

4. Equilibri di complessazione

(Skoog *et al.*, Cap.16 e Cap.17)

Numero paragrafo	Argomento	Pagina
4.1	Composti di coordinazione (Complessi)	2
4.2	Costanti di stabilità di un complesso	6
4.3	Rappresentazione grafica degli equilibri di complessazione	9
4.4	Calcolo delle concentrazioni dei complessi in soluzione	12
4.5	Titolazioni complesso metriche con leganti monodentati	16
4.6	Titolazioni complessometriche con EDTA	19
4.7	Curva di titolazione complessometrica	24
4.8	Individuazione del punto finale: Indicatori metallocromici	27
4.9	Errore di titolazione in complessometria	31
4.10	Condizione di titolabilità	32
4.11	Scelta delle condizioni di titolazione di cationi metallici	33

4.1. Composti di coordinazione (Complessi)

Sono composti in cui un atomo (in genere un metallo) è legato con uno o più gruppi donatori di elettroni mediante legame dativo oppure di coordinazione. Il numero di legami che il metallo forma è maggiore della sua valenza. Il metallo si chiama atomo centrale, mentre il gruppo si chiama legante. Il numero di leganti si chiama numero di coordinazione.

In soluzione tutti i cationi sono coordinati a molecole di acqua.

Esempio



La reazione di un metallo, presente in soluzione come acquoione consiste nella parziale o totale sostituzione di molecole di acqua con molecole di legante.



In genere il numero di coordinazione è maggiore della valenza del metallo, in quanto il metallo utilizza orbitali atomici "d" vuoti ed energeticamente accessibili. Inoltre il legante deve possedere almeno una coppia di elettroni libera. Il legame chimico alla base di questa classe di composti è di tipo dativo o di coordinazione.

I leganti possono essere neutri oppure carichi negativamente.

Alogenuri: F^- ; Cl^- ; Br^- ; I^-

Composti con ossigeno: OH^- ; H_2O ; PO_4^{3-} ; NO_3^- ; CH_3COO^-

Composti con zolfo: S^{2-} ; HS^- ; H_2S ; NCS^- ; $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; SO_3^{2-} ; SO_4^{2-}

Composti con azoto: NH_3 ; N_3^- ; NO_3^- ; NO_2^-

Composti con carbonio: CO_3^{2-} ; CN^- ; CO ; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

Esempio



I complessi possono essere **mononucleari** se contengono un solo atomo centrale, oppure **polinucleari** se ci sono più di un atomo centrale ($\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4-}$, Ag_3I^{5-})

Classificazione dei leganti

I complessi finora descritti sono con leganti che impegnano una sola coppia di elettroni. Esistono, tuttavia, leganti che nella stessa molecola presentano due o più atomi donatori che agiscono contemporaneamente. Questi sono definiti bidentati, tridentati, polidentati.

Più in generale si parla di leganti che esercitano un'azione chelante nei confronti del centro metallico.

Leganti monodentati

Cl^- , NH_3 , H_2O , ecc....

Leganti bidentati

Etilendiammina (EN): $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$

Ossalato: $^-\text{OOC}-\text{COO}^-$

Aminoacido: $\begin{array}{c} \text{RCHNH}_2 \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$

Leganti tetradentati

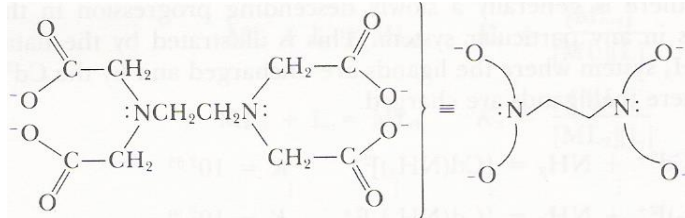
Acido nitriloacetico (NTA)
(tetradentato) $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{COOH} \\ | \\ \text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$

N-trietilammina (TREN)
(tetradentato) $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \\ | \\ \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \end{array}$

