

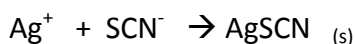
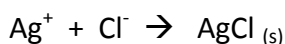
2. Determinazione dei cloruri secondo Vohlard

Principio teorico

Il metodo Vohlard è il secondo metodo utilizzato nell'analisi dei cloruri. Alla soluzione dei cloruri viene aggiunto un forte eccesso della soluzione a titolo noto di argento nitrato, in modo tale che precipitano tutti i cloruri; successivamente viene retrotitolato l'eccesso di Ag^+ con una soluzione a titolo noto di tiocianato d'ammonio NH_4SCN o KSCN .

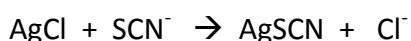
Lo ione Ag^+ con il tiocianato forma un precipitato bianco, al punto equivalente il Fe^{3+} (contenuto nell'indicatore) si lega con il tiocianato per dare un complesso di colore rosso.

Reazioni:



Il metodo è particolarmente vantaggioso in alcune applicazioni perché è condotto a pH nettamente acido, altrimenti il Fe^{3+} precipiterebbe come idrossido di ferro.

Un fattore che può comportare un errore notevole di titolazione è la reazione tra il cloruro d'argento solido e lo ione tiocianato:



Per ridurre al minimo tale reazione, dopo l'aggiunta di AgNO_3 si scalda la soluzione in presenza di nitrato di potassio KNO_3 in modo tale che il solido colloidale di AgCl coaguli e diminuisca la superficie di reazione.

Il tiocianato d'ammonio non è una sostanza madre perché è una sostanza deliquescente (posta in ambiente umido assorbe con facilità l'acqua) quindi deve essere standardizzato.

Determinazione analitica**Reattivi.**

- Soluzione di AgNO_3 ~ 0,1N (MM = 169,888 g/mol)
- NaCl solido (MM = 58,454 g/mol), standard primario
- Cromato di potassio al 5% (indicatore)
- NH_4CNS solido (MM = 76,118 g/mol), standard secondario
- HNO_3 6M
- KNO_3 solido
- Allume ferrico-ammonico (indicatore)

Materiali.

- Burette da 50 mL ($\pm 0,1$ mL)
- Pipetta a doppia taratura da 25 mL
- Bilancia analitica ($\pm 0,0001$ g)
- Piastra riscaldante
- Normale vetreria di laboratorio

Preparazione della soluzione di tiocianato d'ammonio

Pesare alla bilancia tecnica circa 5 grammi di NH_4CNS , scioglierli, introdurli in bottiglia di vetro e aggiungere circa 500ml di acqua.

I grammi di NH_4CNS da pesare sono stati trovati con i seguenti calcoli:

si vuole preparare una soluzione di 500ml circa 0,1M di NH_4CNS (MM=76,118 g/mol)

$$\text{mol NH}_4\text{CNS} = \text{molarità} \times \text{litri soluzione} = 0,1 \text{ mol/L} \times 0,5\text{L} = 0,05 \text{ mol}$$

$$\text{g NH}_4\text{CNS} = \text{mol} \times \text{MM} = 0,05\text{mol} \times 76,118\text{g/mol} = 3,8 \text{ g}$$

(considerato che NH_4CNS è una sostanza deliquescente, è consigliabile pesare una piccola quantità in eccesso).

Standardizzazione soluzione di tiocianato d'ammonio

In una beuta da 250 mL si introducono 25 mL di AgNO_3 (precedentemente standardizzato) con l'ausilio della buretta o di una pipetta a doppia taratura, si diluisce a 100 mL circa con l'acqua distillata, si acidifica con 5 mL di HNO_3 6 M e si aggiunge 1 mL di allume ferrico-ammonico come indicatore. Successivamente si sgocciola dalla buretta la soluzione di NH_4CNS fino ad ottenere una lieve colorazione rossa per qualche minuto. Si consiglia di effettuare la titolazione almeno per tre volte.

Calcoli

$$V_{\text{AgNO}_3} \times N_{\text{AgNO}_3} = V_{\text{SCN}^-} \times N_{\text{SCN}^-}$$

$$N_{\text{SCN}^-} = V_{\text{AgNO}_3} \times N_{\text{AgNO}_3} / V_{\text{SCN}^-}$$

Determinazione dei cloruri

Il campione analitico dei cloruri viene dato in un matraccio da 250 mL; si porta a volume con acqua distillata, con l'uso di buretta o di pipetta a doppia taratura, se ne prelevano 25 mL, i quali vengono introdotti in una beuta da 250 mL. Si diluisce fino a 100 mL circa e si acidifica con 5 mL di HNO₃ 6 M. Successivamente vengono aggiunti esattamente 50 mL della soluzione di AgNO₃ a titolo noto; si forma un precipitato bianco dovuto alla formazione di AgCl. Di seguito si aggiunge circa 0,3-0,4 g di KNO₃ e si scalda lievemente agitando energicamente fino a completa coagulazione del precipitato (la soluzione sovrastante deve apparire pressoché limpida).

La soluzione viene raffreddata, si aggiunge 1 mL di indicatore, allume ferrico e ammonico e si titola velocemente con la soluzione di NH₄CNS a concentrazione nota fino ad ottenere una lieve colorazione rossa per qualche minuto. (Si consiglia di effettuare la titolazione almeno per tre volte).

Calcoli

$$\text{meq}_{\text{AgNO}_3} = N_{\text{AgNO}_3} \times 50\text{ml}$$

$$\text{meq}_{\text{SCN}^-} = N_{\text{SCN}^-} \times V_{\text{SCN}^-}$$

$$\text{meq}_{\text{Cl}^-} = \text{meq}_{\text{AgNO}_3} - \text{meq}_{\text{SCN}^-}$$

(questi sono i meq presenti in 25ml, volume del campione prelevato in beuta; per trovare i meq in 250ml si moltiplica per 10)

$$\text{mg}_{\text{Cl}^-} = \text{meq}_{\text{Cl}^-} \times 10 \times \text{MM}_{\text{Cl}^-} (35,453 \text{ g/mol})$$