

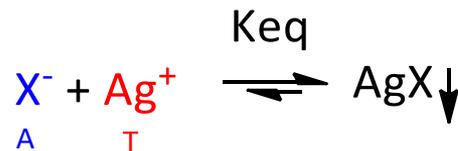
Titolazioni di precipitazione

Argentometria

È un metodo volumetrico basato sulla formazione di sali d'argento scarsamente solubili.

Le curve di titolazione argentometriche sono grafici nei quali in ascissa è riportato il volume di titolante ed in ordinata il pAg ($pAg = -\log [Ag^+]$)

Si valuta quindi pAg in diversi punti della curva di titolazione.



Ag⁺ fa precipitare quantitativamente gli alogenuri

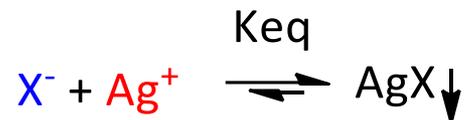
$$K_{eq} = \frac{1}{K_{ps}}$$

K_{ps} è la costante di solubilità, è una costante di dissociazione che si riferisce a:



Titolazioni di precipitazione

Argentometria



La curva di titolazione viene ricavata per via teorica valutando pAg nelle diverse situazioni (punto iniziale, eccesso analita, punto di equivalenza, eccesso titolante) a partire dai seguenti dati:

