

TITOLAZIONI PER PRECIPITAZIONE (PRECIPITOMETRIA)

- Le titolazioni precipitometriche sfruttano le reazioni tra ioni che portano alla formazione di un sale poco solubile
- Le condizioni di titolabilità sono le stesse già discusse nel caso delle titolazioni acido-base
- La pendenza della curva di titolazione nell'intorno del punto di equivalenza dipende dal **prodotto di solubilità** del sale formatosi
- Nell'ambito dell'analisi volumetrica, le reazioni di precipitazione più utilizzate sono quelle coinvolgono il **nitrato d'argento (AgNO_3)** come reattivo (**titolazioni argentometriche**)
- Sebbene la descrizione della teoria sarà limitata a queste, i principi possono essere generalizzati alle altre reazioni di precipitazione

ARGENTOMETRIA

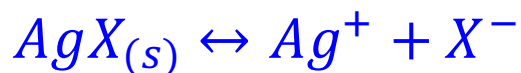
- Le titolazioni argentometriche si basano sulla precipitazione di sali d'argento (cloruri, bromuri, ioduri, solfuri, tiocianati, cianuri, etc.)
- Gli equilibri coinvolti sono:



$$K_{s0} = [AgX_{(l)}]$$



$$K_{AgX} = \frac{[Ag^+][X^-]}{[AgX_{(l)}]}$$

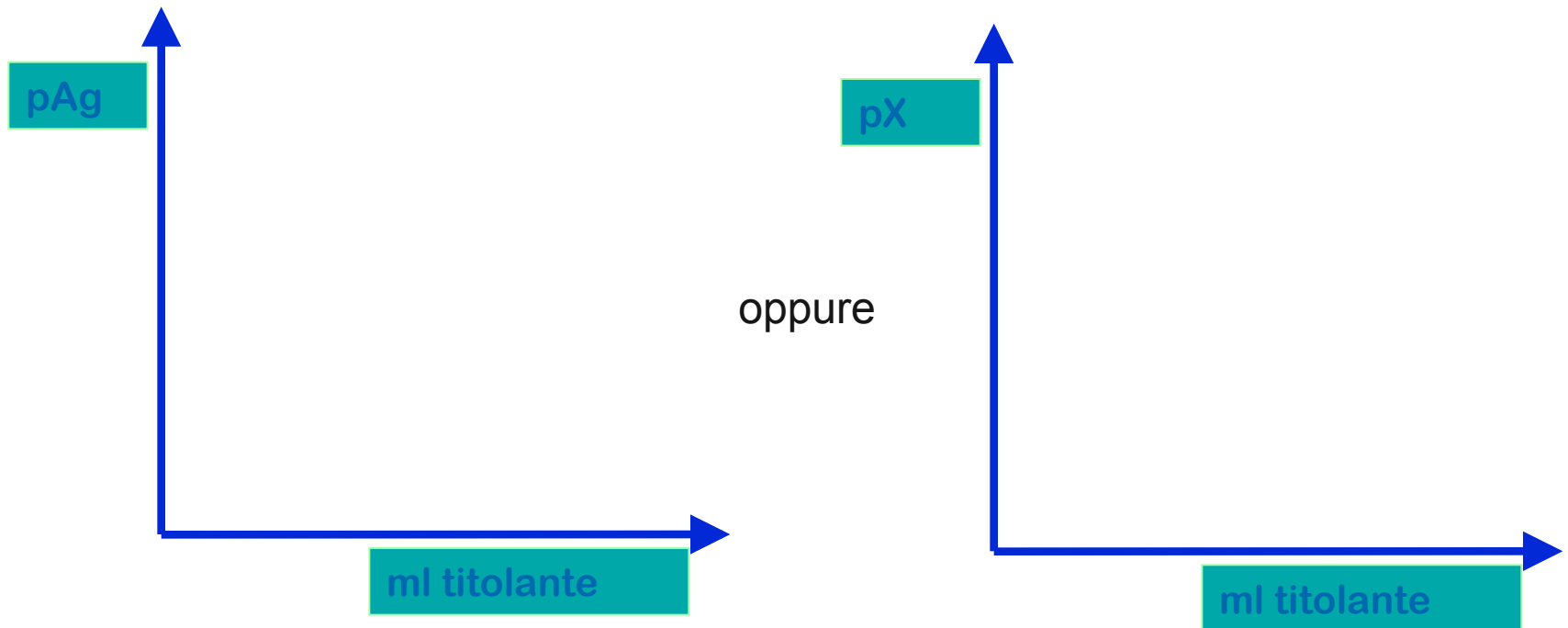


$$K_s = [Ag^+][X^-]$$

- Le curve di titolazione sono costruite riportando in ordinata pAg o pX in funzione del volume di titolante aggiunto.

COME SI COSTRUISCONO LE CURVE DI TITOLAZIONE

Le curve di titolazione delle titolazioni per precipitazione si costruiscono riportando sulle ordinate di un sistema di assi cartesiani **pAg** o **pX**

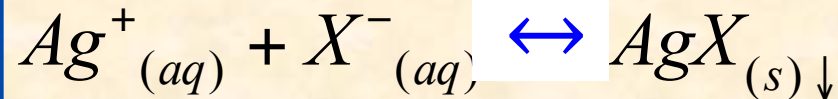


COME SI COSTRUISCONO LE CURVE DI TITOLAZIONE

I dati per costruire le curve di titolazione possono essere ricavati conoscendo i valori del prodotto di solubilità del sale poco solubile e le concentrazioni delle soluzioni in esame.

Un esempio: determiniamo per via volumetrica l'analita X^- (Alogenuro) mediante titolazione con una soluzione standard di $AgNO_3$

Quali sono le specie presenti in soluzioni e qual è la reazione interessata?



