

CHIMICA ANALITICA II con LABORATORIO

2. ANALISI VOLUMETRICA

Federico Marini

Dept. Chemistry, University of Rome "La Sapienza", Rome, Italy



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Titrimetria

- Misura del volume di una soluzione a concentrazione esattamente nota (**soluzione standard**) necessario a reagire quantitativamente con un volume misurato di una soluzione della sostanza da determinare.
- Il reattivo a concentrazione nota è detto **titolante**, mentre la sostanza da determinare è detta **titolato**.
- Il processo di aggiungere la soluzione standard (attraverso una buretta) fino a che la reazione non sia completa (**punto di equivalenza** o **punto finale teorico**) si chiama **titolazione**.

La completezza della reazione è rivelata da un cambiamento fisico della soluzione stessa, **di un reagente ausiliario (indicatore)** o attraverso altre misure fisiche (es. potenziometria, spettrofotometria).

Condizioni di applicabilità

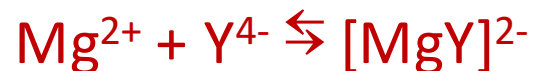
- La reazione deve essere semplice: **unica, univoca e a stechiometria nota**.
- Il titolato deve **reagire completamente** con il titolante.
- La reazione deve essere relativamente **veloce** (all'occorrenza può essere aggiunto un catalizzatore).
- Al punto di equivalenza, si deve avere una variazione in una proprietà fisica o chimica della soluzione.
- Deve essere disponibile un indicatore che, attraverso il cambiamento di una proprietà fisica (colore o formazione di un precipitato) permetta di definire in maniera netta il punto finale della titolazione.

Classificazione delle reazioni utilizzate

- Le reazioni impiegate rientrano in quattro categorie, che coinvolgono:
 - Combinazione di ioni
 - Variazione dello stato di ossidazione (trasferimento di elettroni)
- NEUTRALIZZAZIONE (Acidimetria e alcalimetria)
- FORMAZIONE DI COMPLESSI
- PRECIPITAZIONE
- OSSIDAZIONE-RIDUZIONE (REDOX)

Metodi di titolazione

- DIRETTI:



- INDIRETTI:



- RETROTITOLAZIONI:



Preparazione delle soluzioni titolanti

- **Standard primario**: composto di purezza sufficiente da poter preparare una soluzione standard per pesata diretta e diluizione.
- Deve soddisfare i seguenti requisiti:
 - Deve essere facile da ottenere, purificare, essiccare.
 - Deve rimanere inalterata all'aria durante la pesata (non ossidabile, non igroscopica e non affetta dalla CO_2)
 - La quantità di impurezze non deve superare lo 0.01/0.02%
 - Deve avere una massa molecolare relativamente alta (riduzione degli errori di pesata)
 - Deve essere facilmente solubile

Preparazione delle soluzioni titolanti - 2

- Quando il reattivo non è disponibile in forma pura (idrossidi alcalini, alcuni acidi inorganici e alcune sostanze deliquescenti), si possono comunque preparare delle soluzioni a concentrazione approssimata, che poi vengono standardizzate per titolazione con una soluzione standard → **standard secondario**.
- È più accurato standardizzare queste soluzioni utilizzando lo stesso tipo di reazione per la quale lo standard secondario debba essere utilizzato.

Indicatori

- Composto (o sistema di più composti) in grado di subire modifiche facilmente osservabili (in genere **il colore**) in funzione dell'ambiente chimico in cui si trovi.
- **Viraggio**: variazione di colore dell'indicatore.
- L'occhio umano percepisce una delle due forme colorate quando il loro rapporto è $>10:1$ (\rightarrow **intervallo/campo di viraggio**)
- Nelle titolazioni vengono scelti indicatori che varino il loro colore in funzione di:
 - pH (titolazioni acido-base)
 - pM (titolazioni complessometriche e per formazione di precipitati)
 - pE (titolazioni redox)

Titolazioni acido-base

Acidi e basi

- Brønsted-Lowry:
 - **ACIDO**: Sostanza che può cedere protoni (ad un'altra sostanza che possa accettarli)
 - **BASE**: Sostanza che può accettare protoni (da un'altra sostanza che possa donarli)
- **Complementarietà**: Un acido non è tale se non in presenza di una base che possa accettare i suoi ioni H^+ → Non esistono acidi o basi a se stanti ma **coppie coniugate** (specie chimiche che differiscono tra loro per la presenza di uno ione H^+)



Coppia coniugata acido/base



Coppia coniugata base/acido



Reazione acido-base

Acidi e basi in acqua

- L'acqua è un solvente anfiprotico (può comportarsi sia da acido che da base): $H_2O + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$

- La costante di questo equilibrio è:

$$K_w = a_{H_3O^+} a_{OH^-} \approx [H_3O^+][OH^-] = 1 \times 10^{-14}$$

- In soluzione acquosa, un acido è una specie in grado di cedere protoni all'acqua e una base è una specie in grado di accettare protoni dall'acqua.
- La maggiore o minore capacità di cedere/acquisire protoni è definita **forza** dell'acido o della base

**COSTANTE DI EQUILIBRIO**

Costanti acide e basiche

Reazione di un acido con l'acqua



Costante di equilibrio (acida)

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$



$$K_a K_b = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = [H_3O^+][OH^-] = K_w$$

Reazione di una base con l'acqua



Costante di equilibrio (basica)

$$K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$



Curve di titolazione acido-base

- Sono costruite seguendo l'andamento del pH in funzione del volume di titolante aggiunto.
- Nelle titolazioni con indicatore cromatico, la conoscenza delle curve di titolazioni è fondamentale per:
 - Valutare la titolabilità (possibilità di effettuare l'analisi)
 - Scegliere l'indicatore più adatto
 - Calcolare l'errore di titolazione
- **Calcolo di una curva di titolazione:**
 - È necessario conoscere quale acido (o base) si voglia titolare e la sua concentrazione
 - Per ogni aggiunta di titolante si calcola il pH, impostando e risolvendo un sistema di N equazioni in N incognite:
 - Costanti di equilibrio
 - Bilanci di massa
 - Condizione protonica o di elettroneutralità

Titolazione acido forte: pH spontaneo

- Reazioni (acido forte da solo):



- 3 equazioni indipendenti in 3 incognite:

$$[A^-] = C_a \quad [H_3O^+][OH^-] = K_w \quad [H_3O^+] = [OH^-] + [A^-]$$

- Risoluzione esatta del sistema:

$$[H_3O^+] = \frac{C_a + \sqrt{C_a^4 + 4K_w}}{2}$$

- Soluzioni approssimate (<1%):

– Se $C_a > 100[OH^-]$:

$$[H_3O^+] = C_a$$

– Se $C_a < 0.01[OH^-]$:

$$[H_3O^+] = [OH^-]$$

Titolazione acido forte: pH prima dell'equivalenza

- Reazioni (acido forte + il suo sale sodico):



- 4 equazioni indipendenti in 4 incognite:

$$[A^-] = C_a + C_s$$

$$[Na^+] = C_s$$

$$[H_3O^+] + [Na^+] = [OH^-] + [A^-]$$

$$[H_3O^+][OH^-] = K_w$$

- Risoluzione esatta del sistema:

$$[H_3O^+] = \frac{C_a + \sqrt{C_a^2 + 4K_w}}{2}$$

- Soluzioni approssimate (<1%):

– Se $C_a > 100[OH^-]$:

$$[H_3O^+] = C_a$$

– Se $C_a < 0.01[OH^-]$:

$$[H_3O^+] = [OH^-]$$

Titolazione acido forte: pH all'equivalenza

- Reazioni (sale sodico dell'acido forte):



- 4 equazioni indipendenti in 4 incognite:

$$[A^-] = C_s \quad [Na^+] = C_s$$

$$[H_3O^+] + [Na^+] = [OH^-] + [A^-] \quad [H_3O^+][OH^-] = K_w$$

- Risoluzione esatta del sistema:

$$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w}$$

- pH=7

Titolazione acido forte: pH dopo l'equivalenza

- Reazioni (base forte titolante + sale sodico dell'acido forte):



- 4 equazioni indipendenti in 4 incognite:

$$[A^-] = C_s$$

$$[Na^+] = C_b + C_s$$

$$[H_3O^+] + [Na^+] = [OH^-] + [A^-]$$

$$[H_3O^+][OH^-] = K_w$$

- Risoluzione esatta del sistema:

$$[OH^-] = \frac{C_b + \sqrt{C_b^2 + 4K_w}}{2}$$

- Soluzioni approssimate (<1%):

– Se $C_b > 100[H_3O^+]$:

$$[OH^-] = C_b \rightarrow [H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]}$$

Titolazione acido forte: Riassunto

- Con un'approssimazione <1%:

- $0 \leq V_b < V_e$ e $[H_3O^+] > 1 \cdot 10^{-6}$

$$[H_3O^+] = C_a^*$$

- $V_b = V_e$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_w}$$

- $V_b > V_e$ e $[H_3O^+] < 1 \cdot 10^{-8}$

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{C_b^*}$$

- Dove:

$$C_a^* = \frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_a + V_b}$$

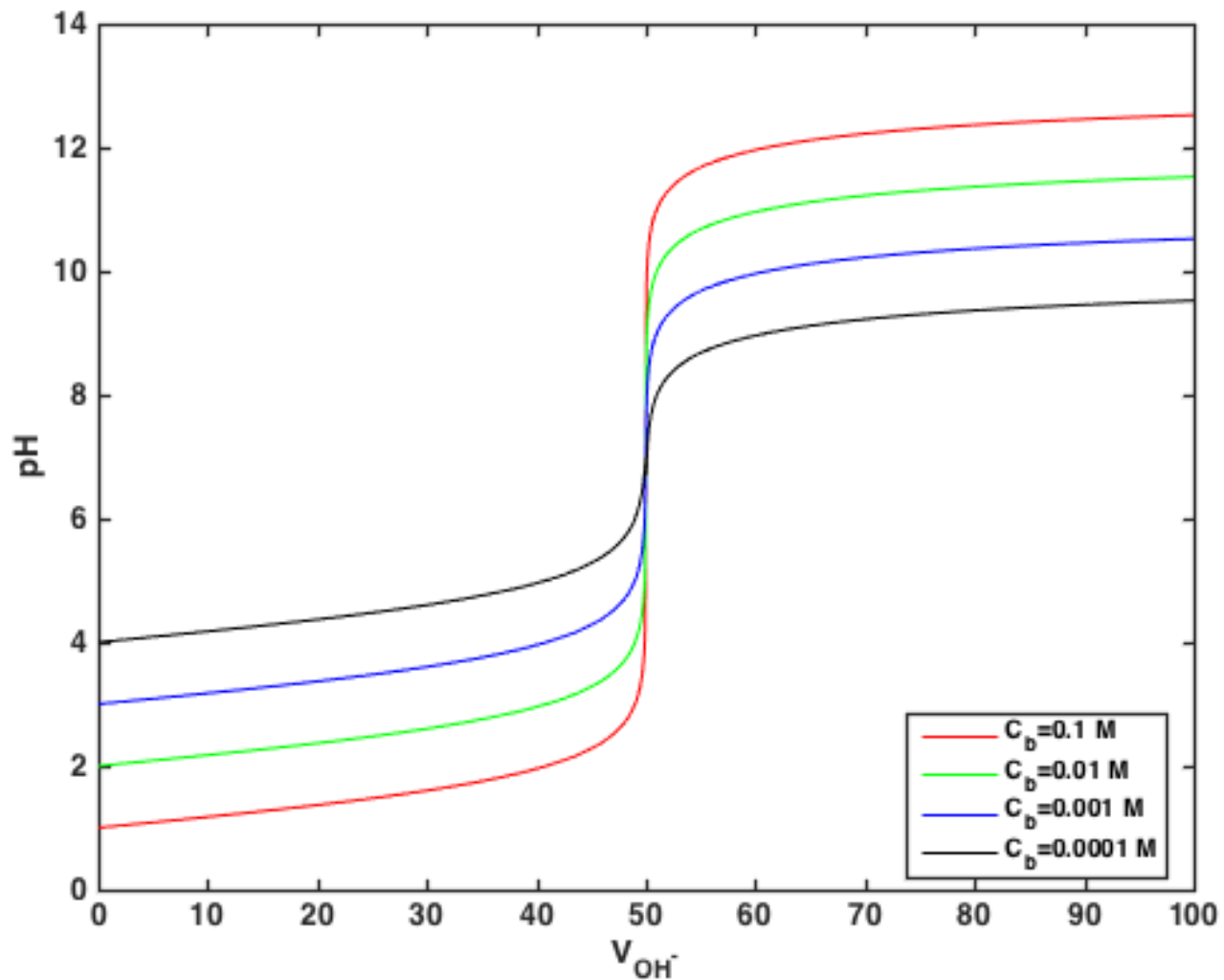
$$C_b^* = \frac{C_b V_b - C_a V_a}{V_a + V_b} = \frac{C_b (V_b - V_e)}{V_a + V_b}$$

- Dal momento che all'equivalenza:

$$C_b V_e = C_b V_{b,eq} = C_a V_a$$

Effetto della concentrazione sulla titolabilità

- Assumendo $C_a = C_b$:



Indicatori acido-base

- Acidi (o basi) deboli che cambiano colore a seconda della forma in cui si trovano:



- Il rapporto tra le quantità delle due specie dipende dal pH:

$$pH = pK_{a,HIn} + \log \frac{[In^-]}{[HIn]}$$

- Il punto di viraggio è definito come:

$$pH_{vir} = pK_{a,HIn}$$

- Ed il campo di viraggio (rapporto tra le specie 10:1):

$$pH_{vir} = pK_{a,HIn} \pm 1$$

Scelta degli indicatori

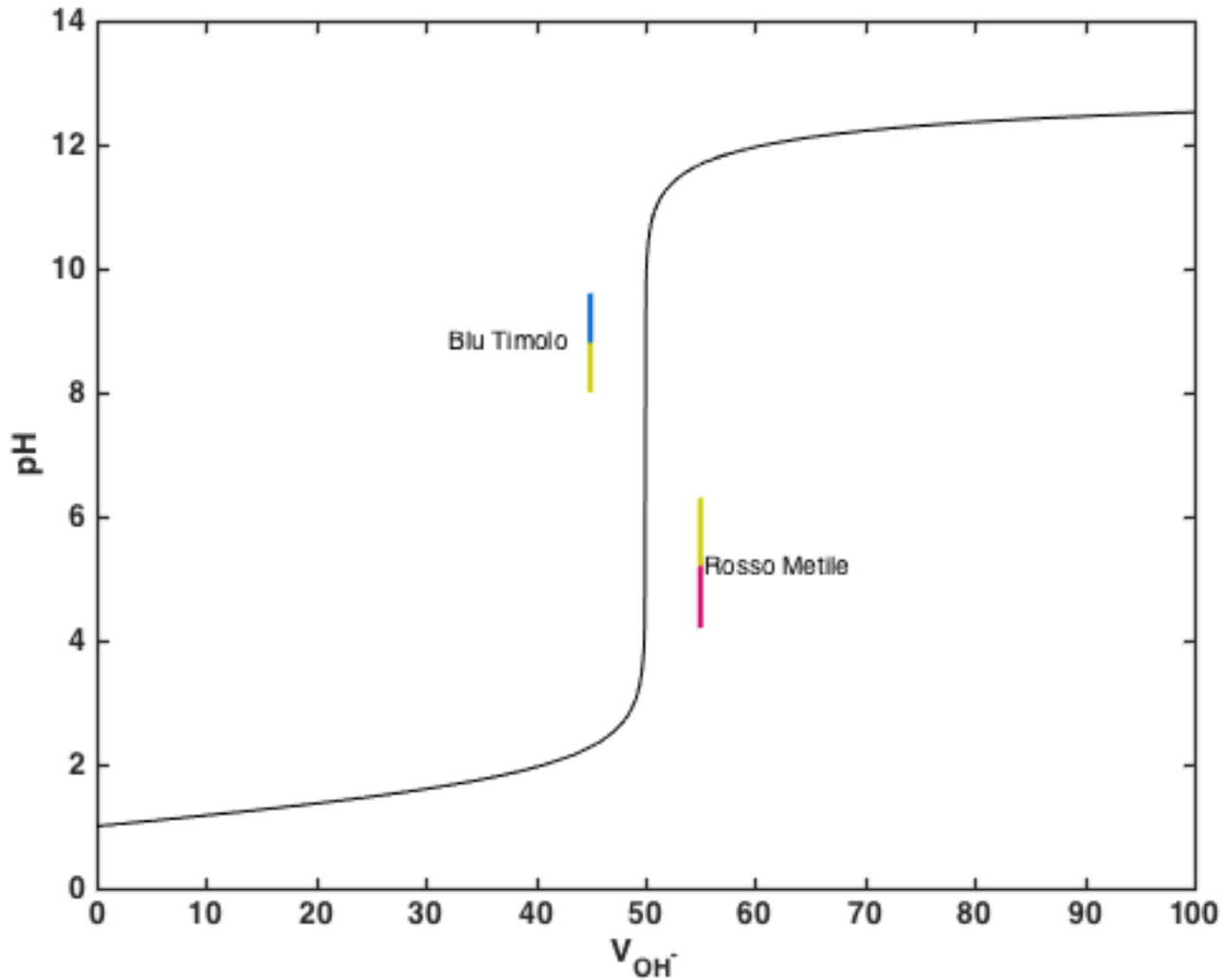
- Il punto di equivalenza deve rientrare nel campo di viraggio:

$$pK_{a,HIn} - 1 \leq pH_{equiv} \leq pK_{a,HIn} + 1$$

Indicatore	Intervallo di viraggio	Colore	
		Forma acida	Forma basica
Blu timolo	1.2-2.7	Rosso	Giallo
Blu di bromofenolo	3.0-4.6	Giallo	Blu
Metilarancio	3.1-4.4	Rosso	Giallo
Verde di bromocresolo	3.8-5.4	Giallo	Blu
Rosso metile	4.2-6.3	Rosso	Giallo
Giallo nitrazina	6.0-7.2	Giallo	Blu
Blu timolo	8.0-9.6	Giallo/Verde	Blu/Viola
Fenolftaleina	8.3-10.0	Incolore	Blu/Fucsia
Tropeolina	11.0-13.0	Giallo	Arancio

LA SCELTA PRESUPPONE LA CONOSCENZA DELLA CURVA TEORICA DI TITOLAZIONE

Scelta del punto di arresto



- Errore di titolazione: $E = V_{equiv} - V_{fin}$

Titolazione acido debole (monoprotico): pH spontaneo

- Reazioni (acido debole da solo):



- 4 equazioni indipendenti in 4 incognite:

$$[A^-] + [HA] = C_a$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

$$[H_3O^+][OH^-] = K_w$$

$$[H_3O^+] = [OH^-] + [A^-]$$

- Risoluzione esatta del sistema (forma implicita):

$$[H_3O^+] = K_a \frac{C_a - ([H_3O^+] - [OH^-])}{([H_3O^+] - [OH^-])}$$

- Risoluzione esatta del sistema (forma esplicita):

$$[H_3O^+]^3 + K_a[H_3O^+]^2 - (K_a C_a + K_w)[H_3O^+] - K_a K_w = 0$$

Titolazione acido debole (monoprotico): pH spontaneo

- Risoluzione esatta del sistema (forma implicita):

$$[H_3O^+] = K_a \frac{C_a - ([H_3O^+] - [OH^-])}{([H_3O^+] - [OH^-])}$$

- Soluzioni approssimate (<1%):