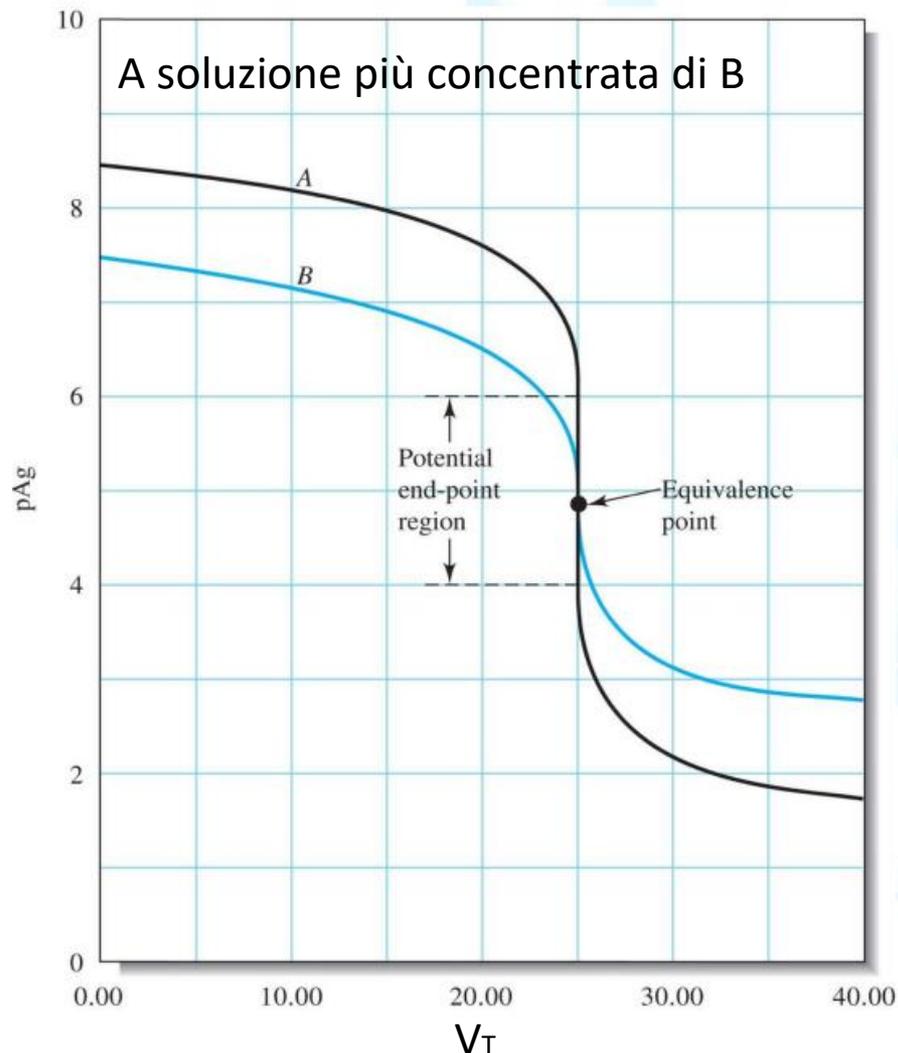
N (A) = Normalità alogenuro

V (A) = Volume iniziale alogenuro

N (T) = Normalità Ag⁺

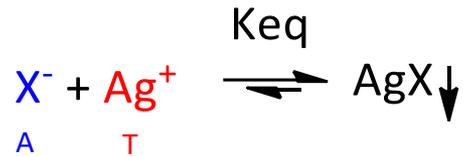
V (T) = Volume Ag⁺ aggiunto

V_{PE} = Volume al punto di equivalenza



Titolazioni di precipitazione

Argentometria

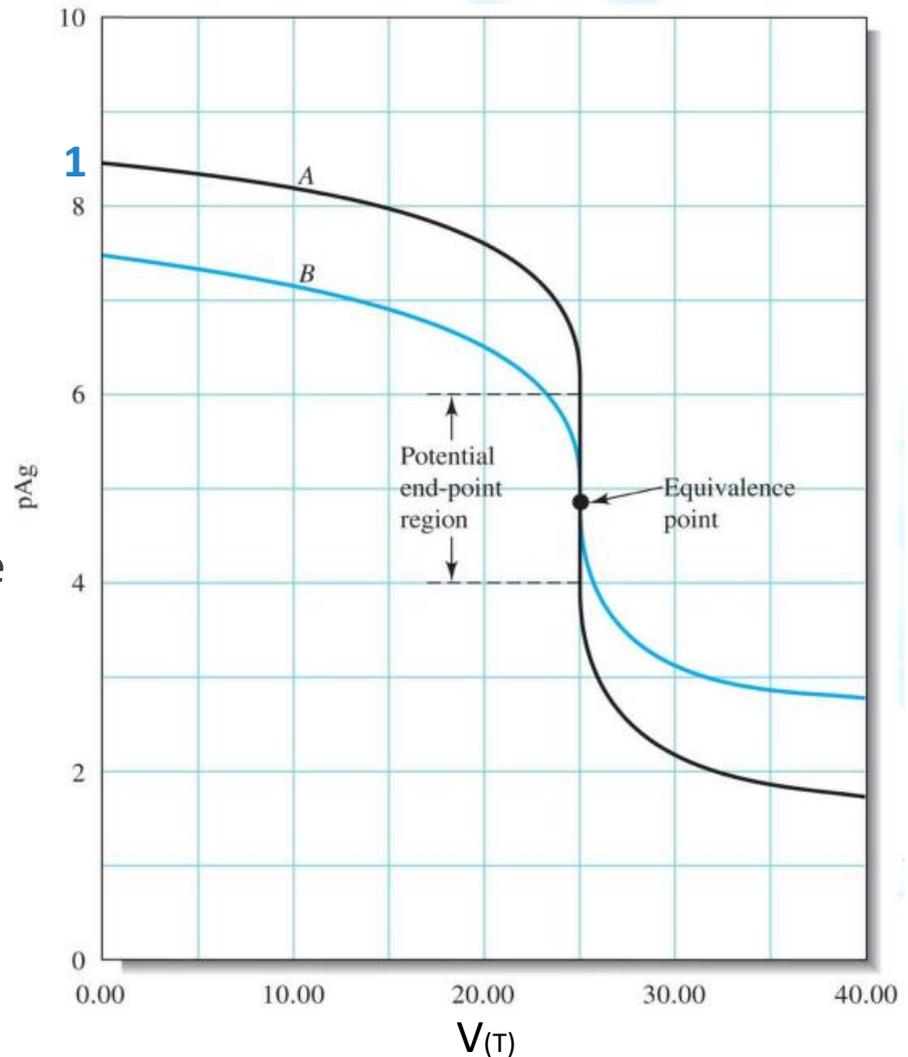


1 punto iniziale $V(\text{T}) = 0$

C'è X^- ma non ci sono né titolante né prodotti

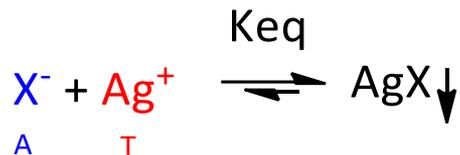
$[\text{Ag}^+] = 0$ $p\text{Ag} = \text{indeterminato}$

$[\text{X}^-] = C_{\text{oi}}$ $p\text{Cl} = -\log C_{\text{oi}}$



Titolazioni di precipitazione

Argentometria

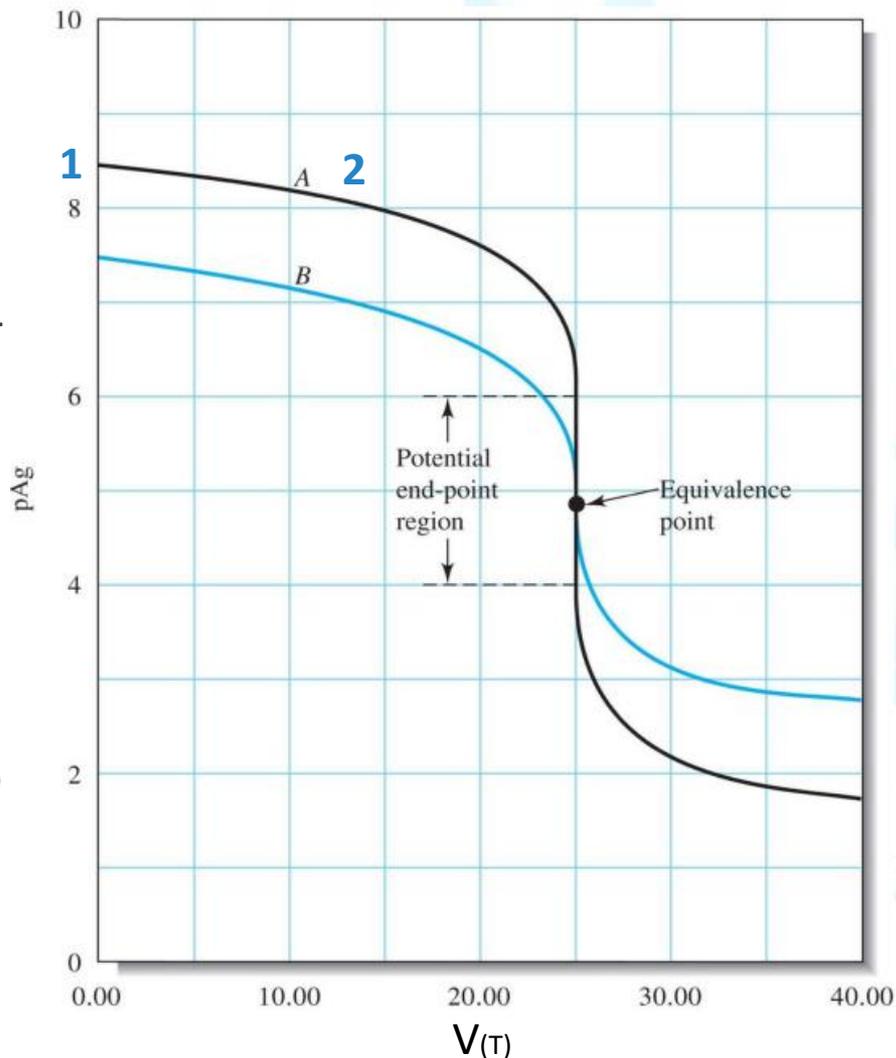


2 Eccesso di analita $V_0 < V(T) < V_{PE}$
eccesso di analita = analita iniziale –
titolante aggiunto

$$[\text{X}^-] = \frac{(N_A V_A) - (N_T V_T)}{V_{\text{TOT}}} \quad \text{da cui si ricava}$$

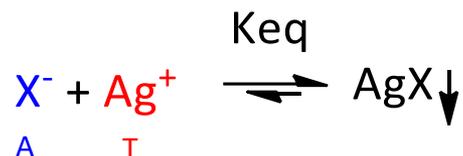
$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{ps}}{[\text{X}^-]} \quad \text{e poi pAg.}$$

La concentrazione di alogenuro diminuisce perché si forma il sale insolubile inoltre aumenta anche il volume.