La costante associabile alla reazione di sopra è $1/K_s$

$$K = \frac{1}{K_s} = \frac{1}{[Ag^+] * [X^-]}$$

CALCOLO p_{Ag} e p_{Cl} CURVA DI TITOLAZIONE

1) Nella zona compresa tra l'inizio ed il punto di equivalenza

La concentrazione dell'alogenuro va progressivamente diminuendo e si calcola dall'eccesso presente in soluzione, trascurando il contributo proveniente da AgX (generalmente inferiore di alcuni ordini di grandezza rispetto a X rimasto durante titolazione); il sale, infatti, è poco solubile e la solubilità è ulteriormente diminuita per effetto dello ione a comune.

La concentrazione di Ag^+ , invece, si ricava dalla relazione della K_s ed aumenta proporzionalmente.

2) Al punto di equivalenza

Gli ioni presenti in soluzione derivano dal sale poco solubile formatosi e le rispettive concentrazioni si ricavano dal valore della K_s .

3) Dopo il punto di equivalenza

Il titolante è in eccesso ed il calcolo del p_{Ag} si effettua tenendo conto di tale eccesso. La concentrazione dell'analita si ricava dalla relazione della K_s .

CALCOLO pAg e pCl CURVA DI TITOLAZIONE

Si considera di titolare X^- con Ag^+

- $V_{Ag^+}=0$:

$$[X^-] = C_{X^-}$$

$$pX = -\log C_{X^-}$$

- $0 < V_{Ag^+} < V_{eq}$: Cl^- si calcola da eq. rimasti durante titolazione rispetto a eq. di X^-

$$[X^-] = C_{X^-}^* = \frac{C_{X^-} \cdot V_{X^-} - C_{Ag^+} \cdot V_{Ag^+}}{V_{X^-} + V_{Ag^+}}$$

$$pX = -\log C_{X^-}^*$$

Ag^+ si calcola da K_s inserendo valore sopra ottenuto di X^-

- $V_{A\xi} = V_{eq}$:

$$[X^-] = [Ag^+] = \sqrt{K_{s,AgX}}$$

$$pX = -\frac{1}{2} \log K_{s,AgX} = \frac{1}{2} pK_{s,AgX}$$

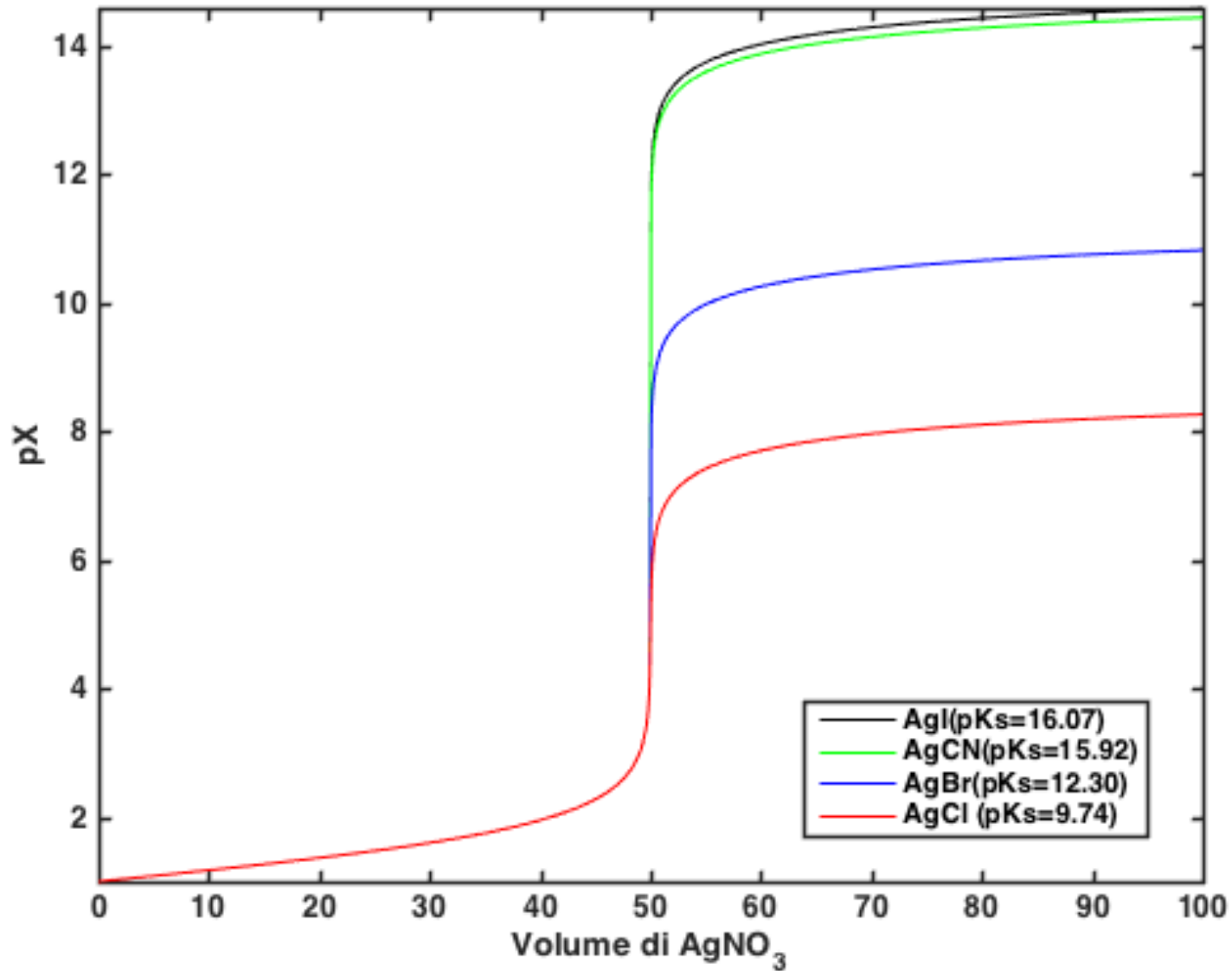
- $V_{\epsilon} < V_{Ag^+}$: Ag^+ si calcola da eq. aggiunti in eccesso rispetto a quelli di X^-