- Se $[H_3O^+] > 100[OH^-]$:

$$[H_3O^+]^2 + K_a[H_3O^+] - K_aC_a = 0 \rightarrow [H_3O^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_aC_a}}{2}$$

- Se anche $C_a > 100[H_3O^+]$:

$$[H_3O^+]^2 = K_aC_a \rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{K_aC_a}$$

Titolazione acido debole prima dell'equivalenza

- Reazioni (acido debole e suo sale sodico):



- 5 equazioni indipendenti in 5 incognite:

$$[A^-] + [HA] = C_a + C_s \qquad [Na^+] = C_s \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

$$[H_3O^+][OH^-] = K_w \qquad [H_3O^+] + [Na^+] = [OH^-] + [A^-]$$

- Risoluzione esatta del sistema (forma implicita):

$$[H_3O^+] = K_a \frac{C_a - ([H_3O^+] - [OH^-])}{C_s + ([H_3O^+] - [OH^-])}$$

- Risoluzione esatta del sistema (forma esplicita):

$$[H_3O^+]^3 + (K_a + C_s)[H_3O^+]^2 - (K_a C_a + K_w)[H_3O^+] - K_a K_w = 0$$

Titolazione acido debole prima dell'equivalenza - 2

- Risoluzione esatta del sistema (forma implicita):

$$[H_3O^+] = K_a \frac{C_a - ([H_3O^+] - [OH^-])}{C_s + ([H_3O^+] - [OH^-])}$$

- Soluzioni approssimate (<1%):

- Se $[H_3O^+] > 100[OH^-]$:

$$[H_3O^+]^2 + (C_s + K_a)[H_3O^+] - K_a C_a = 0 \rightarrow$$
$$[H_3O^+] = \frac{-(C_s + K_a) + \sqrt{(C_s + K_a)^2 + 4K_a C_a}}{2}$$

- Se anche $C_a > 100[H_3O^+]$ e allo stesso tempo $C_s > 100[H_3O^+]$:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{C_a}{C_s}$$

Titolazione acido debole all'equivalenza

- Reazioni (sale sodico dell'acido debole):



- 5 equazioni indipendenti in 5 incognite:

$$[A^-] + [HA] = C_s$$

$$[Na^+] = C_s$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

$$[H_3O^+][OH^-] = K_w$$

$$[H_3O^+] + [Na^+] = [OH^-] + [A^-]$$

- Risoluzione esatta del sistema (forma implicita):

$$[H_3O^+] = K_a \frac{([OH^-] - [H_3O^+])}{C_s - ([OH^-] - [H_3O^+])}$$

- Risoluzione esatta del sistema (forma esplicita):

$$[H_3O^+]^3 + (K_a + C_s)[H_3O^+]^2 - K_w[H_3O^+] - K_aK_w = 0$$

Titolazione acido debole all'equivalenza - 2

- Risoluzione esatta del sistema (forma implicita):

$$[H_3O^+] = K_a \frac{([OH^-] - [H_3O^+])}{C_s - ([OH^-] - [H_3O^+])}$$

- Soluzioni approssimate (<1%):

- Se $[OH^-] > 100[H_3O^+]$:

$$C_s[H_3O^+]^2 - K_w[H_3O^+] - K_aK_w = 0 \rightarrow$$

$$[H_3O^+] = \frac{K_w + \sqrt{K_w^2 + 4K_aK_wC_s}}{2C_s}$$

- Se anche $C_s > 100[OH^-]$:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{K_w}{C_s}$$

Titolazione acido debole dopo l'equivalenza

- Reazioni (sale sodico dell'acido debole e NaOH in eccesso):



- 5 equazioni indipendenti in 5 incognite:

$$[A^-] + [HA] = C_s \quad [Na^+] = C_s + C_b \quad K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

$$[H_3O^+][OH^-] = K_w \quad [H_3O^+] + [Na^+] = [OH^-] + [A^-]$$

- Risoluzione esatta del sistema (forma implicita):

$$[H_3O^+] = K_a \frac{([OH^-] - [H_3O^+]) - C_b}{C_s + C_b - ([OH^-] - [H_3O^+])}$$

- Risoluzione esatta del sistema (forma esplicita):

$$[H_3O^+]^3 + (K_a + C_s + C_b)[H_3O^+]^2 - (K_w - K_a C_b)[H_3O^+] - K_a K_w = 0$$

Titolazione acido debole dopo l'equivalenza - 2

- Risoluzione esatta del sistema (forma implicita):

$$[H_3O^+] = K_a \frac{([OH^-] - [H_3O^+]) - C_b}{C_s - ([OH^-] - [H_3O^+])}$$

- Soluzioni approssimate (<1%):

- Se $[OH^-] > 100[H_3O^+]$:

$$(C_s + C_b)[H_3O^+]^2 + (K_a C_b - K_w)[H_3O^+] - K_a K_w = 0 \rightarrow$$

$$[H_3O^+] = \frac{K_w - K_a C_b + \sqrt{(K_a C_b - K_w)^2 + 4K_a K_w (C_s + C_b)}}{2(C_s + C_b)}$$

- Altre approssimazioni possono essere fatte analizzando:

$$[H_3O^+] + [Na^+] = [OH^-] + [A^-] \quad \text{e} \quad [A^-] + [HA] = C_s$$

- Se anche $[A^-] > 100[HA]$:

$$[OH^-] = C_b \rightarrow [H_3O^+] = K_w / [OH^-]$$

Titolazione acido debole monoprotico: Riassunto

- Con un'approssimazione <1%:

- $V_b=0$; $[H_3O^+]>10^{-6}$ e $C_a>100[H_3O^+]$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a C_a}$$

- $0 < V_b < V_e$; $[H_3O^+]>10^{-6}$; $C_a>100[H_3O^+]$ e $C_s>100[H_3O^+]$

$$[H_3O^+] = \frac{K_a C_a^*}{C_s}$$

- $V_b=V_e$; $[H_3O^+]<10^{-8}$; $C_s>100[OH^-]$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a K_w / C_s}$$

- $V_b>V_e$; $[H_3O^+]<10^{-8}$; $K_a>100[H_3O^+]$

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{C_b^*}$$

- Dove:

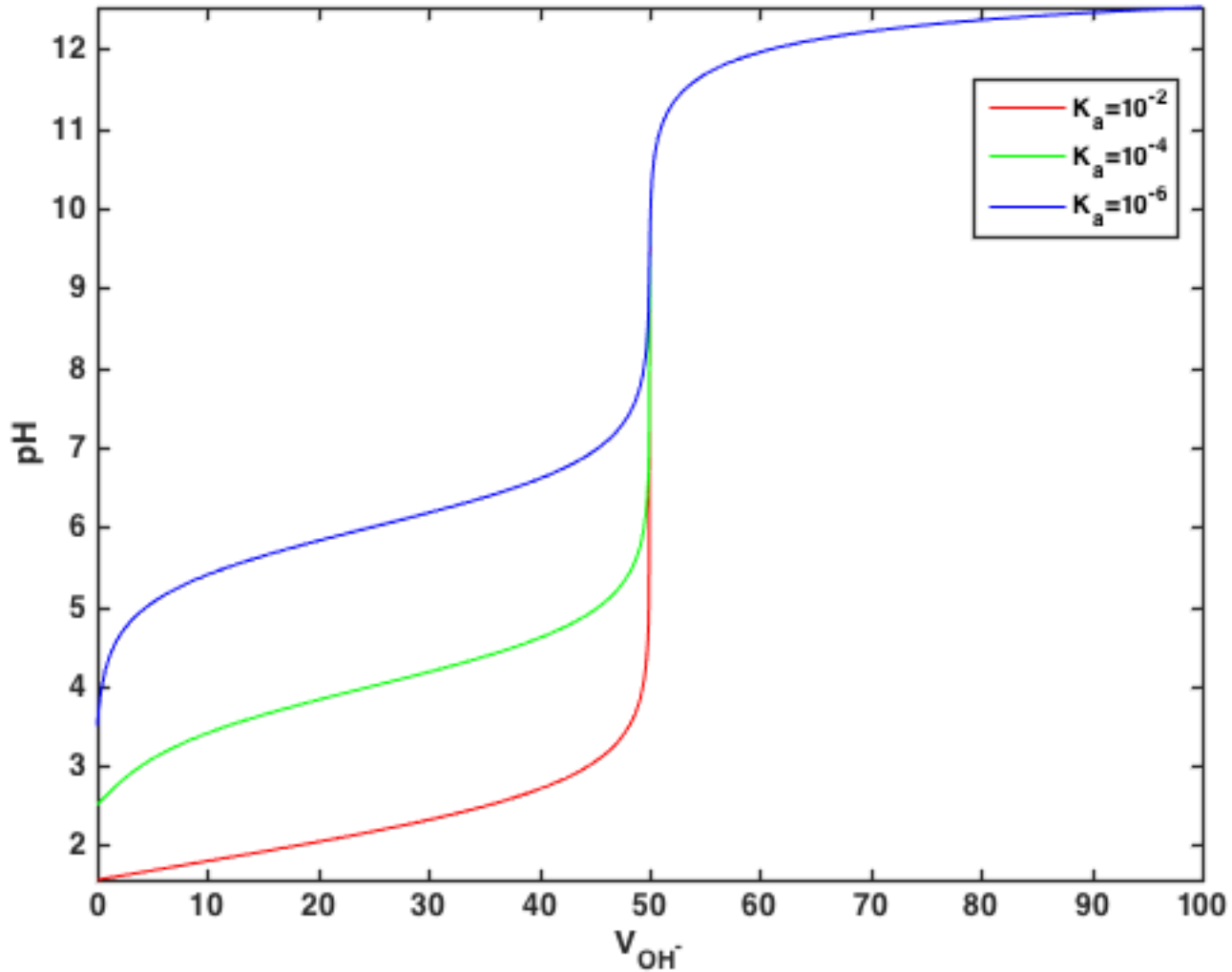
$$C_a^* = \frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_a + V_b}$$