Titolazioni di precipitazione

Argentometria

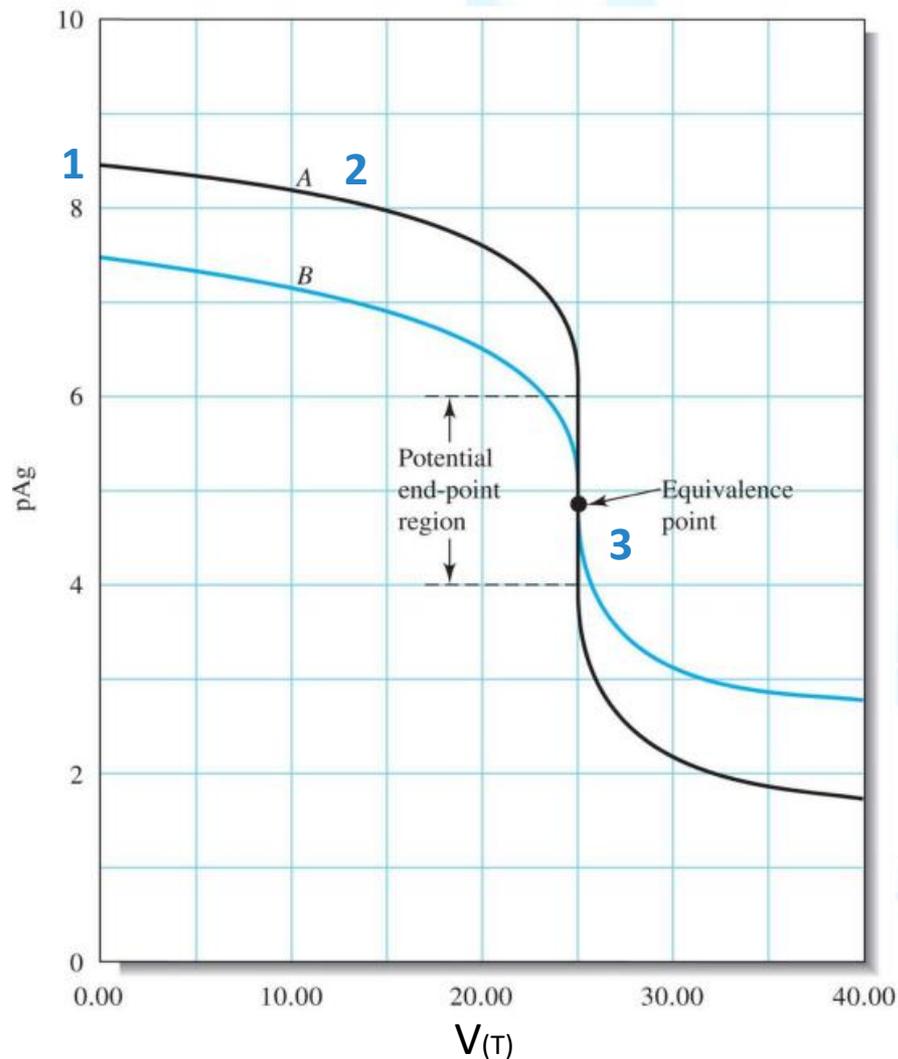


3 Punto di equivalenza $V(\text{T}) = V_{\text{PE}}$

Ci sono solo prodotti, ossia precipitato

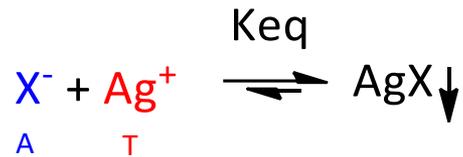
$[\text{Ag}^+] = [\text{X}^-] = \sqrt{K_{\text{ps}}}$ visto che

$$K_{\text{ps}} = [\text{Ag}^+][\text{X}^-]$$



Titolazioni di precipitazione

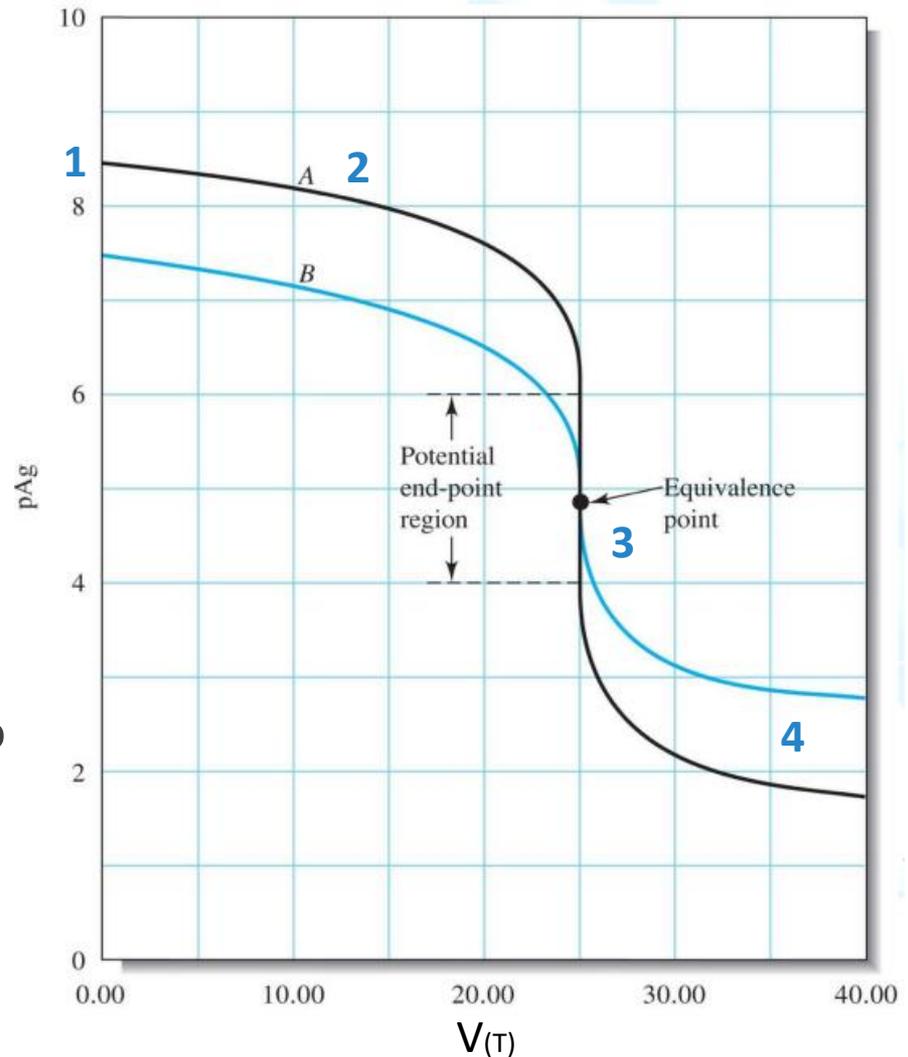
Argentometria



4 **Eccesso di titolante** $V(\text{T}) > V_{\text{PE}}$

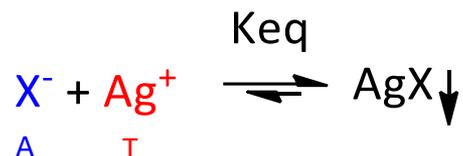
$$[\text{Ag}^+] = \frac{(N_{\text{T}}V_{\text{T}}) - (N_{\text{A}}V_{\text{A}})}{V_{\text{TOT}}}$$