Cl^- si calcola da K_s inserendo valore sopra ottenuto di Ag^+

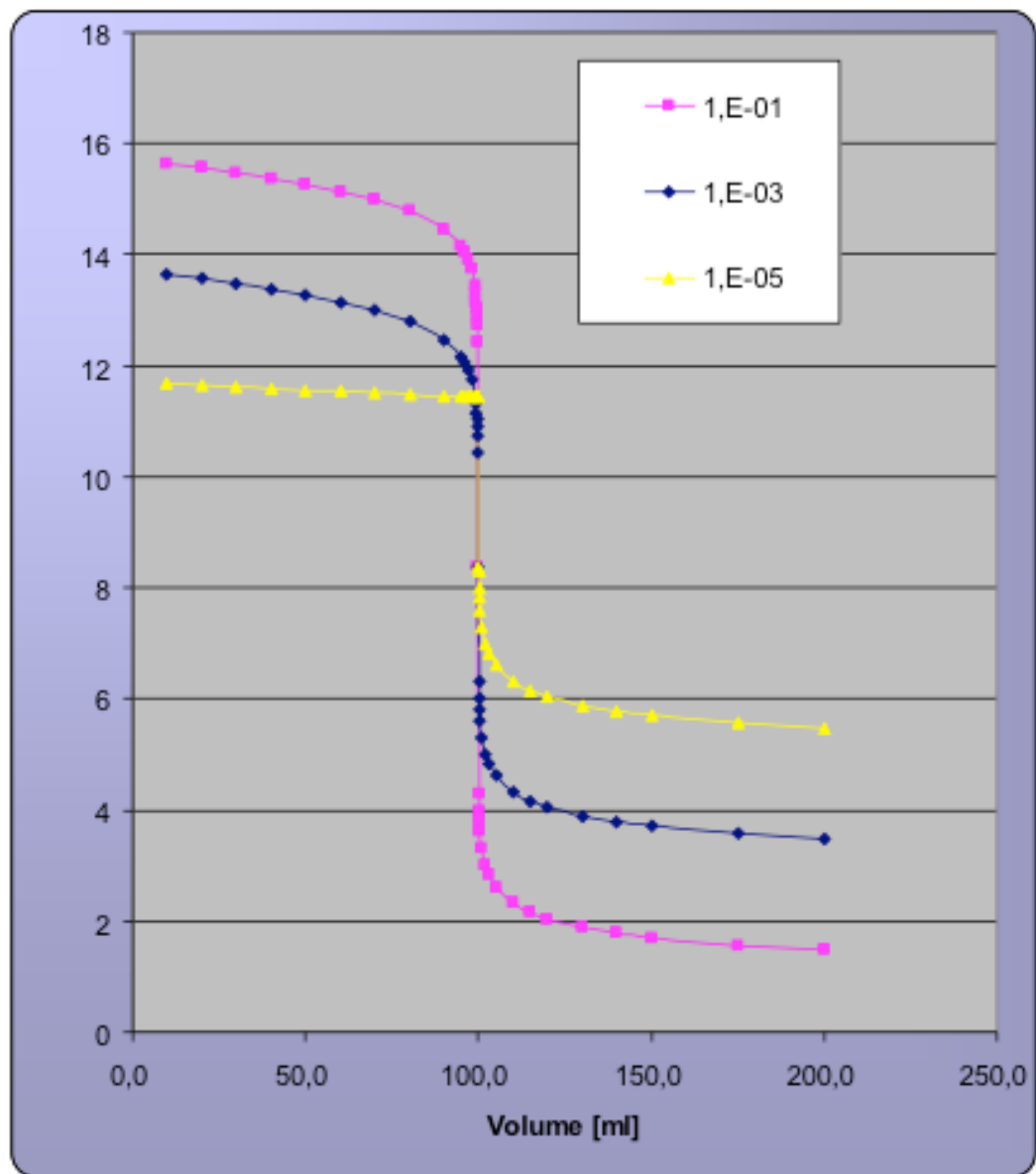
$$[X^-] = \frac{K_{s,AgX}}{C_{Ag^+}^*} = \frac{K_{s,AgX} (V_{X^-} + V_{Ag^+})}{(C_{Ag^+} \cdot V_{Ag^+} - C_{X^-} \cdot V_{X^-})}$$