$$C_b^* = \frac{C_b (V_b - V_e)}{V_a + V_b}$$

$$C_s = \frac{C_b V_b}{V_a + V_b}$$

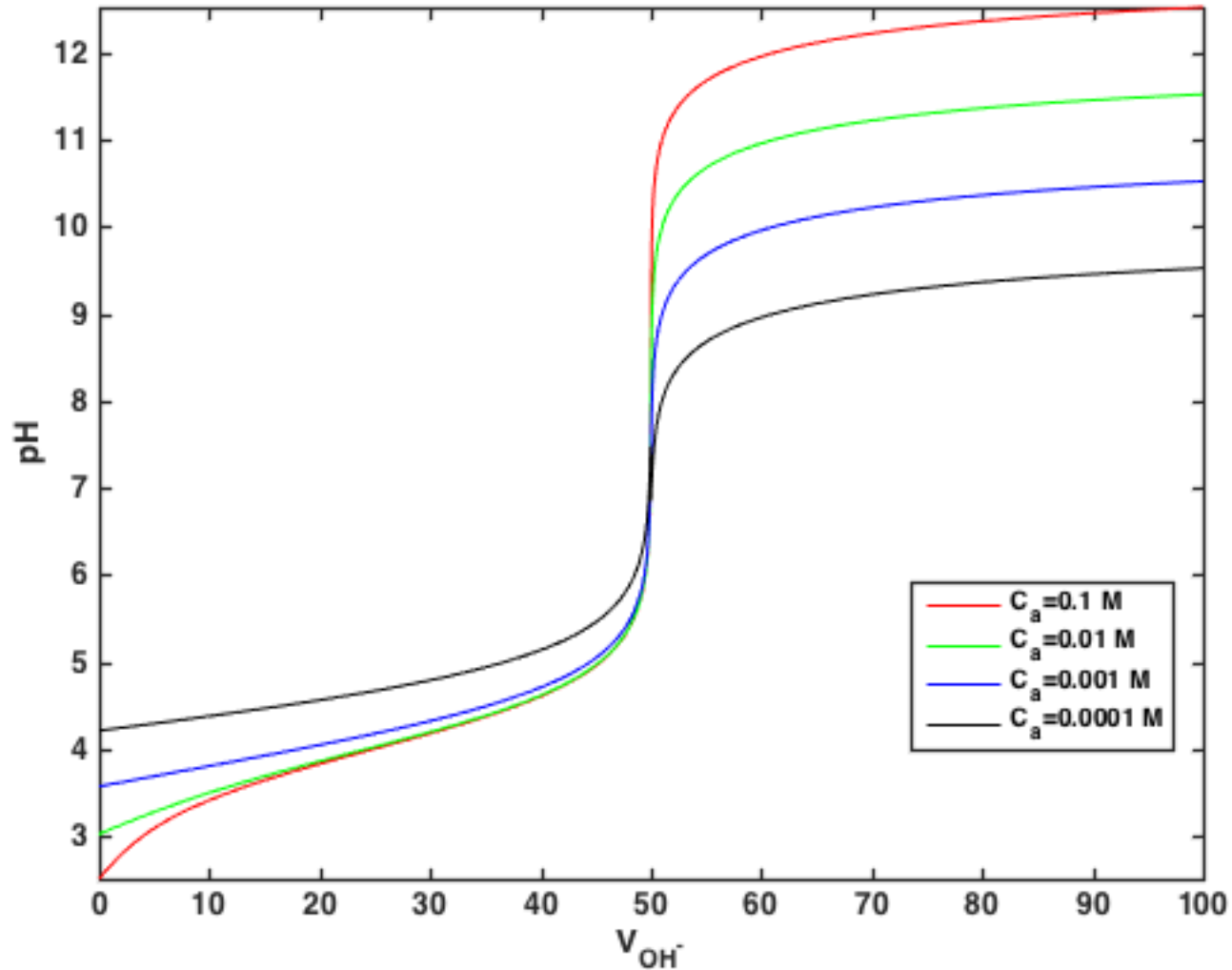
Effetto della costante acida sulla curva di titolazione

- Assumendo $C_a=C_b=0.1$ M:



Effetto della concentrazione sulla curva di titolazione

- Assumendo $C_a = C_b$ e $K_a = 10^{-4}$:



Titolazione acido debole (diprotico): pH spontaneo

- Reazioni (acido debole da solo):



- 5 equazioni indipendenti in 5 incognite:

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][HA^-]}{[H_2A]} \quad K_{a2} = \frac{[H_3O^+][A^{2-}]}{[HA^-]} \quad [H_3O^+][OH^-] = K_w$$

$$[A^{2-}] + [HA^-] + [H_2A] = C_a \quad [H_3O^+] = [OH^-] + [HA^-] + 2[A^{2-}]$$

- Risoluzione esatta del sistema (forma esplicita):

$$[H_3O^+]^4 + K_{a1}[H_3O^+]^3 + (K_{a1}K_{a2} - K_{a1}C_a - K_w)[H_3O^+]^2 - (2K_{a1}K_{a2}C_a + K_{a1}K_w)[H_3O^+] - K_{a1}K_{a2}K_w = 0$$

Titolazione acido diprotico fino al primo punto di equivalenza

- Assumendo $K_{a1} \geq 10^4 K_{a2}$ e con un'approssimazione $< 1\%$:

- $V_b = 0$; $[H_3O^+] > 10^{-6}$ e $C_a > 100[H_3O^+]$ $[H_3O^+] = \sqrt{K_a C_a}$

- $0 < V_b < V_e$; $[H_3O^+] > 10^{-6}$; $C_a > 100[H_3O^+]$ e $C_s > 100[H_3O^+]$ $[H_3O^+] = K_a C_a^* / C_s$

- $V_b = V_e$ $[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}(C_s K_{a2} + K_w)}{K_{a1} + C_s}}$

Se anche: $C_s K_{a1} > 100 K_w$; $C_s > 100 K_{a2}$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_{a1} K_{a2}}$$

- Dove:

$$C_a^* = \frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_a + V_b}$$

$$C_s = \frac{C_b V_b}{V_a + V_b}$$

Titolazione acido diprotico dopo il primo punto di equivalenza

- Assumendo $K_{a1} \geq 10^4 K_{a2}$ e con un'approssimazione <1%:

- $V_e < V_b < 2V_e$; $[H_3O^+] > 10^{-6}$; C_a^{**} e $C_s^* > 100[H_3O^+]$ $[H_3O^+] = K_{a2} C_a^{**} / C_s^*$

- $V_b = 2V_e$; $[H_3O^+] < 10^{-8}$; $C_s^* > 100[OH^-]$ $[H_3O^+] = \sqrt{K_{a2} K_w / C_s^*}$

- $V_b > 2V_e$; $[H_3O^+] < 10^{-8}$; $K_{a2} > 100[H_3O^+]$ $[H_3O^+] = K_w / C_b^*$

- Dove:

$$C_a^{**} = \frac{C_a V_a - C_b (V_b - V_e)}{V_a + V_b} \quad C_b^* = \frac{C_b (V_b - 2V_e)}{V_a + V_b} \quad C_s^* = \frac{C_b (V_b - V_e)}{V_a + V_b}$$

Acidimetria ed Alcalimetria: Applicazioni

Alcalimetria

Reattivi titolanti:

- Principalmente NaOH, KOH e Ba(OH)₂
- Soluzioni di NH₃ non sono appropriate:
 - Tendenza a perdere ammoniaca per evaporazione
 - Base debole

NaOH:

L'idrossido di sodio non è uno standard primario :

- fortemente igroscopico
- facilmente carbonatabile

Presenza di ioni carbonato nella soluzione di NaOH

- Non modifica l'alcalinità totale ma può essere comunque causa di errore:
 - Precipitazione di carbonati insolubili
 - pH nella standardizzazione diverso da quello di analisi

Alcalimetria: effetto della carbonatazione

- Il titolo di una soluzione di NaOH (esente da CO_2) è univocamente definito ($[\text{OH}^-]$) e determinato ($\text{pH}_{\text{eq}} = 7$)
- NaOH reagisce facilmente con la CO_2 dell'aria secondo le reazioni:



- In presenza di CO_3^{2-} si ottiene un titolo diverso a seconda del pH di arresto nella titolazione
- A $\text{pH}=9$ si ha la cosiddetta **alcalinità parziale** (perché CO_3^{2-} è titolato solo fino ad HCO_3^-):



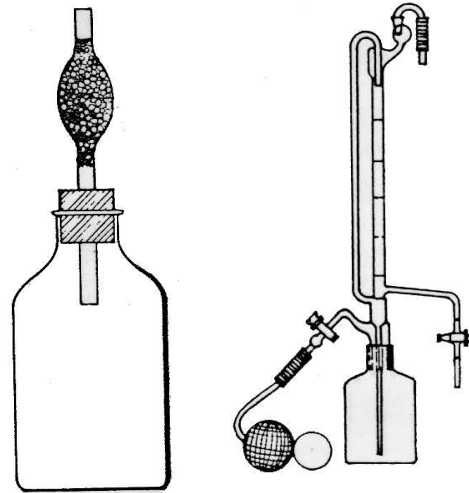
- A $\text{pH}=4$ si ha invece l'**alcalinità totale** (CO_3^{2-} è titolato fino ad H_2CO_3):