Ossia tutto il titolante aggiunto meno quello utilizzato dall'analita



Titolazioni di precipitazione

Argentometria



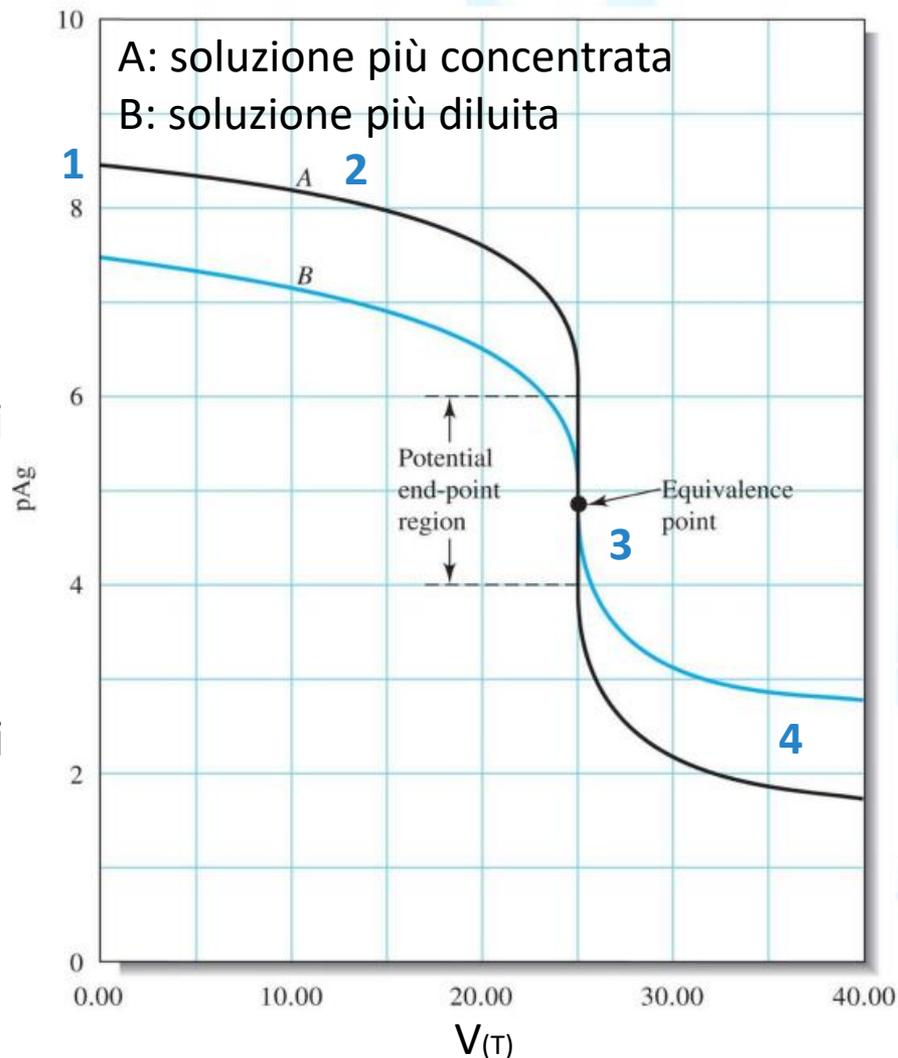
Effetto della diluizione

2 $[\text{X}^-] \downarrow [\text{Ag}^+] \uparrow \text{ pAg} \downarrow \rightarrow$ la curva si abbassa

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{ps}}{[\text{X}^-]}$$

4 $[\text{Ag}^+] \downarrow \text{ pAg} \uparrow \rightarrow$ la curva si alza

Quindi globalmente con la diluizione si osserva un minor sbalzo di ordinata al PE.



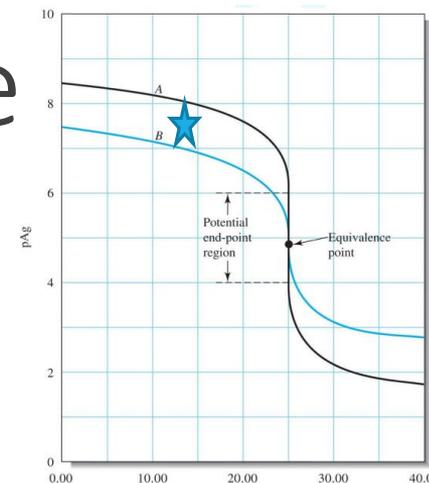
Titolazioni di precipitazione

Argentometria

Effetto della diluizione

2 $[X^-] \downarrow [Ag^+] \uparrow pAg \downarrow \rightarrow$ la curva scende

$$[Ag^+] = \frac{K_{ps}}{[X^-]}$$



$V(T)$

TABLE 13-2

Changes in pAg in the Titration of Cl^- With Standard $AgNO_3$

Volume of $AgNO_3$	pAg	
	50.00 mL of <u>0.0500</u> M NaCl with <u>0.1000</u> M $AgNO_3$	50.00 mL of <u>0.00500</u> M NaCl with <u>0.01000</u> M $AgNO_3$
★ { 10.00	8.14	7.14
20.00	7.59	6.59
24.00	6.87	5.87
25.00	4.87	4.87
26.00	2.88	3.88
30.00	2.20	3.20
40.00	1.78	2.78

