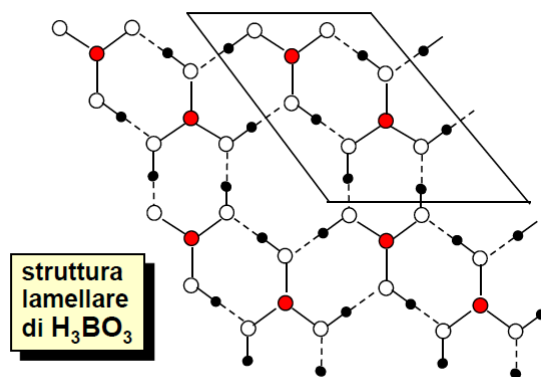
Boro: alcuni composti

Borace: normalmente formulato come $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Contiene unità tetranucleari $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$.



- L'**acido borico**, $\text{B}(\text{OH})_3$, è un solido bianco, cristallino. È costituito da unità BO_3 planari, connesse da legami a idrogeno, che portano alla formazione di strati esagonali irregolari (dinterplanare = 3,12 Å).
- È abbastanza solubile in acqua, dove si comporta da acido di Lewis debole ($\text{pK}_a \sim 9,0$)
- È utilizzato in medicina come blando antisettico, disinfettante, insetticida, nell'industria ceramica e vetraia, come ritardante di fiamma.



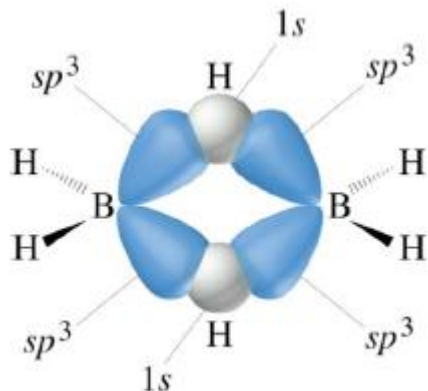
- Ossigeno
- Boro
- Idrogeno



Boro: alcuni composti

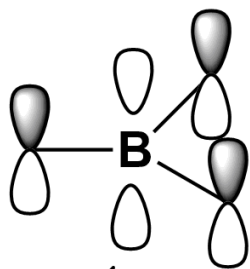
Borani: sono idruri molecolari covalenti. Il più semplice è il diborano, B_2H_6 .

- I borani più leggeri sono composti poco stabili e infiammabili - bruciano facilmente con una fiamma dal tipico colore verde.



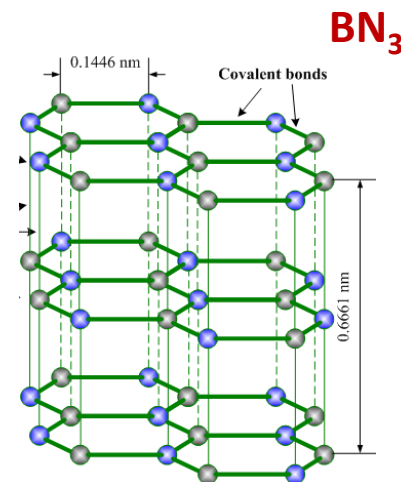
- Il diborano ha una delle più elevate entalpie di combustione note (-2165 kJ/mol). Per tale ragione, negli anni 1950-1960 l'esercito statunitense studiò l'uso dei borani come combustibili per razzi. Lo studio venne poi abbandonato perché i borani sono instabili, costosi, tossici.
- Inoltre, B_2O_3 , il prodotto della combustione, è altamente abrasivo.