La dissoluzione di CO_2 in una soluzione di NaOH lascia invariata la sua alcalinità totale ma ne modifica quella parziale

Alcalimetria: Preparazione di una soluzione di NaOH esente da CO₂

- Esistono diverse modalità per la preparazione di soluzioni di NaOH esenti da carbonati:
 - Diluizione di una soluzione concentrata (14 M), nella quale Na₂CO₃ è insolubile.
 - Precipitazione di CO₃²⁻ con BaCl₂ e filtrazione sotto N₂
- Per la preparazione delle soluzioni bisogna sempre usare acqua bollita di recente
- Le soluzioni vanno conservate in recipienti protetti dalla ricarbonatazione

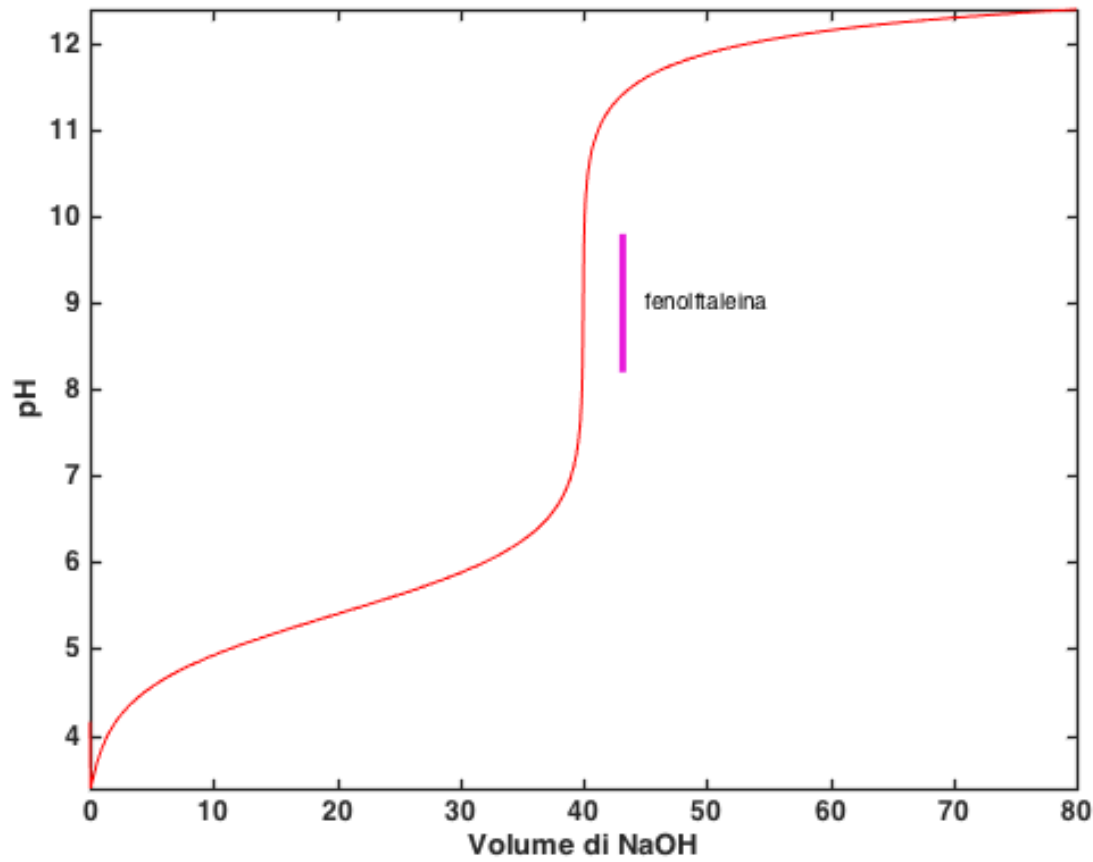


Alcalimetria: Standardizzazione della soluzione di NaOH

- Esistono diversi standard primari per la titolazione di NaOH
- I più utilizzati sono:
 - ftalato acido di potassio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) → fenolftaleina/blu timolo
 - acido ossalico diidrato ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) → fenolftaleina/blu timolo
 - acido benzoico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) → fenolftaleina/blu timolo
 - iodato acido di potassio ($\text{KH}(\text{IO}_3)_2$) → $4.5 < \text{pH}_{\text{ind}} < 9$
 - solfato di idrazina ($(\text{N}_2\text{H}_4)\text{H}_2\text{SO}_4$) → $4.5 < \text{pH}_{\text{ind}} < 9$

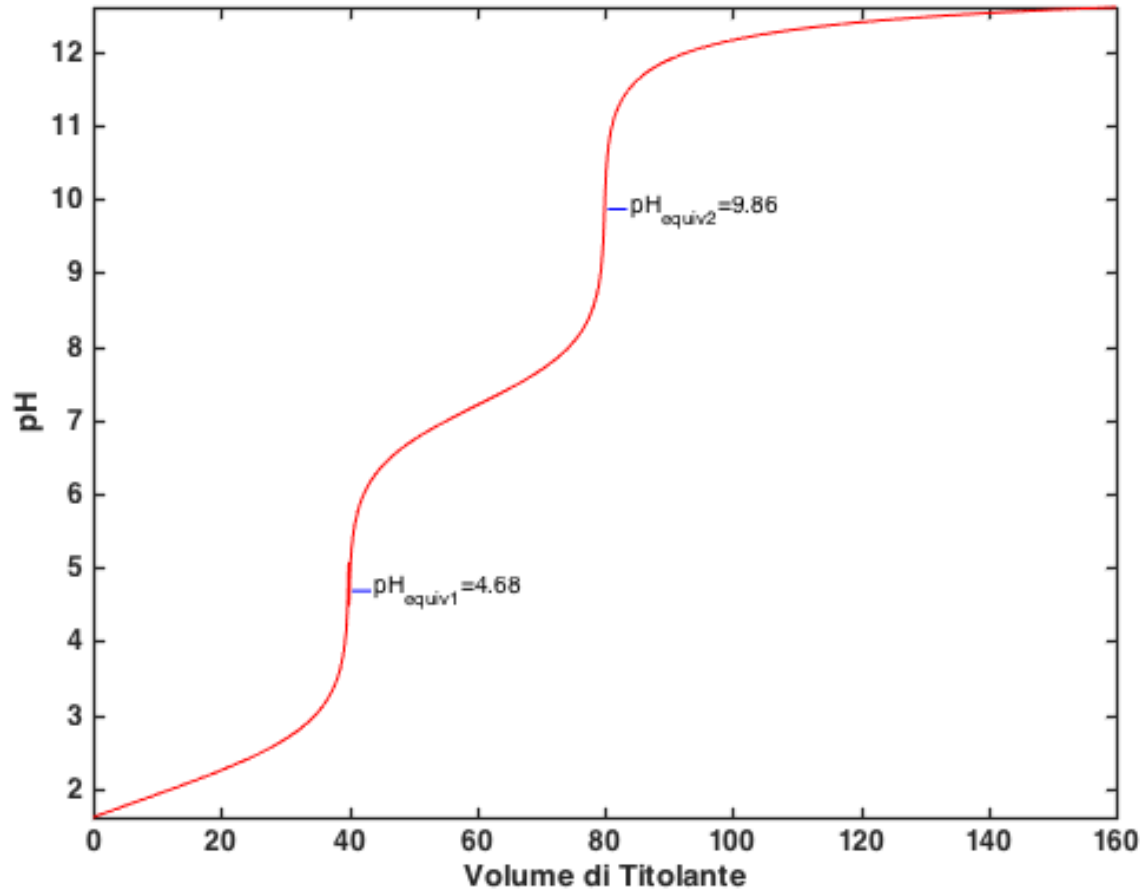
Alcalimetria: Standardizzazione della soluzione di NaOH

- Vediamo a titolo d'esempio la curva di titolazione dello ftalato acido di potassio:
 - L'acido ftalico è un acido diprotico debole ($pK_{a,1} = 2.9$; $pK_{a,2} = 5.4$)



Alcalimetria: Applicazioni

- Consente di determinare l'acidità totale o parziale (fino ad un pH prefissato) di un campione in analisi
 - Acido fosforico (triprotico debole: $pK_{a,1} = 2.1$; $pK_{a,2} = 7.2$; $pK_{a,3} = 12.0$)



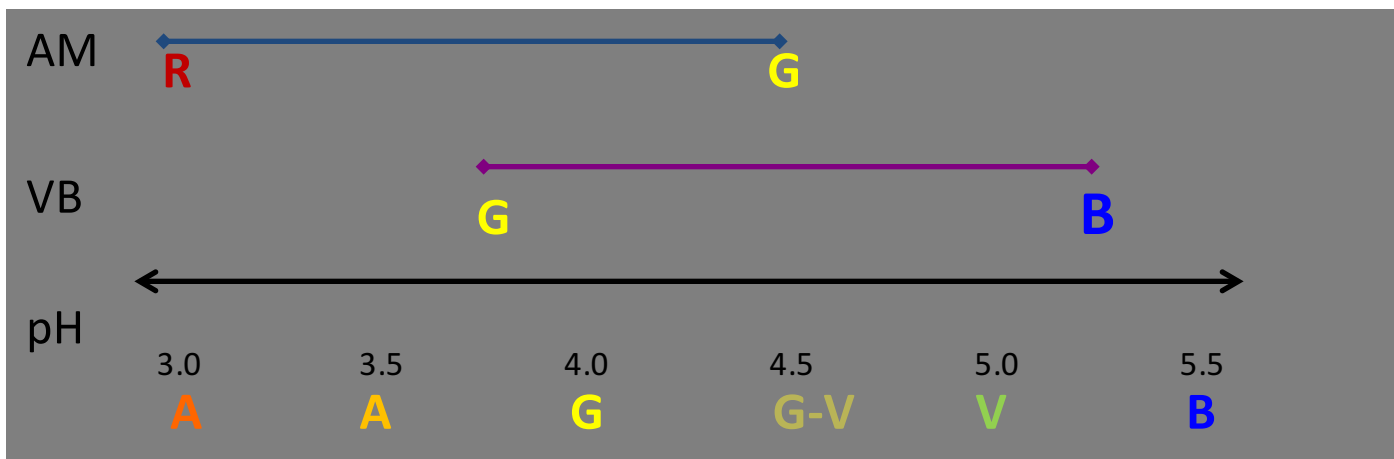
Acido fosforico: titolazione del primo protone