© 2004 Thomson - Brooks/Cole

A

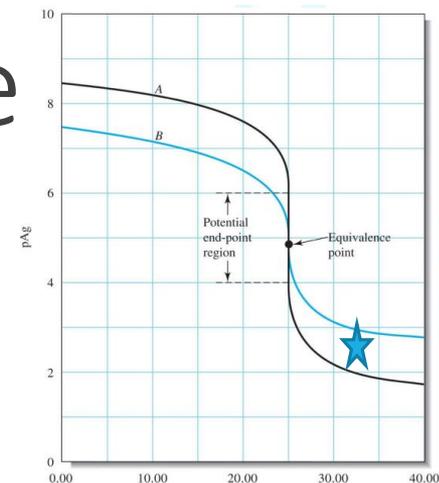
B

Titolazioni di precipitazione

Argentometria

Effetto della diluizione

4 $[Ag^+] \downarrow$ $pAg \uparrow \rightarrow$ la curva sale



$V(T)$

TABLE 13-2

Changes in pAg in the Titration of Cl^- With Standard $AgNO_3$

Volume of $AgNO_3$	pAg	
	50.00 mL of <u>0.0500</u> M NaCl with <u>0.1000</u> M $AgNO_3$	50.00 mL of <u>0.00500</u> M NaCl with <u>0.01000</u> M $AgNO_3$
10.00	8.14	7.14
20.00	7.59	6.59
24.00	6.87	5.87
25.00	4.87	4.87
★ { 26.00	2.88	3.88
30.00	2.20	3.20
40.00	1.78	2.78

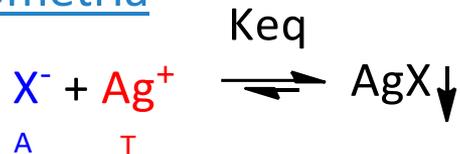
© 2004 Thomson - Brooks/Cole

A

B

Titolazioni di precipitazione

Argentometria



Effetto della Kps

Kps influenza la curva perché influenza Keq.

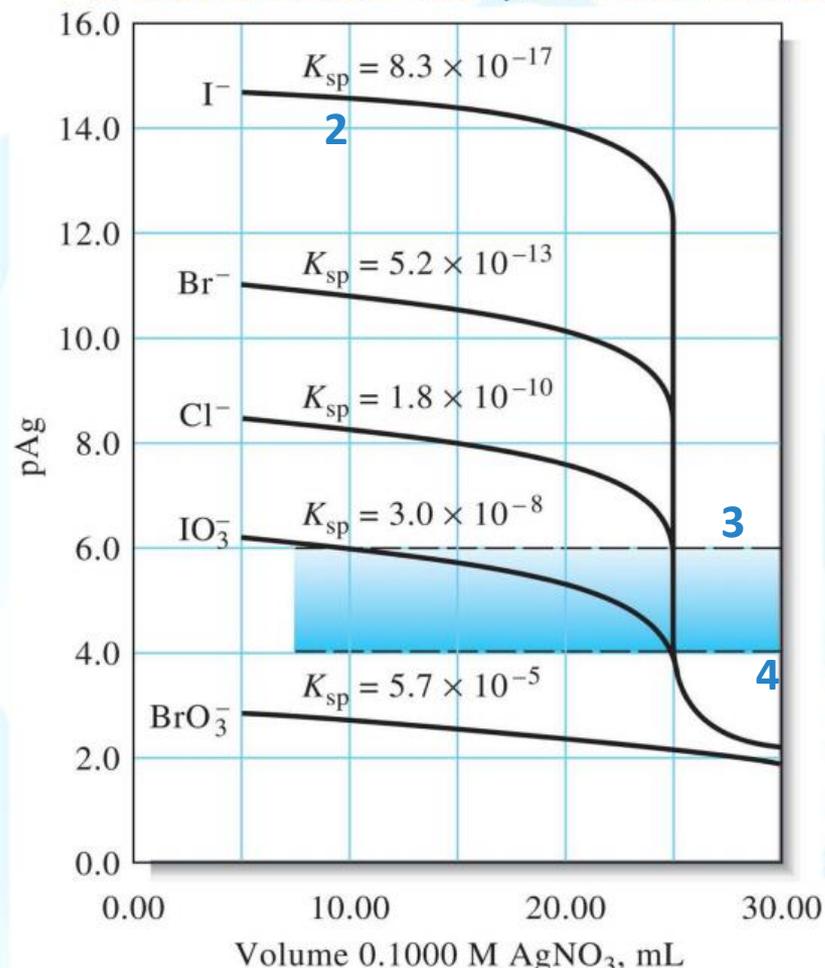
Maggiore è Keq, maggiore è il salto al PE. Per cui Kps deve essere molto piccola: sale molto poco solubile

Varia solo il tratto **2** perché questo dipende dall'analita → se $K_{ps} \downarrow$, $[Ag^+] \downarrow$ pAg \uparrow

$$[Ag^+] = \frac{K_{ps}}{[X^-]}$$

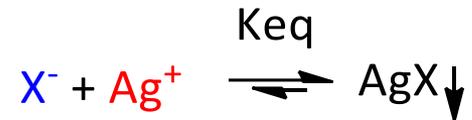
Il tratto **4** rimane invariato perché dipende dal titolante che è sempre Ag^+
Al PE (**3**) $K_{ps} \downarrow$, $[Ag^+] \downarrow$ pAg \uparrow

$$[Ag^+] = \sqrt{K_{ps}}$$



Titolazioni di precipitazione

Argentometria: indicatori



Per poter effettuare la titolazione bisogna avere una specie sensibile a piccolissime variazioni di volume per osservare lo sbalzo di ordinate.

Possono essere:

- specie sensibili a concentrazioni di X^- : non conviene perché bisognerebbe cambiare indicatore ogni volta che si cambia alogenuro
- specie sensibili a concentrazioni di Ag^+ : preferibile

Si possono usare:

- Metodo di Mohr
- Metodo di Volhard

Titolazioni di precipitazione

Argentometria: metodo di Mohr

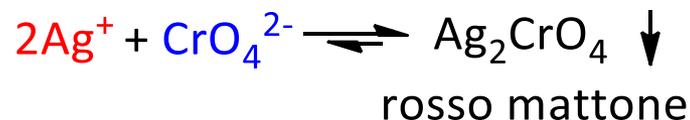
Sfrutta la caratteristica degli ioni Ag^+ di formare con numerosissimi anioni **sali poco solubili che formino precipitati**.

Il metodo di Mohr prevede la visualizzazione del PE grazie alla formazione di un secondo precipitato colorato.