$$pX = pK_{s,AgX} + \log C_{Ag^+}^*$$

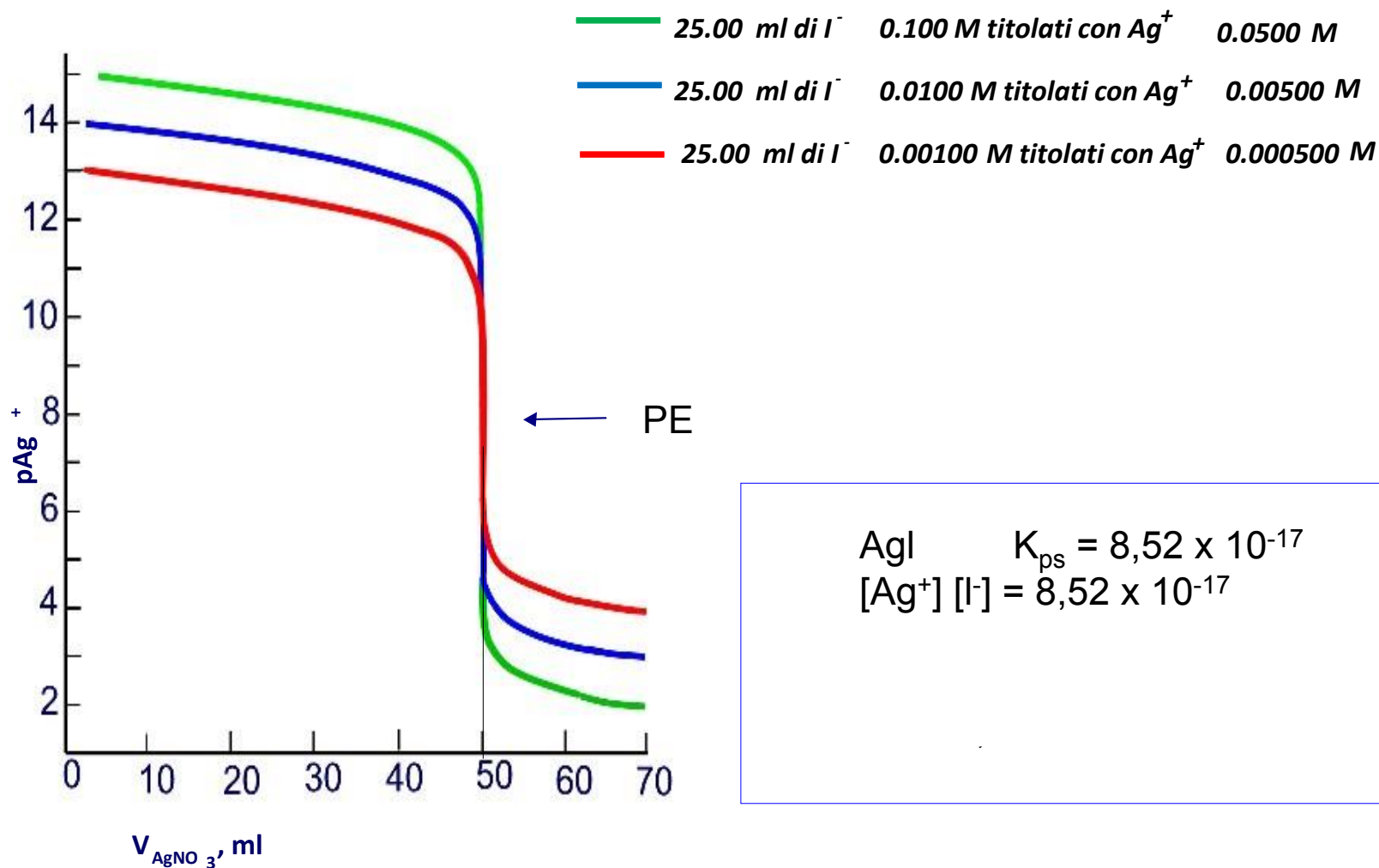
EFFETTO DELLA pK_s SULLA CURVA DI TITOLAZIONE



EFFETTO DELLA CONC. X- SULLA CURVA DI TITOLAZIONE

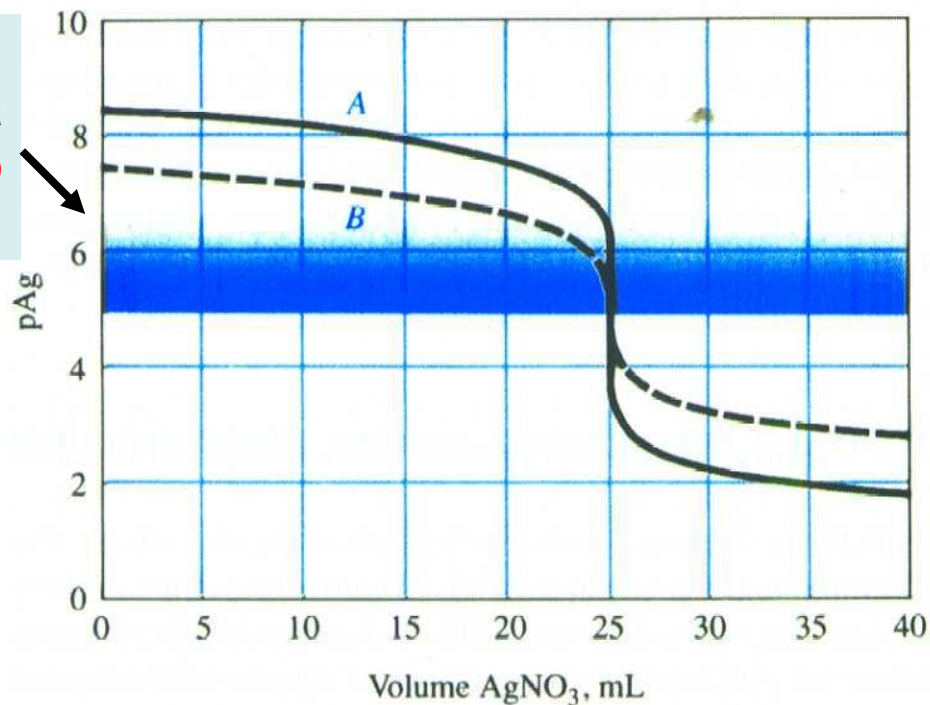
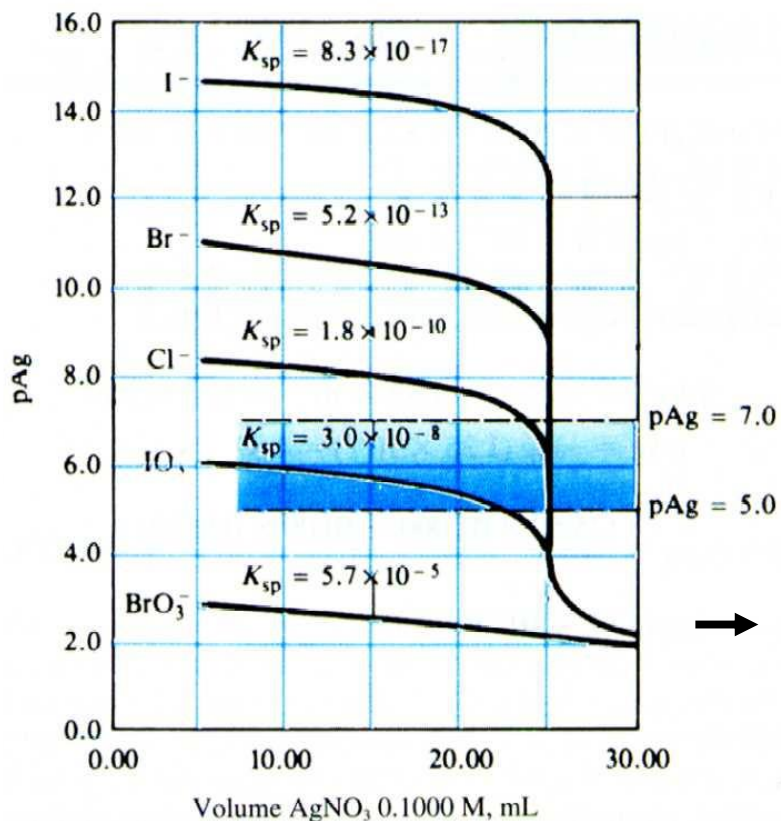