Leganti polidentati

Acido EtilenDiamminoTetraAcetico (EDTA)

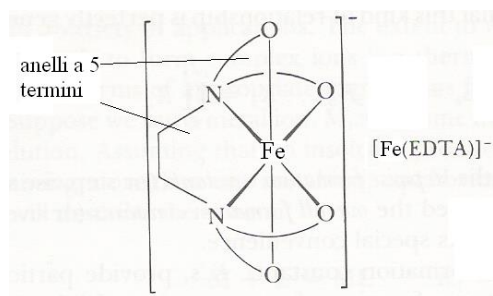
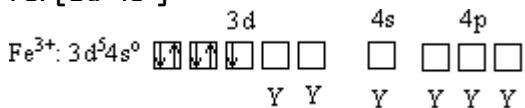
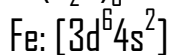
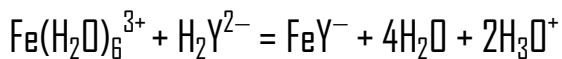
E' il legante più utilizzato
(esadentato)



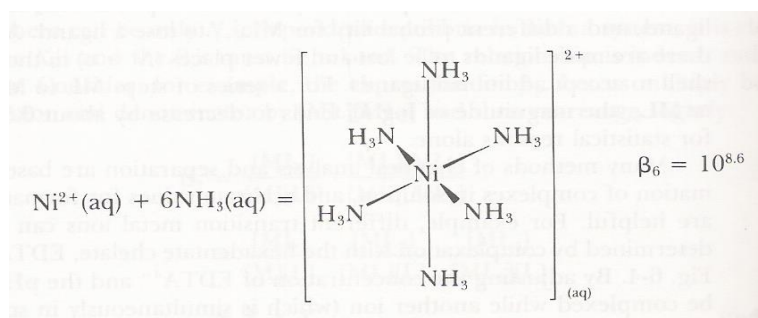
I leganti polidentati si chiamano **chelanti**. Nella maggior parte dei casi formano complessi a stechiometria 1:1.

Esempio

Considerando la reazione del Fe(III) con EDTA (H_2Y^{2-}), predire la geometria di coordinazione.



I complessi chelati sono più stabili dei corrispondenti complessi con leganti monodentati (effetto chelante), per motivi entropici. I complessi originano anelli a 5 e a 6 termini che hanno, quindi, una elevata stabilità.

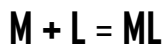


Proprietà direzionali degli orbitali

Numero di coordinazione	Orbitali ibridi	Disposizione geometrica
2	sp, dp	lineare
3	sp^2, sd^2	trigonale-planare
4	sp^3, sd^3, sp^2d	tetraedrica, quadrato-planare
5	sp^3d, spd^3	bipiramide trigonale, piramide quadrata
6	sp^3d^2	ottaedrica

4.2. Costante di stabilità di un complesso

In genere, i leganti polidentati formano, con i metalli, dei chelati nel rapporto 1:1.



$$K_{ML} = [ML] \times ([M] \times [L])^{-1}$$

K_{ML} si chiama costante di stabilità del complesso. Indicando con C_L e C_M rispettivamente la concentrazione molare totale del legante e del metallo, si possono scrivere i seguenti bilanci di massa:

$$C_L = [L] + [ML] = [L] + K_{ML} \times ([M] \times [L])$$

$$C_M = [M] + [ML] = [M] + K_{ML} \times ([M] \times [L])$$

Il calcolo della concentrazione di tutte le specie in soluzione si effettua con le seguenti equazioni:

$$[L] = C_L - [ML]$$

$$[M] = C_M - [ML]$$

Sostituendo nella costante K_{ML} si ha:

$$[ML] = K_{ML} \times (C_M - [ML]) \times (C_L - [ML])$$

Dalle tre equazioni nelle tre incognite si ricavano $[ML]$, $[M]$ e $[L]$.