$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.8 \times 10^{-10}$$

indicatore



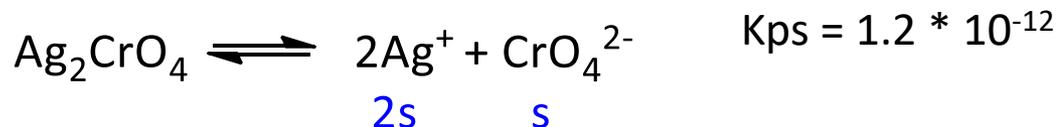
$$K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = 9 \times 10^{-12}$$

Al PE!!!

Il ppt rosso deve comparire solo al PE, per cui il CrO_4^{2-} deve essere aggiunto alla soluzione iniziale in una precisa concentrazione.

Titolazioni di precipitazione

Argentometria: metodo di Mohr



$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = s^2$$

$$s_{\text{AgCl}} = \sqrt{K_{ps_{\text{AgCl}}}} \cong 1.3 * 10^{-5} \text{ M}$$

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = (2s)^2 * s = 4s^3$$

$$s_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = \sqrt[3]{\frac{K_{ps_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}}}{4}} \cong 6.5 * 10^{-5} \text{ M}$$

Essendo la solubilità di Ag_2CrO_4 superiore rispetto a AgCl a parità di concentrazione di Ag^+ , precipiterà prima AgCl .

Titolazioni di precipitazione

Argentometria: metodo di Mohr

Al PE possiamo calcolare la concentrazione di cromato necessaria ad avere la formazione di un precipitato sfruttando sempre il suo rapporto di solubilità:

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_{ps} \text{ Ag}_2\text{CrO}_4}{[\text{Ag}]^2} = \frac{K_{ps} \text{ Ag}_2\text{CrO}_4}{K_{ps} \text{ AgCl}} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

al PE: $[\text{Ag}^+] = \sqrt{K_{ps}}$
da cui: $[\text{Ag}^+]^2 = K_{ps} \text{ AgCl}$

che rappresenta quindi la **concentrazione di indicatore** da usare.

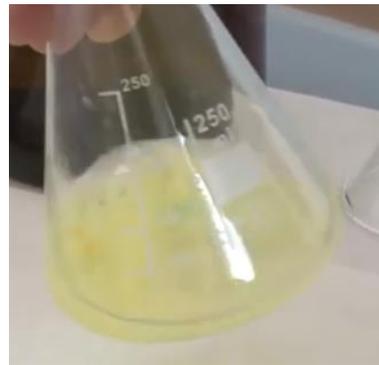
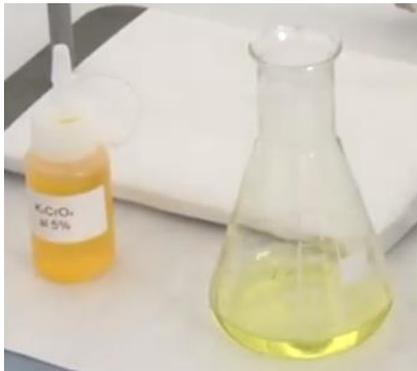
La soluzione di CrO_4^{2-} è intensamente gialla ed è difficile notare il primo granello di precipitato rosso mattone che si forma esattamente al PE.

Lo si nota quindi a PE superato dove: n. eq A = $N_T(V_{T1} + V_{T2})$

$V_{T1} = V$ per neutralizzare A
 $V_{T2} = V$ in eccesso (errore)

Titolazioni di precipitazione

Argentometria: metodo di Mohr



Titolazioni di precipitazione

Argentometria: metodo di Mohr

Lo si nota quindi a PE superato dove: $n. eq A = N_T(V_{T1} + V_{T2})$ $V_{T1} = V$ per neutralizzare A
 $V_{T2} = V$ in eccesso (errore)

Errore sistematico:

- Sempre stesso segno
- Dovuto al metodo

Per rimediare all'errore basta sapere il V_T che serve a far precipitare il cromato facendo una titolazione senza analita. Per cui per le titolazioni che richiedono di effettuare una in bianco si ha:

$$n. eq A = N_T(V_{T(reale)} - V_{T(bianco)})$$

nel caso specifico è molto importante il pH

A pH basico $2Ag^+ + 2OH^- \rightleftharpoons 2AgOH \rightleftharpoons Ag_2O + H_2O$ quindi Ag^+ non è disponibile per l'analita

A pH acido $2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$ $Cr_2O_7^{2-}$ forma sempre un ppt rosso, ma la sua soluzione è arancione rendendo ancora più complicato evidenziare il ppt rosso, inoltre andrebbe usato ad una conc. diversa dal cromato.

Titolazioni di precipitazione

Argentometria: metodo di Mohr

Lo si nota quindi a PE superato dove: $n^\circ \text{ eq A} = N_T(V_{T1} + V_{T2})$ $V_{T1} = V$ per neutralizzare A
 $V_{T2} = V$ in eccesso (errore)

Errore sistematico:

- Sempre stesso segno
- Dovuto al metodo

Per rimediare all'errore basta sapere il VT che serve a far precipitare il cromato facendo una titolazione senza analita. Per cui per le titolazioni che richiedono di effettuare una in bianco si ha:

$$n \text{ eq A} = N_T(V_{T(\text{reale})} - V_{T(\text{in bianco})})$$

nel caso specifico è molto importante il pH

~~A pH basico~~



~~A pH acido~~



IL METODO MOHR VA BENE SOLO A pH NEUTRO e non per I⁻ (ppt giallo)

Titolazioni di precipitazione

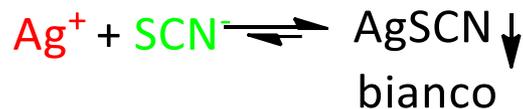
Argentometria: metodo di Volhard

Il PE viene visualizzato grazie alla formazione di un complesso solubile rosso



L'Ag⁺ non è il titolante, ma funziona come reattivo che viene aggiunto alla soluzione dell'analita in **eccesso misurato**.

A questo punto precipita tutto l'analita sotto forma di AgCl e in soluzione rimane l'argento in eccesso che viene fatto reagire con il titolante.