- La reazione considerata è:



- Il punto teorico di equivalenza risulta $\text{pH}_{e1}=4.68$
- Si usa un indicatore misto

Indicatore misto : arancio metile + verde di bromocresolo



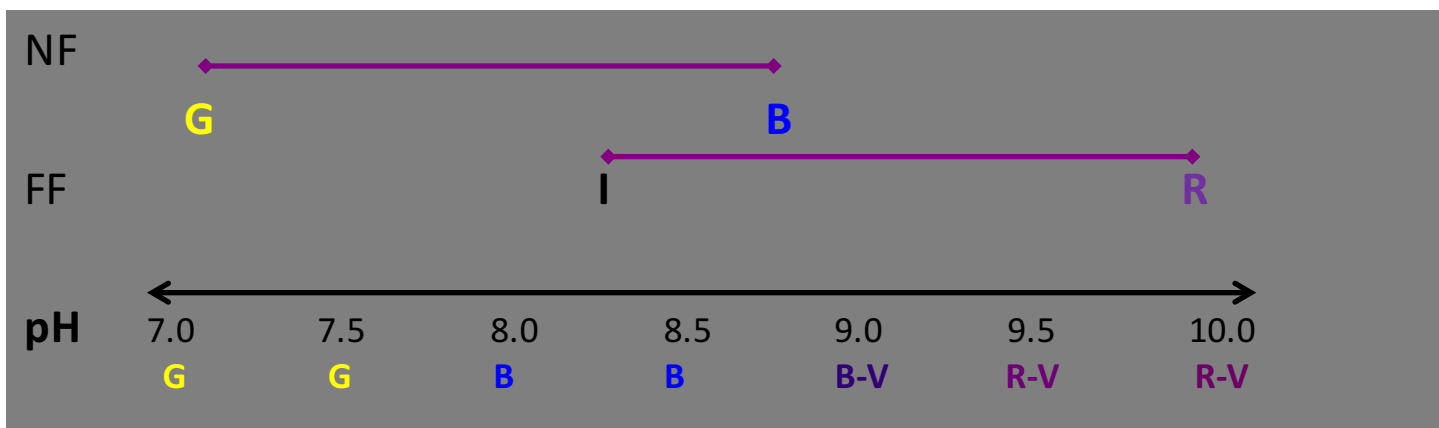
Acido fosforico: titolazione del secondo protone

- La reazione considerata è:



- Il punto teorico di equivalenza risulta $\text{pH}_{e1} = 9.86$
- Anche in questo caso, di solito si usa un indicatore misto (in laboratorio abbiamo usato solo il blu timolo)

Indicatore misto : **a-naftolftaleina** + **fenolftaleina**



Digressione: Indicatori misti e schermati

- Per alcune applicazioni è importante avere una variazione netta di colore in un intervallo ristretto di pH
- Questo non è possibile con gli indicatori a disposizione (campo di viraggio entro 2 unità di pH)
- Questo risultato può essere ottenuto miscelando opportunamente due indicatori (**indicatori misti**):
 - I loro pH di viraggio devono essere vicini
 - I colori che si vanno a sovrapporre devono essere tra loro complementari
- Il viraggio di un indicatore può essere anche migliorato aggiungendo un colorante che sia complementare ad uno dei colori che esso assuma (**indicatori schermati**):
 - In questo caso, la somma del colore dell'indicatore e del suo complementare impartisce, al pH desiderato, una colorazione neutra (grigia).

Acidimetria

Reattivi titolanti:

- Principalmente HCl
- In caso i cloruri possano dare interferenza:
 - acido perclorico (HClO_4)

HCl:

L'acido cloridrico non è uno standard primario :

- Venduto commercialmente come soluzione concentrata (~37% m/m)

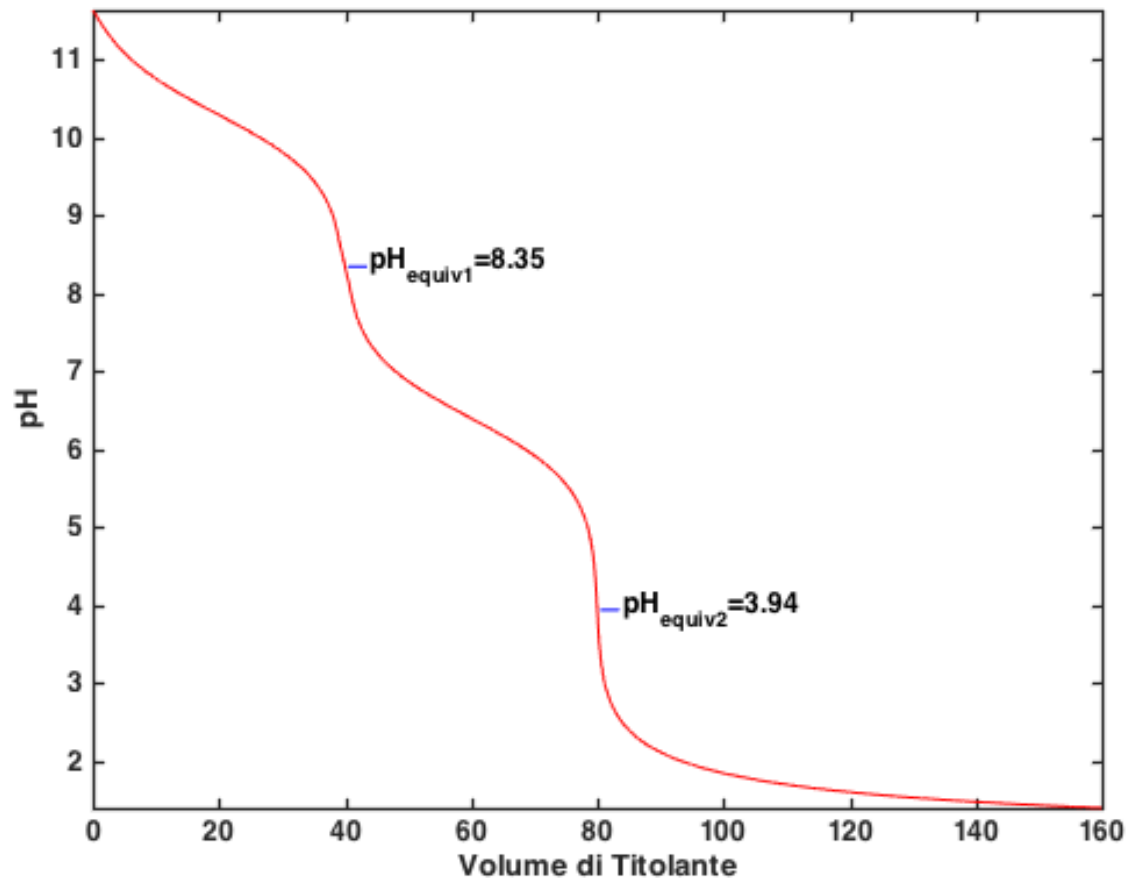
La preparazione di una soluzione a titolo noto di HCl richiede una procedura di standardizzazione sperimentale

Alcalimetria: Standardizzazione della soluzione di NaOH

- Esistono diversi standard primari per la titolazione di HCl
- I più utilizzati sono:
 - sodio carbonato anidro (Na_2CO_3) → rosso metile
 - potassio bicarbonato (KHCO_3) → rosso metile
 - tallio carbonato (Tl_2CO_3) → rosso metile
 - sodio tetraborato decaidrato ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) → rosso metile
 - mercurio ossido (HgO) → fenolftaleina

Acidimetria: Standardizzazione della soluzione di HCl

- Vediamo a titolo d'esempio la curva di titolazione del carbonato di sodio:
 - Il carbonato è la base coniugata dell'acido carbonico ($pK_{a,1} = 6.4$; $pK_{a,2} = 10.3$)



Acidimetria: Standardizzazione della soluzione di HCl

- I valori delle due costanti ($pK_{b,1}=3.7$; $pK_{b,2}=7.6$) indicano la possibilità di titolare il carbonato sia al primo che al secondo punto di equivalenza



$$pH_{eq1} = 8.3$$

Fenolftaleina
($pH_v = 10.2 - 8.2$)



$$pH_{eq2} = 3.9$$

Arancio metile
($pH_v = 4.5 - 3.0$)

Rosso metile
($pH_v = 6.2 - 4.2$)

In tutti i casi i viraggi sono lenti e, quindi, poco precisi

Acidimetria: Standardizzazione della soluzione di HCl

- La formazione delle soluzioni tampone ha come effetto la lenta variazione di pH nei pressi dei due punti di equivalenza
- Nel primo caso ($CO_3^{2-} \leftrightarrow HCO_3^-$) non si può fare nulla, mentre nel secondo ($HCO_3^- \leftrightarrow H_2CO_3$) si può intervenire per ridurre la capacità tamponante

Usando come indicatore il rosso metile ($pH_V=6.2-4.2$):

È apparentemente quello meno indicato per individuare con precisione ed accuratezza il punto di equivalenza nella titolazione ma arrestando temporaneamente la titolazione al suo viraggio (quasi) completo consente di intervenire per ridurre drasticamente la capacità tamponante della coppia HCO_3^-/H_2CO_3 e di completare poi la titolazione osservando un viraggio molto più rapido

Distruzione del tampone di pH (HCO_3^-/H_2CO_3)

Favorendo l'eliminazione della CO_2 formata fino a $pH = 4.2$ (circa) si provoca un rapido spostamento, verso destra, dell'equilibrio $HCO_3^- + H_3O^+ \rightleftharpoons H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons 2H_2O + CO_2 \uparrow$ vengono "consumati" ioni H_3O^+ , il pH della soluzione aumenta (> 6) e l'indicatore (rosso metile) torna di colore giallo.