Se la costante di stabilità del complesso è elevata e le concentrazioni molari C_M e C_L sono uguali, si può approssimare $C_M \approx [ML]$ e $[M] \approx [L]$ per cui si ha:

$$K_{ML} = C_M \times ([M] \times [L])^{-1} = C_M \times [M]^{-2}$$

$$[M] = (C_M / K_{ML})^{1/2}$$

Esempio

Per il sistema M–L si ha $K_{ML} = 4 \times 10^8 \text{ M}^{-1}$. Se $C_M = 0.01 \text{ M}$, calcolare la concentrazione di metallo non complessato.

In accordo al valore elevato della costante di formazione l'equazione da applicare per il calcolo della concentrazione di metallo libero è:

$$[M] = (C_M / K_{ML})^{1/2}$$

Andando a sostituire i valori si ha:

$$[M] = (0.01 \text{ M} / 4 \times 10^8 \text{ M}^{-1})^{1/2} = 5.0 \times 10^{-6} \text{ M}$$

Esempio

Per il sistema M—L si ha $K_{ML} = 2 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$. Se $C_M = 0.002 \text{ M}$, calcolare la concentrazione di metallo non complessato.

In questo caso poiché $K_{ML} = 2 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$, l'approssimazione $C_M \approx [ML]$ non è rigorosamente valida. Quindi se $C_M = 0.002 \text{ M}$, per calcolare la concentrazione di metallo non complessato bisogna risolvere l'equazione completa.

$$K_{ML} = 2 \times 10^3 \text{ M}^{-1} = (2 \times 10^{-3} - [M]) (M) / [M]^2 (\text{M}^2)$$

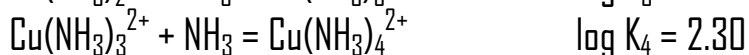
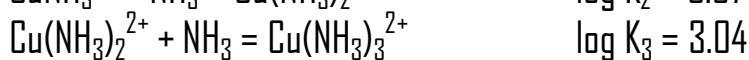
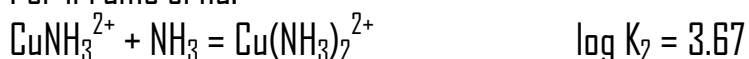
$$\text{Da cui si ricava } [M] = 7.8 \times 10^{-4} \text{ M}$$

I leganti mono e bidentati formano, tendenzialmente, più complessi con aggiunte successive di gruppi leganti. La formazione di un complesso si può rappresentare mediante la seguente equazione:

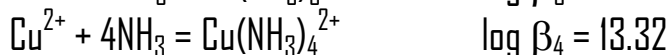
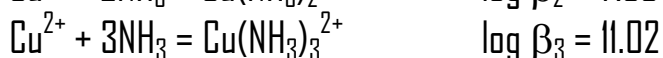
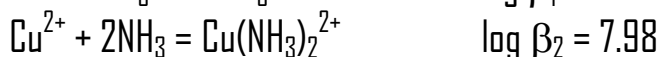


Nel caso che lo ione metallico reagisca con altre molecole di legante, una alla volta, si possono scrivere le corrispondenti reazioni parziali.

Per il rame si ha:



Le costanti K_1, \dots, K_4 si chiamano **costanti di stabilità parziali**. La formazione di complessi si può descrivere anche in termini di **costanti di stabilità globali**, β_i , in cui la formazione della specie avviene a partire dal metallo libero:



dove $\beta_i = K_1 \times \dots \times K_i$ (esempio $\beta_3 = K_1 \times K_2 \times K_3$)

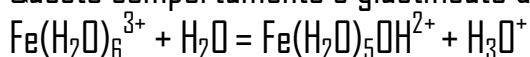
Acidità dei cationi metallici: Formazione dei complessi con OH⁻

Quasi tutti i cationi metallici danno reazioni di trasferimento protonico partendo dal catione idratato.