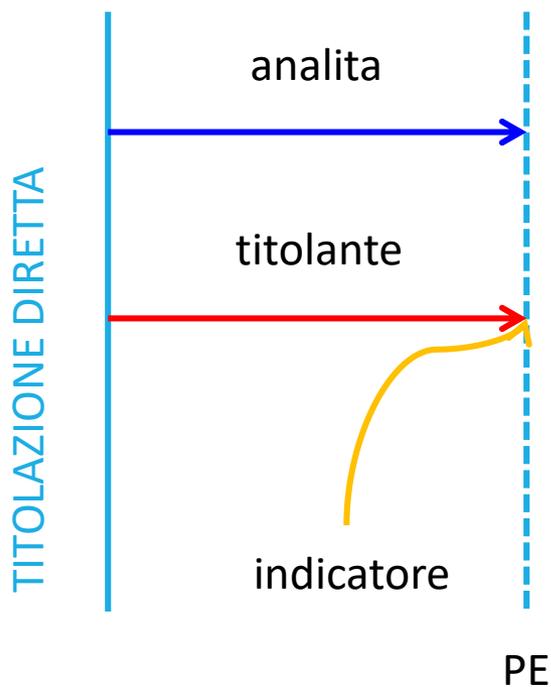
Al PE il titolante (SCN⁻) reagisce con del ferro ferrico Fe³⁺ che è l'indicatore.



Titolazioni di precipitazione

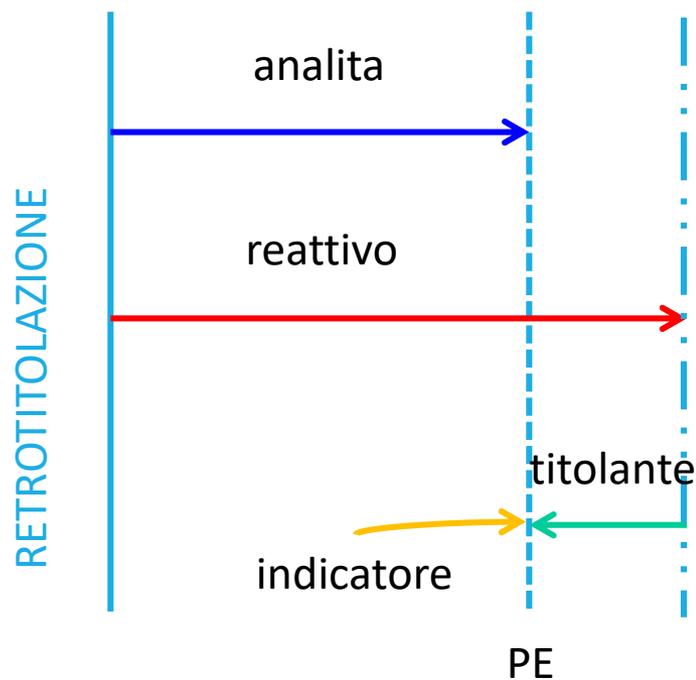
Argentometria: metodo di Volhard

Questo metodo di titolazione viene definito come **RETROTITOLAZIONE**



$$n \text{ eq A} = n \text{ eq T}$$

Da qui l'importanza di avere un eccesso misurato di reattivo: altrimenti non avendo $N_R V_R$ non si riesce a calcolare il $n \text{ eq A}$



$$n \text{ eq A} = n \text{ eq R} - n \text{ eq T}$$

$$= \frac{N_R V_R}{V_{TOT}} - \frac{N_T V_T}{V_{TOT}}$$

Titolazioni di precipitazione

Argentometria: metodo di Volhard



Avendo la stessa stechiometria le Kps sono direttamente confrontabili:

$$s_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{K_{ps_{\text{AgCl}}}} \cong 10^{-5} \text{ M}$$

$$s_{\text{AgSCN}} = [\text{Ag}^+] = [\text{SCN}^-] = \sqrt{K_{ps_{\text{AgSCN}}}} \cong 10^{-6} \text{ M}$$

quindi AgCl è più solubile di AgSCN e SCN⁻ aggiunto potrebbe reagire anche con AgCl:



Sia [Cl⁻] che [SCN⁻] sono incognite, ma se si moltiplicano entrambi (rispettivamente numeratore e denominatore) per [Ag⁺] si ottiene:

Titolazioni di precipitazione

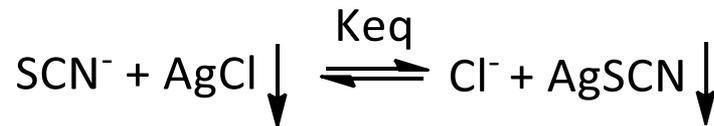
Argentometria: metodo di Volhard

$$K_{eq} = \frac{[Cl^-][Ag^+]}{[SCN^-][Ag^+]}$$

Non sono altro che le Kps di AgCl e AgSCN

$$K_{eq} = \frac{K_{ps_{AgCl}}}{K_{ps_{AgSCN}}} = \frac{1.8 * 10^{-10}}{1.1 * 10^{-12}} = 1.6 * 10^2$$