La quantità di HCO_3^- ancora da titolare sarà molto piccola e basteranno poche gocce di titolante per provocare il viraggio completo dell'indicatore

Acidimetria: Applicazioni

- L'acidimetria permette di determinare l'alcalinità totale o parziale (fino ad un pH prefissato) di un campione in analisi.
- Alcuni esempi sono:
 - Dosaggio di miscele alcaline (OH^- e CO_3^{2-})
 - Determinazione della durezza temporanea dell'acqua (HCO_3^-)
 - Dosaggio dell'azoto ammoniacale (NH_4^+)

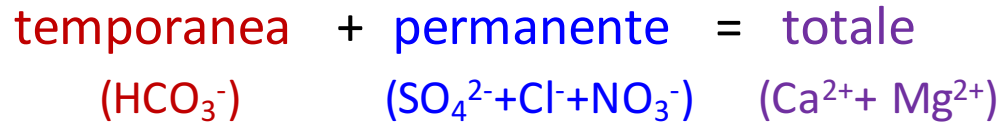
Acidimetria: Dosaggio di miscele alcaline

- Per poter dosare i componenti di una miscela di idrossido e carbonato si possono utilizzare due approcci
- **Metodo di Winkler (due titolazioni distinte)**
 - Titolazione dell'alcalinità totale con viraggio al rosso metile (OH^- e CO_3^{2-})
 - Precipitazione del carbonato attraverso l'aggiunta di un leggero eccesso di BaCl_2 e titolazione della soluzione senza filtrazione al viraggio di blu timolo o fenolftaleina
- **Metodo di Warder (titolazione con due indicatori in successione)**
 - Titolazione di (OH^- e CO_3^{2-} fino a HCO_3^-) al viraggio di blu timolo o fenolftaleina
 - Per ovviare alla lentezza del viraggio, si può usare un indicatore misto (blu timolo e rosso cresolo 6:1)
 - Titolazione del secondo protone del carbonato con viraggio al rosso metile

Acidimetria: Durezza temporanea dell'acqua

- Per durezza (totale) si intende il contenuto di Ca^{2+} ed Mg^{2+} provenienti dalla presenza di sali solubili nell'acqua

Durezza



- **Durezza temporanea**

- Può essere eliminata per ebollizione:



- L'analisi consiste nella titolazione dello ione HCO_3^- con soluzione standard di HCl (di opportuna conc.), usando come indicatore arancio metile (è necessario fare il bianco dell'indicatore)

Acidimetria: Determinazione dell'azoto ammoniacale

- L'azoto ammoniacale può essere determinato sia in maniera diretta che inversa
- **Metodo diretto:**
 - Lo ione ammonio viene trattato con un eccesso di base forte e l'ammoniaca che si forma viene distillata e raccolta su una soluzione di acido bórico



- Lo ione borato ottenuto ($\text{pK}_b=4.77$) è titolato con HCl ($\text{pK}_{\text{eq}}=5$) utilizzando un indicatore schermata (rosso metile + blu di metilene)
- Si può procedere anche raccogliendo l'ammoniaca su un eccesso misurato di H_2SO_4 e retrotitolando con una soluzione standard di NaOH

- **Metodo indiretto:**

- Lo ione ammonio viene trattato con un eccesso misurato di NaOH e, dopo completo allontanamento di NH_3 , l'eccesso di base viene titolato con HCl

Acidimetria: Metodo di Kjeldahl

- Il metodo diretto può essere utilizzato per determinare molte sostanze organiche che contengono azoto (p.es. le proteine), pretrattando il campione per trasformare N organico in NH_4^+ (Metodo di Kjeldahl)
- Digestione acida con H_2SO_4 concentrato in presenza di HgO e K_2SO_4
 - K_2SO_4 o Na_2SO_4 permettono di elevare il punto di ebollizione della soluzione
 - Oltre HgO , altri catalizzatori possono essere Cu_2SO_4 , miscela selenica o perossido di idrogeno
- L'ammoniaca che si forma per alcalinizzazione della soluzione viene raccolta su un eccesso di acido che viene poi titolato.



Acidimetria: Dosaggio dei nitrati

- Lo stesso principio può essere utilizzato per il dosaggio dei nitrati dopo preventiva riduzione ad ammoniaca per mezzo di vari riducenti:
 - Alluminio
 - Zinco
 - Lega di Devarda (50% Cu, 45% Al, 5% Zn)



- L'ammoniaca viene distillata su un eccesso di acido e si procede come descritto nel dosaggio dello ione ammonio
- Se presenti, i nitriti subiscono le stesse reazioni per cui, se si vuole un'analisi selettiva per i nitrati, è necessario allontanare preventivamente lo ione NO_2^-

Precipitimetria

Titolazioni con formazione di precipitato

- 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

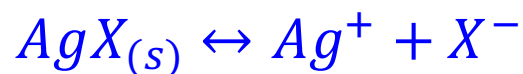
- Le titolazioni argentometriche si basano sulla precipitazione di sali d'argento (cloruri, bromuri, ioduri, solfuri, tiocianati, cianuri, etc.)
- Gli equilibri coinvolti sono:



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



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



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

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

Argentometria: curva di titolazione

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

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

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

- $0 < V_{Ag^+} < V_{eq}$:

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

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

- $V_{Ag^+} < V_{eq}$:

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

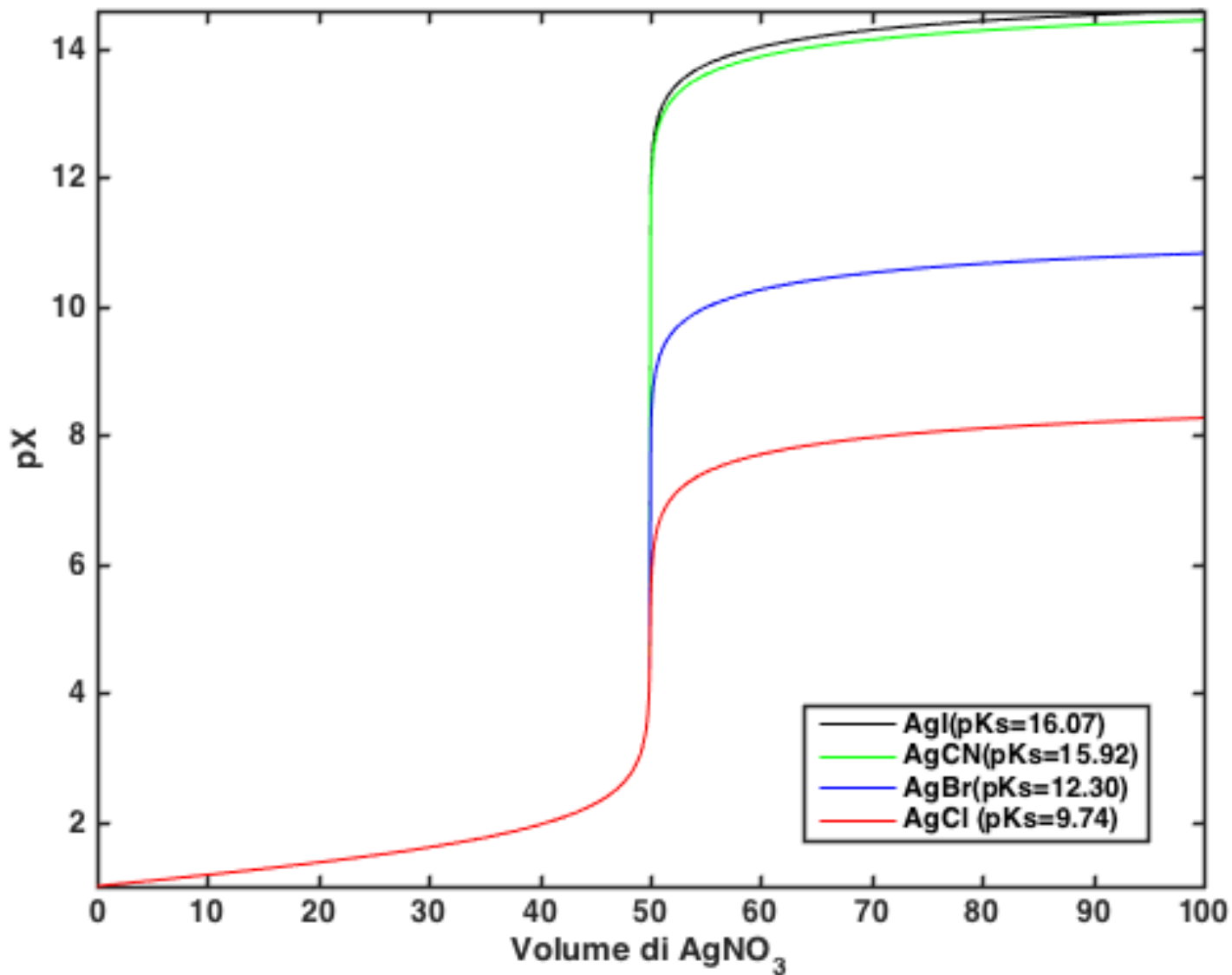
$$pX = -\frac{1}{2} \log K_{s,AgX} = \frac{1}{2} pK_{s,AgX}$$