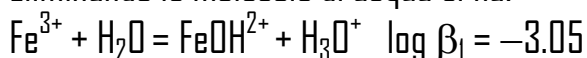
Esempio

Spiegare perché una soluzione di FeCl₃ 0.01 M è acida.

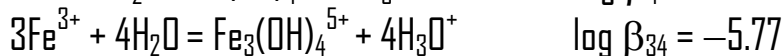
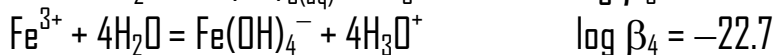
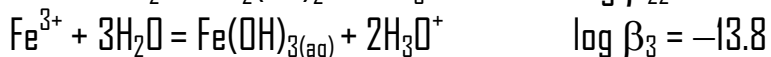
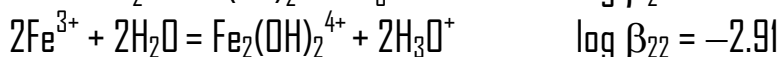
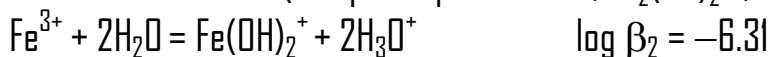
Questo comportamento è giustificato dal verificarsi delle reazioni di idrolisi:



Eliminando le molecole di acqua si ha:



Le reazioni di idrolisi per lo ione Fe³⁺ sono molto complesse, con formazione di specie con più di un atomo di metallo (complessi polinucleari, Fe₂(OH)₂⁴⁺, Fe₃(OH)₄⁵⁺) in accordo allo schema:



Le specie polinucleari sono abbastanza comuni, soprattutto nelle reazioni di idrolisi. La loro struttura si spiega con la formazione di ponti —OH— e —O— tra gli atomi dei metalli.

4.3. Rappresentazione grafica degli equilibri di complessazione

Diagrammi di distribuzione

Nello studio degli equilibri di complessazione è utile definire la frazione, α_i , di metallo presente in una data specie complessa cioè definire i rapporti tra le concentrazioni delle varie specie contenenti il metallo e la concentrazione analitica del metallo, C_M . In generale, per la formazione dei complessi tra il metallo M e il legante L si ha, omettendo le cariche:

$$\alpha_{M0} = \frac{[M]}{C_M}$$

$$\alpha_{M1} = \frac{[ML]}{C_M}$$

$$\alpha_{MN} = \frac{[ML_N]}{C_M}$$

dove C_M rappresenta la concentrazione analitica del metallo.

Naturalmente si ha:

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_N = 1$$

Introducendo nelle equazioni delle frazioni α_i i valori delle concentrazioni dei complessi, dedotte dalle costanti di equilibrio, si ottiene:

$$\alpha_{M0} = \frac{[M]}{C_M} = \frac{1}{1 + \beta_1 \times [L] + \beta_2 \times [L]^2 + \dots + \beta_N \times [L]^N}$$

$$\alpha_{M1} = \frac{[ML]}{C_M} = \frac{\beta_1 \times [L]}{1 + \beta_1 \times [L] + \beta_2 \times [L]^2 + \dots + \beta_N \times [L]^N} = \alpha_{M0} \times \beta_1 \times [L]$$