L'equilibrio della reazione



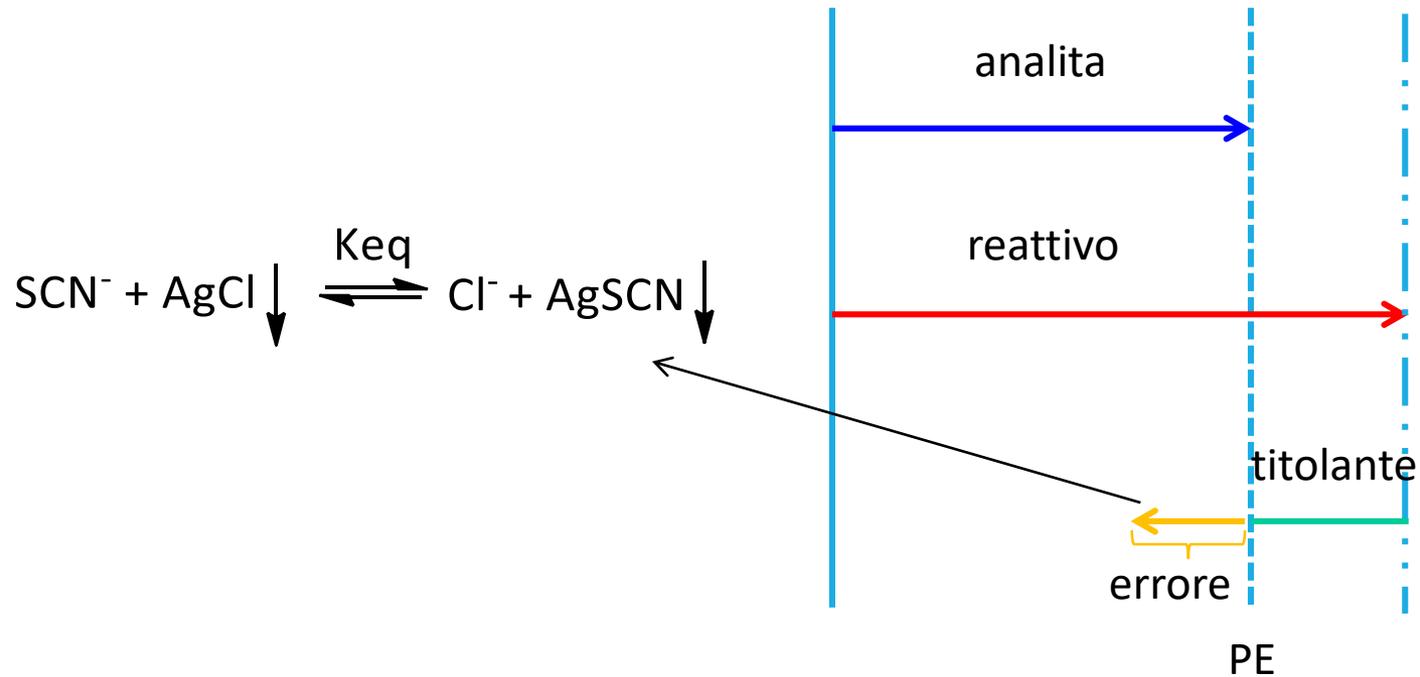
è spostato a destra, perciò accade.

Di conseguenza il PE viene coperto in quanto SCN^- reagisce con AgCl invece che con Fe^{3+}

Si commette quindi un errore sistematico in difetto dovuto al metodo.

Titolazioni di precipitazione

Argentometria: metodo di Volhard



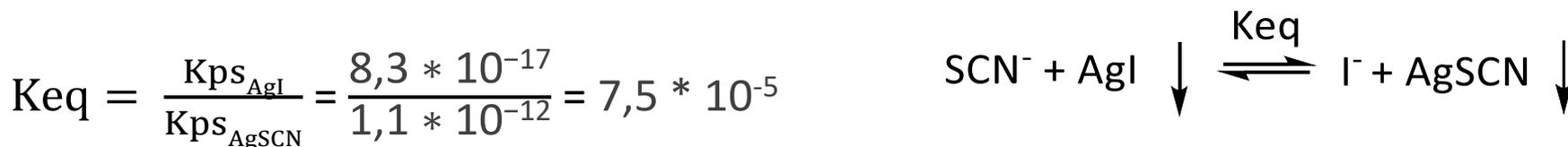
Titolazioni di precipitazione

Argentometria: metodo di Volhard

Per cui si dovrebbe ridurre l'interazione con AgCl e ci sono diverse opzioni:

1. **Eliminare AgCl per filtrazione** dopo averlo aggiunto in eccesso misurato: errore manuale perché alcune ioni Ag^+ restano intrappolate nel solido.
2. **Aggiungere un solvente organico più pesante dell'acqua ed immiscibile con essa** in modo da isolare la soluzione acquosa dal ppt

Questo problema però si riscontra solo con i cloruri ($K_{eq} = 1,6 \cdot 10^2$). Con gli ioduri è trascurabile perché $K_{ps_{\text{AgI}}} = 8,3 \cdot 10^{-17}$ e la K_{eq} della reazione è di $7,5 \cdot 10^{-5}$.



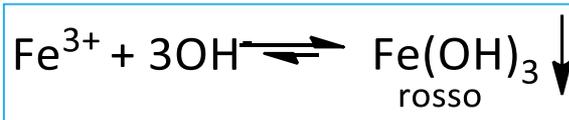
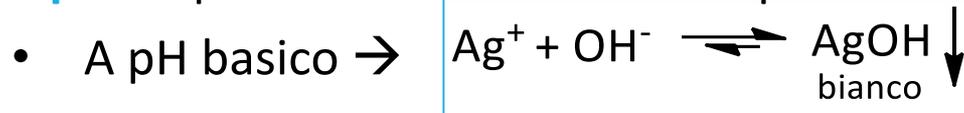
AgI è molto meno solubile di AgSCN

Iodides can also be determined by this method, and in this case too there is no need to filter off the silver halide, since silver iodide is very much less soluble than silver thiocyanate. In this determination the iodide solution must be very dilute in order to reduce adsorption effects. The dilute iodide solution (*ca* 300 mL), acidified with dilute nitric acid, is treated very slowly and with vigorous stirring or shaking with standard 0.1 *M* silver nitrate until the yellow precipitate coagulates and the supernatant liquid appears colourless. Silver nitrate is then present in excess. One millilitre of iron(III) indicator solution is added, and the residual silver nitrate is titrated with standard 0.1 *M* ammonium or potassium thiocyanate.

Titolazioni di precipitazione

Argentometria: metodo di Volhard

Il **pH** in questo metodo è molto importante:



La Kps vale per la reazione:



$$K_{ps} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 \approx 10^{-39}$$

Se l'indicatore Fe^{3+} è presente in una concentrazione 10^{-3} M allora ricavo $[\text{OH}^-]$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}_{\text{Fe}(\text{OH})_3}}{[\text{Fe}^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-39}}{10^{-3}}} = 10^{-12} \text{ M} \quad [\text{H}^+] = 10^{-2} \text{ M} \rightarrow \text{pH} = 2$$

Poiché non si è tenuto conto dell'autoprotolisi dell'acqua, bisogna lavorare a $\text{pH} < 4-5$ (**acido**).

Se si sbaglia si vede comparire un ppt rosso di idrossido ferrico, invece della soluzione rossa del complesso di tiocianato ferrico. Per garantire il pH acido si usa acido nitrico (HNO_3) perché H_2SO_4 e HCl precipitano con Ag^+ .

Titolazioni di precipitazione

Argentometria: metodo di Volhard e Mohr a confronto

Il metodo di Volhard:

- Utilizza più Ag^+
- Necessita di due soluzioni: Ag^+ e il titolante di cui devo conoscere esattamente la concentrazione
- È più lento

Se si può, si preferisce usare il metodo Mohr