EFFETTO DELLA CONC. X⁻ SULLA CURVA DI TITOLAZIONE DI AgI



EFFETTO di pKs e conc. SULLA CURVA DI TITOLAZIONE

Tanto più la soluzione è diluita tanto più il salto di pAg è appiattito in corrispondenza del punto equivalente; quindi, si può commettere un errore > al punto finale



Il salto di pAg in prossimità del punto equivalente è tanto maggiore quanto più è insolubile il sale che si forma (valore pK_s)

TITOLAZIONI PER PRECIPITAZIONE

1. Titolazione di Mohr (1855) o Metodo di Mohr

Titolazione diretta degli alogenuri con soluzione standard di AgNO_3 .
Formazione di un precipitato colorato al punto equivalente.

2. Titolazione di Volhard (1874) o Metodo di Volhard

- a) Titolazione diretta ione Ag(I) nei suoi sali solubili
- b) Retrotitolazione: alogenuri (anioni che formano con Ag(I) sali poco solubili).

Formazione di un complesso solubile colorato al punto equivalente.

3. Titolazione di Fajans (1923) o Metodo di Fajans

Titolazione diretta alogenuri in presenza di un indicatore di adsorbimento
(al punto eq. indicatore colorato adsorbito)

ARGENTOMETRIA DIRETTA: METODO DI MOHR

- Ci sono diversi modi per rilevare il punto finale di una titolazione argentometrica.
- Uno di questi è la formazione di un precipitato colorato (si richiede che il precipitato formato dalla reazione principale sia perfettamente bianco)
- **Metodo di Mohr** → indicatore: **K_2CrO_4**
- Fino al punto di equivalenza, l'aggiunta di Ag^+ deve far precipitare esclusivamente l'analita di interesse (ad es. Cl^-):
 - $AgCl \downarrow \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$ $K_{s,AgCl} = 1.2 \cdot 10^{-10}$
- Al punto di equivalenza, inizia la precipitazione di **Ag_2CrO_4** (rosso mattone) e il precipitato si sporca:
 - $Ag_2CrO_4 \downarrow \rightleftharpoons 2Ag^+ + Cr_2O_4^{2-}$ $K_{s,Ag_2CrO_4} = 1.7 \cdot 10^{-12}$

METODO DI MOHR: ERRORE DI TITOLAZIONE

- Si vuole che il viraggio (inizio della precipitazione di Ag_2CrO_4) avvenga al punto di equivalenza.

- Nel caso della titolazione di Cl^- , $[\text{Ag}^+]_{eq} = \sqrt{K_{s,\text{AgCl}}} = 1.1 \times 10^{-5}$

- Di conseguenza:

$$[\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{K_{s,\text{Ag}_2\text{CrO}_4}}{[\text{Ag}^+]_{eq}^2} = 0.014\text{M}$$

- A causa dell'intensa colorazione gialla della soluzione di K_2CrO_4 se ne aggiunge una minore quantità ($[\text{CrO}_4^{2-}] = 0.003\text{ M}$)
- In questo caso si commette un **errore in eccesso** (viraggio dopo il punto di equivalenza in una titolazione diretta)
- L'errore dipende dalla concentrazione dell'analita (ca. 0.8% per $C_{\text{Cl}^-} = 0.01\text{ M}$)
- **Se ritenuto eccessivo, può essere corretto effettuando il "bianco" dell'indicatore**

METODO DI MOHR: CALCOLO ERRORE DI TITOLAZIONE

- Stimiamo l'errore di titolazione nel caso di $C_{Cl^-} = C_{Ag^+} = 0.01 \text{ M}$, $V_{Cl^-} = 25 \text{ mL}$ e $[CrO_4^{2-}] = 0.001 \text{ M}$



$$K_{s,AgCl} = 1.2 \cdot 10^{-10}$$



$$K_{s,Ag_2CrO_4} = 1.7 \cdot 10^{-12}$$

$$[Ag^+]_{eq} = [Cl^-]_{eq} = (K_{s,AgCl})^{0.5} = 1.1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Volume eq esatto $\rightarrow V_{eq} = (1 \cdot 10^{-2} \text{ M} \cdot 25 \text{ mL}) / 1 \cdot 10^{-2} \text{ M} = 25 \text{ mL}$

$$[Ag^+]_f = (K_{s,Ag_2CrO_4} / [CrO_4^{2-}])^{0.5} = 4.1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[Cl^-]_f = K_{s,AgCl} / [Ag^+]_f = 2.9 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