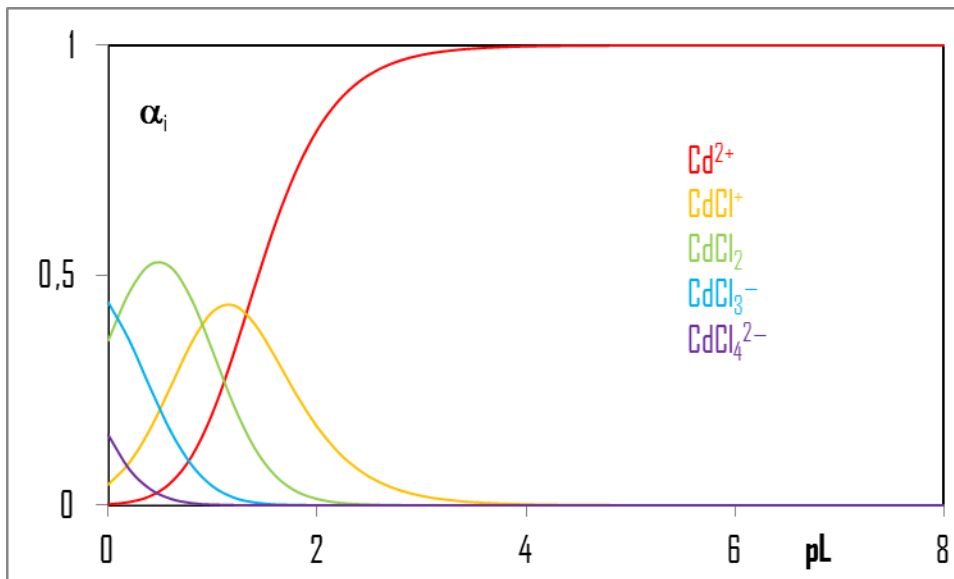
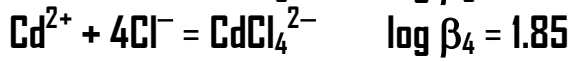
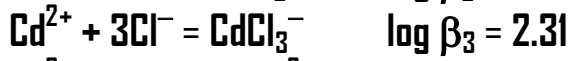
$$\alpha_{M2} = \alpha_0 \times \beta_2 \times [L]^2$$

$$\alpha_{MN} = \alpha_{M0} \times \beta_N \times [L]^N$$

Riportando in grafico i vari valori di α_i in funzione del logaritmo della concentrazione libera del legante ($pL = -\log [L]$), si ottengono delle curve che mostrano le zone di prevalenza delle varie specie complesse. Da questa rappresentazione si ottiene il **diagramma di distribuzione**.

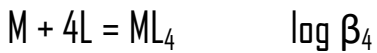
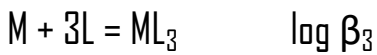
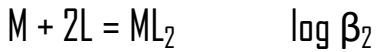
Esempio

Costruire il diagramma di distribuzione per il sistema Cd(II)–Cl⁻. Sapendo che:



Diagrammi di complessazione relativi

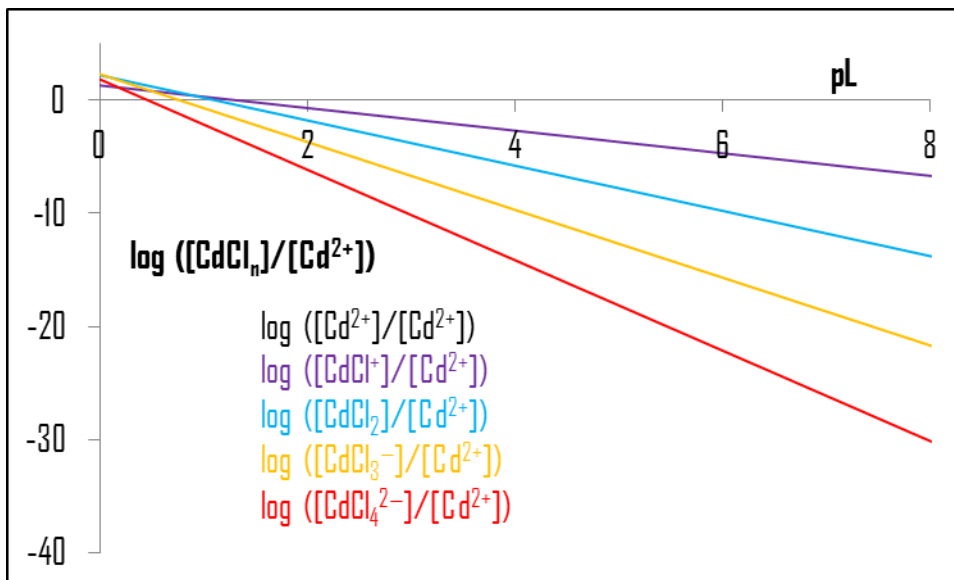
Si considerino i seguenti equilibri tra il catione metallico M e il legante L (omettendo le cariche):