- $V_{eq} > V_{Ag^+}$:

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

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

Effetto del K_s sulla curva di titolazione argentometrica



Titolazioni dirette: Metodo di Mohr

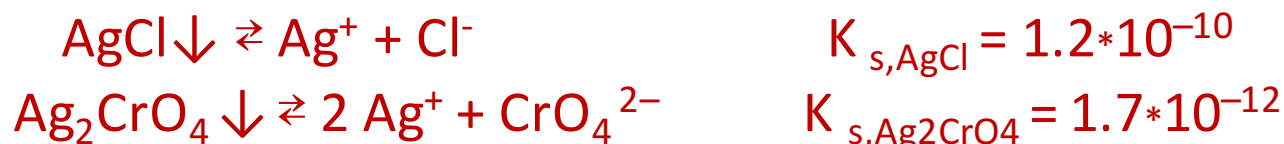
- Ci sono diversi modi per rilevare il punto finale di una titolazione argentometrica.
- Uno di questi è la formazione di un precipitato colorato (si richiede che il precipitato formato dalla reazione principale sia perfettamente bianco)
- **Metodo di Mohr** → indicatore: **K_2CrO_4**
- Fino al punto 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 dell'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 $[CrO_4^{2-}] = 0.001 \text{ M}$



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

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

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

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

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

$$V_{ecc} = (3.8 \cdot 10^{-5} \cdot 50) / (1 \cdot 10^{-2} - 3.8 \cdot 10^{-5} \text{ M}) = 0.19 \text{ mL}$$

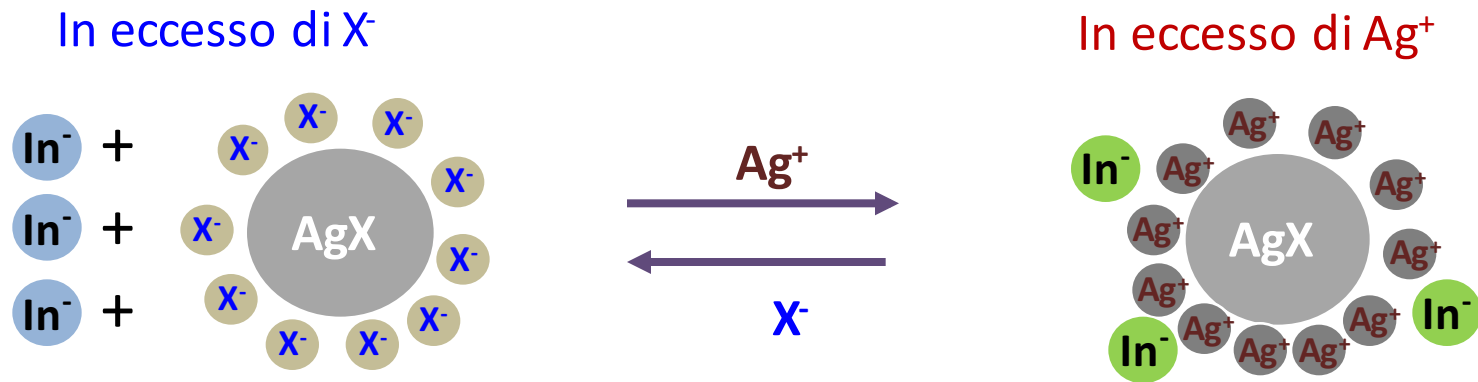
$$E(\%) = (V_{ecc} / V_{eq}) \cdot 100 = 0.76$$

Metodo di Mohr: Limitazioni

- Il pH della soluzione (deve essere circa neutro o debolmente alcalino):
 - $\text{HCrO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ $K_{a,2} = 6,4 \cdot 10^{-7}$
 - $\text{AgOH} \downarrow \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{OH}^-$ $K_{s,\text{AgCl}} = 2 \cdot 10^{-8}$
- 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
- Presenza di altre specie interferenti a carico dell'indicatore (bario, piombo, etc.), del titolante (ossalati, solfuri, carbonati, etc) o del pH (ferro, alluminio, etc.)

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 - 2

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 ($0.005 \text{ M} < [\text{Cl}^-] < 0.025 \text{ M}$)

Metodo di Fajans - Osservazioni

- 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^-)

Titolazioni indirette – Metodo di Volhard

- Si aggiunge una quantità nota di Ag^+ (in eccesso rispetto all'analita) e si titola l'eccesso di ioni Ag^+ con una soluzione standard di SCN^- (**titolazione indiretta**)



- Indicatore: Fe^{3+} { $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (allume ferrico)}

- Il punto finale della titolazione è evidenziato dalla colorazione (appena) rosata della soluzione dovuta alla formazione del complesso solubile $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ (rosso; $C = 6 \cdot 10^{-6} \text{ M}$)



- La titolazione deve avvenire in ambiente acido per HNO_3 :

- $[\text{H}_3\text{O}^+] > 0.2 \text{ M}$ per evitare l'idrolisi di Fe^{3+}

- $[\text{H}_3\text{O}^+] < 1.6 \text{ M}$ per evitare la dissociazione di $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$

Metodo di Volhard: Errore nella titolazione di Ag^+

- Consideriamo l'errore nel titolare Ag^+ con una soluzione 0.1M di SCN^- in presenza di Fe^{3+} ($C=0.01\text{M}$)
- Una goccia (0.05 mL) di titolante in eccesso (con $V_{\text{eq}}=50\text{ mL}$ e $V_{\text{f,tot}}=100\text{ mL}$) provoca la formazione di $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$:
 - $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+} = k_{1,1} \cdot [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{SCN}^-] = k_{1,1} \cdot [\text{Fe}^{3+}] \cdot (5 \cdot 10^{-5} + [\text{Ag}^+] - [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}) = 3 \cdot 10^{-5}\text{ M}$
 - $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ si forma in concentrazione circa 5 volte maggiore di quella minima rivelabile
- La titolazione di Ag^+ in presenza di precipitati con pK_s maggiore di quello di AgSCN non comporta particolari problemi nel rilevamento del punto di finale della titolazione
- Il viraggio deve essere stabile nel tempo
- L'adsorbimento di Ag^+ sul precipitato di AgSCN potrebbe anticipare il punto finale di circa 1%

Metodo di Volhard: Errore nel dosaggio dei cloruri

- Consideriamo la titolazione Ag^+ con una soluzione 0.1M di SCN^- in presenza di Fe^{3+} ($C=0.01\text{M}$) e del precipitato di AgCl
- Le reazioni coinvolte sono:
 - $\text{AgCl} \downarrow \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \quad \rightarrow [\text{Ag}^+] = K_{s, \text{AgCl}} / [\text{Cl}^-] \quad K_{s, \text{AgCl}} = 1.8 \cdot 10^{-10}$
 - $\text{AgSCN} \downarrow \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{SCN}^- \quad \rightarrow [\text{Ag}^+] = K_{s, \text{AgSCN}} / [\text{SCN}^-] \quad K_{s, \text{AgSCN}} = 7.1 \cdot 10^{-13}$
- Entrambi gli equilibri devono essere simultaneamente soddisfatti, per cui:
 - $[\text{Cl}^-] / [\text{SCN}^-] = K_{s, \text{AgCl}} / K_{s, \text{AgSCN}} = 1.8 \cdot 10^{-10} / 7.1 \cdot 10^{-13} = 169$
- Dopo l'equivalenza, il tiocianato in eccesso può reagire con il precipitato di AgCl per ristabilire il rapporto tra le concentrazioni degli anioni:
 - $\text{AgCl} \downarrow + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{AgSCN} \downarrow + \text{Cl}^-$
- Questa reazione avviene prima che SCN^- possa reagire con l'indicatore, provocando pertanto un **significativo errore di titolazione**

Metodo di Volhard: Errore nel dosaggio dei cloruri - 2

- Per avere un viraggio rilevabile dell'indicatore $\rightarrow [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+} = 6 \cdot 10^{-6} \text{ M}$
- Di conseguenza, la concentrazione di SCN^- sarà:
 - $[\text{SCN}^-] = [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+} / k_{1,1} \cdot [\text{Fe}^{3+}] = 6 \cdot 10^{-6} (140 \cdot 0.01) = 4.3 \cdot 10^{-6} \text{ M}$
 - $[\text{Ag}^+] = K_{s, \text{AgSCN}} / [\text{SCN}^-] = 1.6 \cdot 10^{-7} \text{ M}$
 - $[\text{Cl}^-] = K_{s, \text{AgCl}} / [\text{Ag}^+] = 7.3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
- Questi equilibri portano ad una **stima in eccesso di circa l'1%**:
 - Siccome è una retrotitolazione, l'errore sulla stima di Cl^- sarà in difetto.
- Metodi per eliminare o ridurre questo errore:
 - **Eliminazione (fisica) di $\text{AgCl} \downarrow$ mediante filtrazione** (Per ridurre l'errore legato alla possibilità di ioni Ag^+ adsorbiti, la soluzione può essere scaldata prima della filtrazione)
 - **Isolamento di $\text{AgCl} \downarrow$ all'interno della soluzione, mediante aggiunta di nitrobenzene** (Il rivestimento con un film di un liquido immiscibile isola il precipitato e evita possibili reazioni con il titolante)
 - **Migliorare la coagulazione del precipitato di $\text{AgCl} \downarrow$ mediante riscaldamento** (La coagulazione può essere ulteriormente facilitata dall'aggiunta di KNO_3)

Metodo di Volhard: Interferenze e limitazioni

- 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)