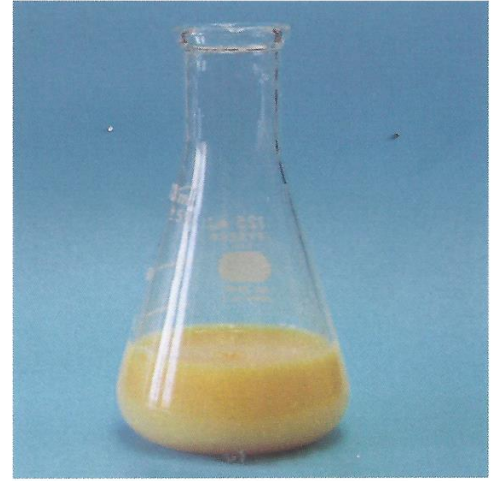
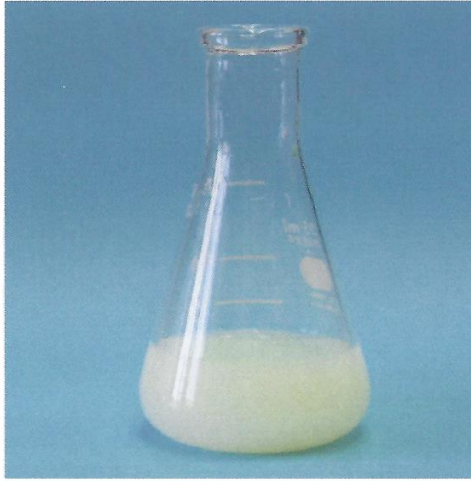
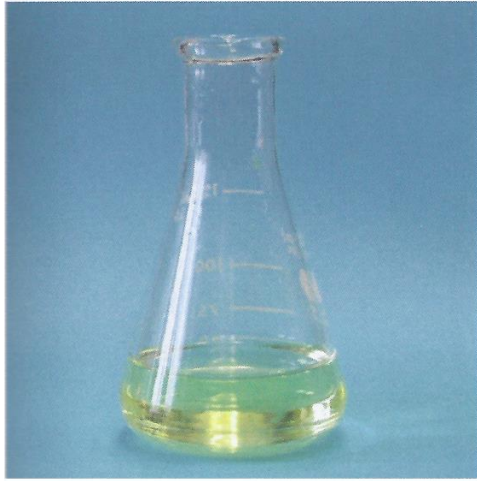
Conc. Ag^+ in eccesso è data dalla diff. di conc. aggiunta tra punto fin. e punto eq. + conc. Ag^+ aggiunta necessaria per far precipitare Cl^- e mantenere K_s (Cl^- al punto fin. è minore di quello al p.eq.)

$$[Ag^+]_{ecc} = ([Ag^+]_f - [Ag^+]_{eq}) + ([Cl^-]_{eq} - [Cl^-]_f) = 3.8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$
$$1 \cdot 10^{-2} \text{ M} \cdot V_{ecc} = 3.8 \cdot 10^{-5} \text{ M} \cdot (50 + V_{ecc})$$

Volume in --->
eccesso rispetto $V_{ecc} = (3.8 \cdot 10^{-5} \cdot 50) / (1 \cdot 10^{-2} - 3.8 \cdot 10^{-5} \text{ M}) = 0.19 \text{ mL}$
a V_{eq} esatto

$$E(\%) = (V_{ecc} / V_{eq}) \cdot 100 = 0.76 \Rightarrow \text{Errore} < 1\%$$

METODO DI MOHR



Prima della titolazione

Prima del punto finale

Dopo il punto finale

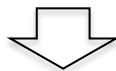
Questo metodo può essere usato per determinare la concentrazione di cloruri nell'acqua (**suolo, scarichi industriali e urbani**).

La presenza dei cloruri in acque destinate al consumo umano può essere infatti considerata, in alcuni casi, come un indice di eventuale inquinamento antropico, che va confrontato comunque con altri parametri di tipo analitico ed ambientale.

I cloruri sono infatti presenti in tutte le acque fluviali, lacustri e sotterranee grazie alla mobilità e solubilità di questo ione. In acque sotterranee, generalmente, si possono riscontrare concentrazioni da pochi mg/L fino a 1000 mg/L; quantità più elevate sono presenti nelle acque che vengono in contatto con rocce evaporitiche (salgemma).

METODO DI MOHR: LIMITAZIONI (1)

- Il pH della soluzione (deve essere circa neutro o debolmente alcalino):



Titolazione generalmente effettuata tra **pH 6.5 – 9**

- Se $\text{pH} > 9$ precipita $\text{Ag}(\text{OH})$ $K_{ps} = 2.3 \cdot 10^{-8}$
- In presenza di NH_4^+ il pH deve essere ≤ 7.2 per evitare la formazione di NH_3 che forma complessi con Ag^+ solubili sottraendo Ag^+ all'equil. di precip.
- In soluzione acida:



Poiché HCrO_4^- è un acido debole ($K_a = 6.4 \cdot 10^{-5}$), lo ione CrO_4^{2-} risente debolmente dell'acidità e formazione acido diminuisce conc. cromato libero.

- La titolazione deve essere eseguita a temperatura ambiente per evitare la coagulazione di AgCl e per non aumentare la solubilità di Ag_2CrO_4

METODO DI MOHR: LIMITAZIONI (2)

- Ioduri e tiocianati non possono essere dosati (si ottengono valori errati per difetto)
 - I precipitati di AgI e AgSCN adsorbono gli ioni cromato in maniera molto forte, aumentandone la concentrazione sulla superficie del precipitato stesso (oltre ad essere anticipato, il viraggio è spesso difficilmente apprezzabile).
 - Secondo altri autori, sono gli analiti (I^- o SCN^-) ad essere fortemente adsorbiti, cosicché la loro concentrazione libera in soluzione risulta minore
- Non devono essere presenti specie interferenti con Ag^+ o $Cr_2O_4^{2-}$:
Ba²⁺ e Pb²⁺ (formano sali insolubili con cromato)
Fosfati, arseniati e ossalati (formano con Ag^+ precipitati insolubili)

METODO DI FAJANS

Si sfrutta il fenomeno dell'**adsorbimento** e la variazione cromatica al punto di equivalenza è determinata dal **differente tipo di ione adsorbito sul precipitato formatosi che determina l'adsorbimento secondario dell'indicatore.**

Indicatori di adsorbimento:

- fluoresceina
- diclorofluoresceina
- eosina

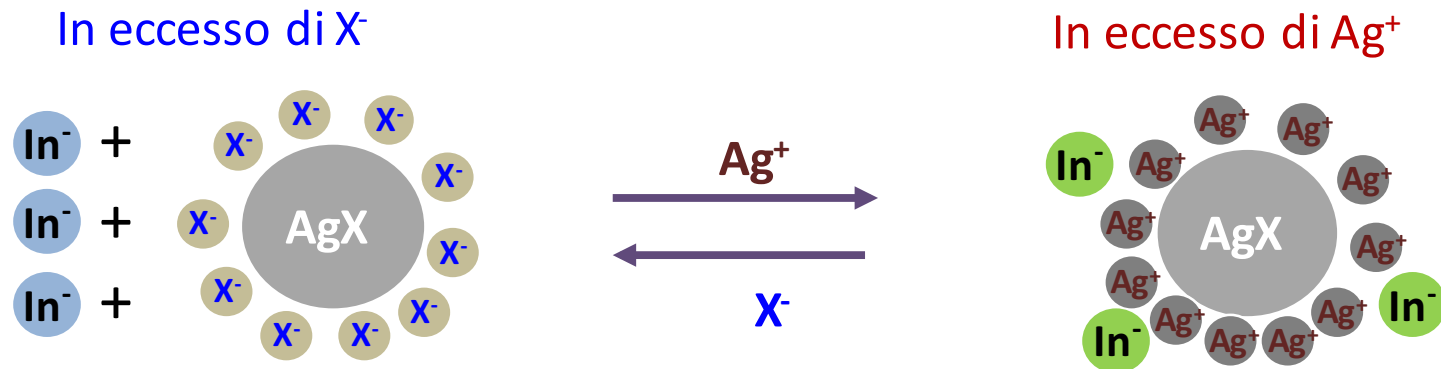
Gli anioni degli indicatori di sopra, di notevoli dimensioni, hanno legami che risentono del campo elettrico determinato dallo ione in adsorbimento primario.



Quindi vengono adsorbiti (per attrazione elettrostatica) e la deformazione dovuta al campo elettrico determinerà un **riarrangiamento della loro struttura elettronica** con conseguente variazione del colore.

INDICATORI DI ADSORBIMENTO: METODO DI FAJANS

- L'azione di questi indicatori si basa sul fatto che, al punto di equivalenza, essi siano adsorbiti fortemente dal precipitato, cambiando colore
- Di solito sono acidi deboli, la cui forma anionica va in adsorbimento secondario sul precipitato
 - $\text{HIn} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{In}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

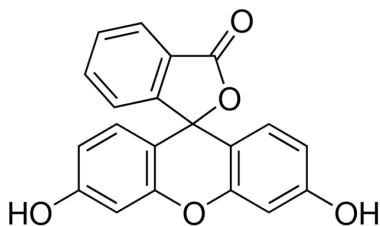


Il viraggio avviene subito dopo il punto di equivalenza

INDICATORI DI ADSORBIMENTO: METODO DI FAJANS

Indicatore	pH	analisi
fluoresceina	> 7	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , SCN ⁻
diclorofluoresceina	> 4	Cl ⁻ , Br ⁻
eosina	> 2	Br ⁻ , I ⁻ , SCN ⁻

- La eosina (tetrabromofluoresceina) non può essere utilizzata per il dosaggio dei cloruri perché andrebbe in adsorbimento primario sul precipitato di AgCl
- Il viraggio è più netto se il precipitato è finemente suddiviso (0.005 M < [Cl⁻] < 0.025 M)



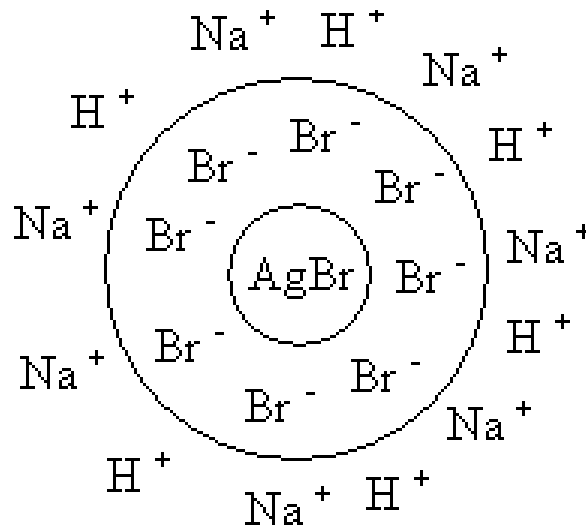
Fluoresceina

(3',6' dihydroxyspiro[isobenzofuran-1(3*H*), 9'-[9*H*]xanthen]-3-one)

INDICATORI DI ADSORBIMENTO: METODO DI FAJANS

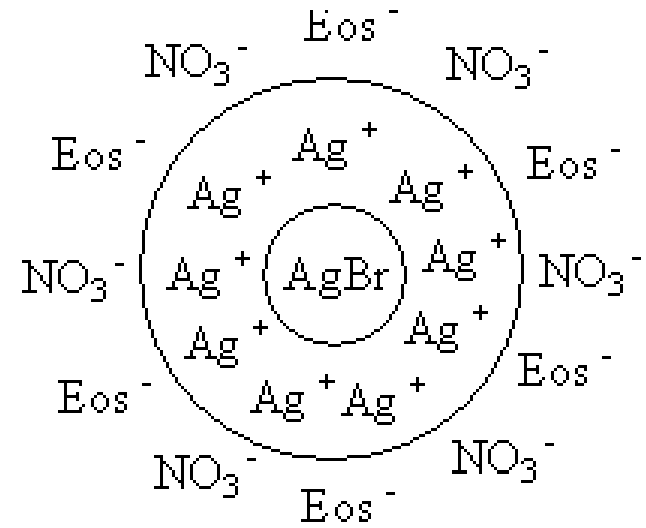
Esempio: $\text{NaBr} + \text{AgNO}_3$ in presenza di eosinato sodico