Se la specie M è considerata di riferimento si ottiene:



Riportando ogni equazione in grafico si ottiene il diagramma di distribuzione relativo alla specie presa come riferimento. In questo caso essendo M quella di riferimento le rette hanno tutte pendenza positiva e proporzionale al numero di molecole di legante presenti nella specie complessa.



4.4. Calcolo delle concentrazioni dei complessi in soluzione

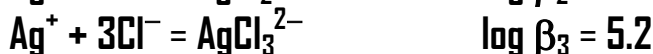
Quando è nota la concentrazione libera del legante, la concentrazione di ogni specie in soluzione è facilmente calcolata.

Se in un sistema M—L si conosce la concentrazione del legante, o dei leganti, libera, [L], è possibile calcolare la concentrazione di tutte le specie complesse in soluzione.

Esempio

Stabilire come si distribuisce l'argento nell'oceano sapendo che $C_M = 10^{-8}$ M, $[Cl^-] = 0.548$ M, pH = 8.1.

Considerare i seguenti equilibri:



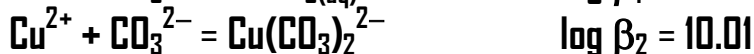
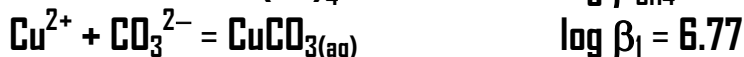
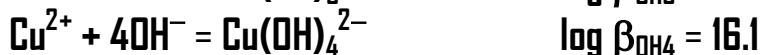
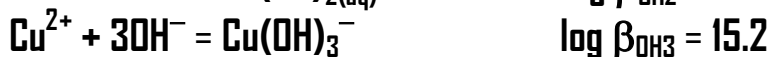
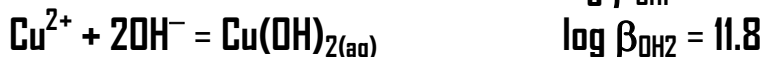
$$\alpha_0 = \frac{[Ag^+]}{C_{Ag}} = \frac{1}{1 + \beta_1 \times [Cl^-] + \beta_2 \times [Cl^-]^2 + \beta_3 \times [Cl^-]^3} = 1.34 \times 10^{-5}$$

$$\alpha_1 = 0.015 = 1.5\%; \alpha_2 = 0.64 = 64\%; \alpha_3 = 0.35 = 35\%$$

Esempio

Stabilire come si distribuisce il rame(II) in un fiume sapendo che $C_M = 5 \times 10^{-8}$ M mentre la concentrazione totale di carbonato $C_L = 2 \times 10^{-3}$ M ($pK_{A1} = 6.36$, $pK_{A2} = 10.33$) pH = 8.0.

Considerare i seguenti equilibri:



Scrivendo il bilancio di massa del carbonato, si ha:

$$C_L = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] + [CuCO_{3(aq)}] + 2[Cu(CO_3)_2^{2-}] = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$C_L = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] + \beta_1 \times [Cu^{2+}] \times [CO_3^{2-}] + 2\beta_2 \times [Cu^{2+}] \times [CO_3^{2-}]^2 = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Poiché le costanti di formazione dei complessi, β_1 e β_2 , sono elevate, la somma delle concentrazioni delle specie è, approssimativamente, uguale alla concentrazione totale della specie Cu^{2+} che è, quindi, trascurabile rispetto alle concentrazioni delle altre specie che compaiono nel bilancio di massa di C_L .