- La stabilità cresce al crescere del peso molecolare; il decaborano, e.g., è un solido cristallino stabile che non reagisce spontaneamente con ossigeno o acqua.



empty p-orbital

Gli **alogenuri di boro, BX_3** , sono forti **acidi di Lewis**.
 BCl_3 e BBr_3 sono acidi di Lewis più forti di BF_3 :



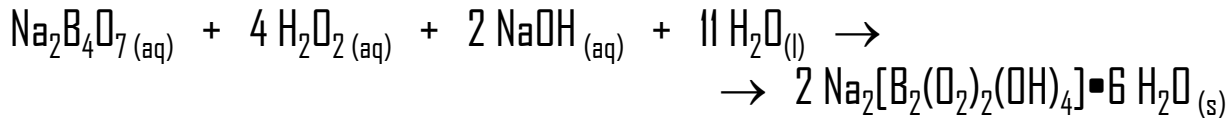
<https://www.youtube.com/watch?v=JzqdHkpXuy4>

SINTESI DEL PERBORATO DI SODIO ESAIDRATO

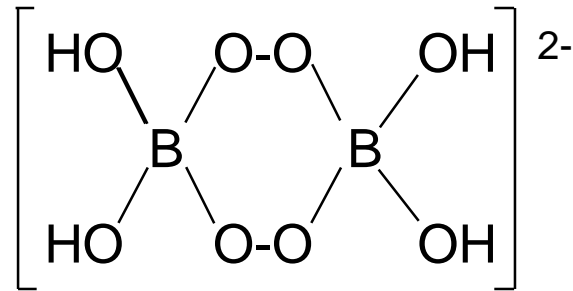
Scopo di questa esperienza è la **sintesi del diperossoborato di sodio esaidrato** (perborato di sodio)

$\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ a partire da tetraborato di sodio decaidrato $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ in soluzione acquosa.

Il tetraborato reagisce con l'**acqua ossigenata, H_2O_2** , in ambiente basico secondo la reazione:



La struttura dello ione perossoborato è la seguente:



Lo stato di ossidazione dell'ossigeno nel gruppo perossido $-(\text{O}-\text{O})^{2-}$ è **-1**

PROPRIETA' DEL PERBORATO DI SODIO ESAIDRATO

il perborato può, quindi, agire **sia come ossidante** (l'ossigeno del gruppo perossido si riduce allo stato di ossidazione -2) **sia come riducente** (l'ossigeno si ossida e si forma ossigeno molecolare O_2 con numero di ossidazione 0). Il perborato è in grado, ad esempio, di essere ridotto da KI (che si ossida ad I_2 di colore scuro) o di essere ossidato da $KMnO_4$ (che si riduce a Mn^{2+}).

È un **composto irritante**. Trova utilizzo come additivo nei **detergenti** sbiancanti



A temperatura di circa $60^\circ C$ il perborato si decompone in soluzione acquosa liberando perossido di idrogeno H_2O_2 , instabile rispetto alla reazione di **disproporzione**:



ESPERIENZA di LABORATORIO

Principali equipments e vetreria necessari



Cilindro graduato



Beuta



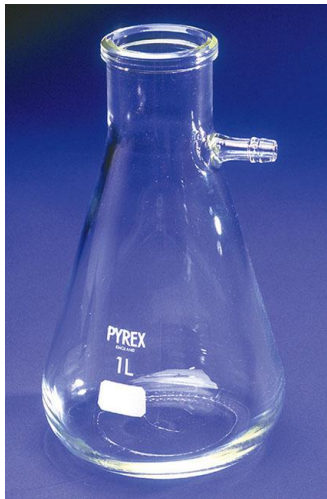
Provetta



Vetrini di orologio



Imbuto di Buchner



Beuta da vuoto



Pipette



Carta da filtro



Beaker



Spatola



Cilindro graduato



ancoretta magnetica



Piastra riscaldante e agitante

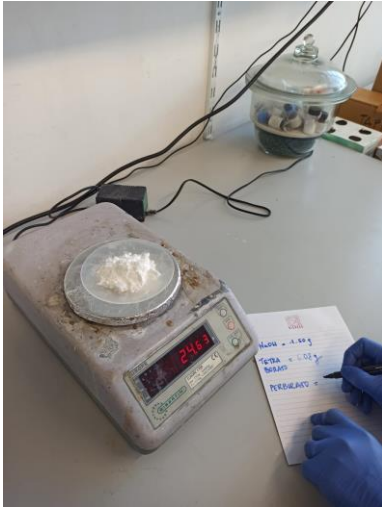
Reattivi necessari



Procedura sperimentale

Operazioni di pesata

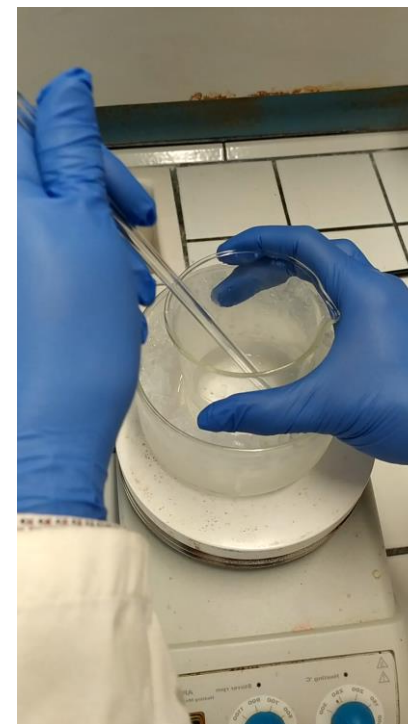
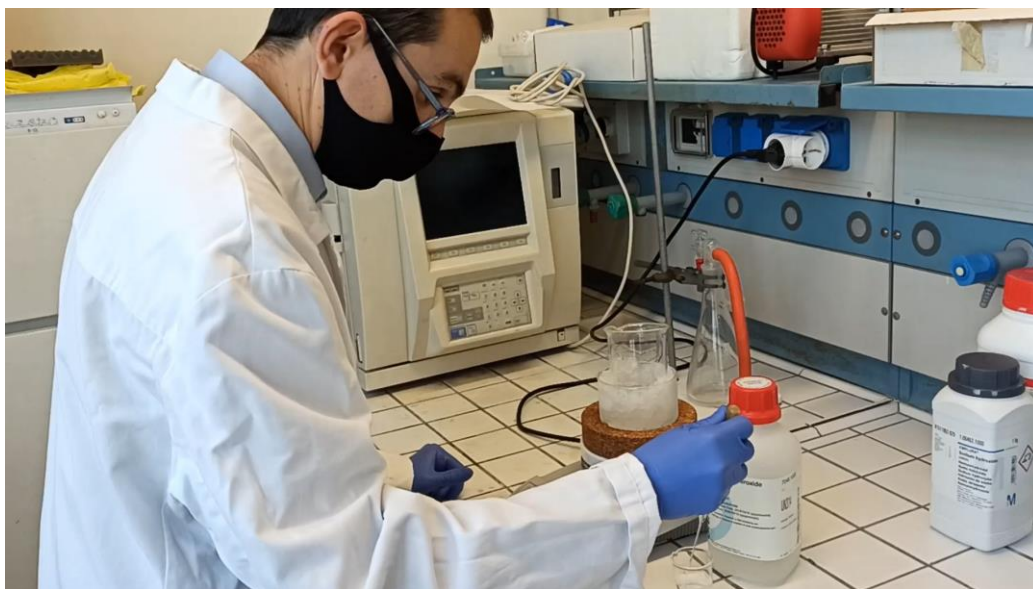
1. In un bicchiere da 150 ml sciogliere 1.5 g di NaOH in 40-50 ml di acqua (Attenzione: l'idrossido di sodio è caustico).
2. Pesare 6 g circa di tetraborato di sodio decaidrato $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ e aggiungerli alla soluzione di NaOH.
3. Scaldare la soluzione fino a dissoluzione del tetraborato.



Procedura sperimentale

Precipitazione e cristallizzazione

1. Raffreddare la soluzione ottenuta in un bagno di ghiaccio.
2. Aggiungere lentamente, con una pipetta e sotto agitazione, 40 ml di una soluzione acquosa di acqua ossigenata al 6% (Attenzione all'acqua ossigenata).
3. Dopo l'aggiunta mantenere la soluzione sotto agitazione fino a completamento della precipitazione del perborato di sodio esaidrato $\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.



4. Separare il precipitato dalla soluzione mediante filtrazione su imbuto di Buchner
5. Lavare il prodotto bianco sul filtro con acqua ghiacciata.
6. Asciugare il prodotto alla pompa meccanica per circa 10'.