Si forma



Prima dell'equivalenza

Rosa



Dopo l'equivalenza

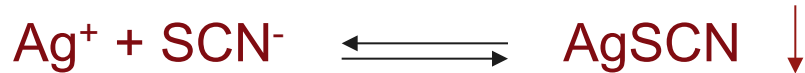
Rosso-
violetto

REQUISITI APPLICAZIONE METODO DI FAJANS

- Nella condizione colloidale, il precipitato deve essere quanto più suddiviso possibile
 - Si deve evitare la presenza di sali (soprattutto di ioni multicarica), che potrebbero avere un effetto coagulante sul precipitato
 - Si devono evitare soluzioni diluite, perché la quantità di precipitato sarebbe piccola e, di conseguenza, con molti degli indicatori il colore cambierebbe in maniera molto netta
- Gli ioni dell'indicatore devono essere di carica opposta a quelli del reattivo titolante
- Gli ioni dell'indicatore non devono essere adsorbiti prima che la precipitazione non sia avvenuta in maniera completa, ma devono essere fortemente adsorbiti immediatamente dopo.
- L'indicatore non deve essere fortemente adsorbito dal precipitato, altrimenti l'adsorbimento primario prevarrebbe, provocando un errore (come nel caso dell'eosina per Cl^-)

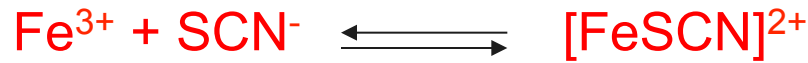
METODO DI VOLHARD

a) Titolazione DIRETTA



Determinazione dello ione Ag(I) nei suoi sali solubili con una soluzione standard di KSCN o NH₄SCN.

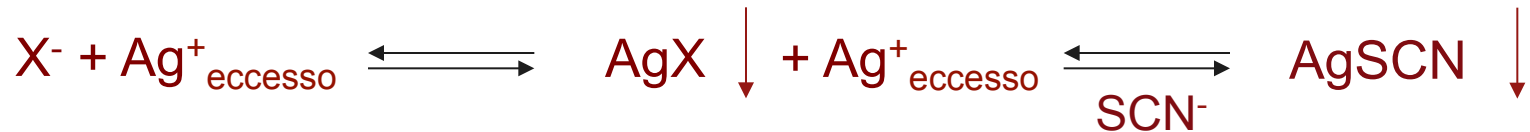
Punto finale: aggiunta di **allume ferrico (NH₄Fe(SO₄)₂)** e formazione di un **complesso del Fe(III) fortemente colorato (rosso) [FeSCN]²⁺**



- Alta sensibilità per cui al primo eccesso di ione tiocianato si forma subito il complesso colorato (colore rosato e non rosso dovuto a bassa concentrazione allume ferrico – circa $6 \cdot 10^{-6}$ M).
- Il precipitato di AgSCN tende ad adsorbire ioni Ag(I), quindi occorre agitare bene la soluzione ad ogni aggiunta.
- Anche in questo caso va controllato il pH operativo: si opera a pH acido (0.2 - 1.6) per HNO₃ per evitare la precipitazione dell'idrossido ferrico ma > 0.2 per evitare idrolisi ione ferrico.

METODO DI VOLHARD

b) Titolazione INDIRETTA (RETROTITOLAZIONE) di X^-



Equilibri in soluzione

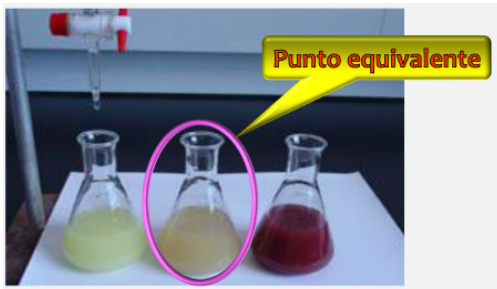


$$K_{s, AgX}$$



$$K_{s, AgSCN} = 7.1 \cdot 10^{-13}$$

Determinazione di anioni (alogenuri) con un eccesso noto di soluzione standard di $AgNO_3$ e retrotitolazione dell'eccesso di $Ag(I)$ con una soluzione standard di $KSCN$ o NH_4SCN .



E' una metodica vantaggiosa perché operando in ambiente acido si evita la precipitazione di altri sali di $Ag(I)$ (carbonati, ossalati, arseniati...).

METODO DI VOLHARD NELLA RETROTITOLAZIONE DEI Cl⁻

Problema! Nel caso dei cloruri si ha: **AgCl + SCN⁻ -> AgSCN + Cl⁻**

Nella retrotitolazione è presente sia AgCl che AgSCN e il problema è che **AgSCN è più insolubile di AgCl.**



Quindi **AgCl costituisce una causa d'errore**: infatti al punto di equivalenza il piccolo eccesso di SCN⁻ che doveva formare [Fe(SCN)]²⁺ reagirà con AgCl finché $[\text{Cl}^-] / [\text{SCN}^-] = 174$ (valore da rapporto K_{ps} AgCl e AgSCN di sopra).

Allora si impedisce la reazione tra AgCl e SCN⁻ **filtrando il precipitato** oppure aggiungendo un liquido immiscibile con H₂O a carattere polare (nitrobenzene o etere) che rivesta AgCl con una “pellicola” protettiva.

NOTA: se si filtra si deve aspettare una lunga digestione del precipitato per eliminare l'adsorbimento di Ag⁺ su AgCl

Se invece si titolano I⁻ e Br⁻, avendo AgI e AgBr un $K_{ps} < \text{AgSCN}$, non è necessaria la procedura precedente.

TITOLAZIONI INDIRETTE: METODO DI VOLHARD

INTERFERENZE E LIMITI

- Br^- e SCN^- : nessun problema
- Cl^- : dopo separazione o isolamento di $\text{AgCl} \downarrow$
- I^- : aggiunta indicatore (Fe^{3+}) dopo la precipitazione di $\text{AgI} \downarrow$
 - Possibile ossidazione di I^- : $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$
- Altri anioni (i cui sali di argento sono solubili in ambiente acido):
 - precipitazione in ambiente neutro
 - separazione del precipitato
 - acidificazione della soluzione
 - titolazione
- Interferenze:
 - Acido nitroso (disturba il viraggio): eliminare per riscaldamento
 - Forti ossidanti (ossidazione SCN^-): eliminare per aggiunta di un riducente (FeSO_4)