Quindi si ha:

$$C_L = [\text{CO}_3^{2-}] \times (1 + [\text{H}_3\text{O}^+]/K_{A2} + [\text{H}_3\text{O}^+]^2/K_{A1} \times K_{A2})$$

$$\text{Da cui segue: } [\text{CO}_3^{2-}] = 9.1 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\alpha_0 = 1.8\%$$

$$\alpha_{\text{OH1}} = 1.8\%$$

$$\alpha_{\text{OH2}} = 1.1\%$$

$$\alpha_{\text{OH3}} = 0.0028\%$$

$$\alpha_{\text{OH4}} = 2.3 \times 10^{-8}\%$$

$$\alpha_{C1} = 96.5\%$$

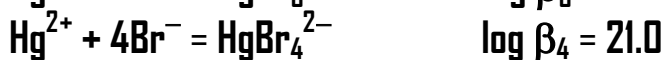
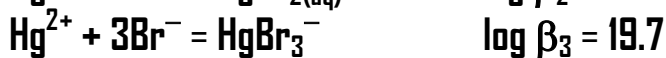
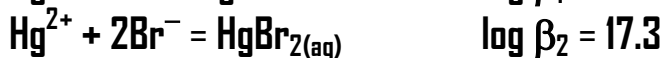
$$\alpha_{C2} = 1.53\%$$

Quando la concentrazione del legante nella soluzione è in eccesso rispetto alla concentrazione del metallo, è possibile ritenere che la concentrazione libera del legante sia uguale alla concentrazione totale.

Esempio

Calcolare la concentrazione di tutte le specie in una soluzione di $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 10^{-4} M e NaBr 1 M.

Considerare i seguenti equilibri:



Assumendo, in prima approssimazione, che $[\text{Br}^-] = 1$ M si ha:

$$[\text{Hg}(\text{II})] = [\text{Hg}^{2+}] \times (1 + 10^{9.0} \times [\text{Br}^-] + 10^{17.3} \times [\text{Br}^-]^2 + 10^{19.7} \times [\text{Br}^-]^3 + 10^{21.0} \times [\text{Br}^-]^4) \approx [\text{Hg}^{2+}] \times 10^{21.0}$$

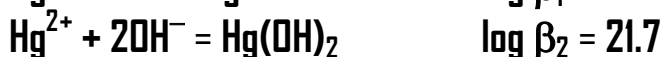
Da ciò segue che la specie predominante è HgBr_4^{2-} e di conseguenza segue che:

$$[\text{Hg}^{2+}] = [\text{Hg}(\text{II})] / 10^{21} = 10^{-25} \text{ M}$$

Esempio

Calcolare la concentrazione di tutte le specie in una soluzione di $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ di concentrazione 10^{-4} M a pH = 3.

Considerare i seguenti equilibri:



$$[\text{Hg}(\text{II})] = [\text{Hg}^{2+}] \times (1 + 10^{10.3} \times [\text{OH}^-] + 10^{21.7} \times [\text{OH}^-]^2) = 10^{-4} \text{ M}$$

A pH = 3, $[\text{OH}^-] = 10^{-11}$ M, quindi si ha:

$$[\text{Hg}^{2+}] = 5.88 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Dai valori delle costanti di equilibrio si ricava:

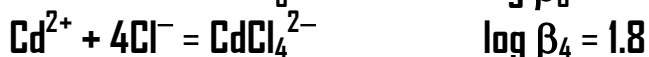
$$[\text{HgOH}^+] = 1.17 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{Hg}(\text{OH})_2] = 2.95 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Esempio

Calcolare le concentrazioni di tutte le specie presenti all'equilibrio in una soluzione di $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 0.01 M e HCl 1 M.

Considerare i seguenti equilibri:



I bilanci di massa relativi al metallo e al legante sono:

$$C_M = 0.01 \text{ M} = [\text{Cd}^{2+}] + [\text{CdCl}^+] + [\text{CdCl}_2] + [\text{CdCl}_3^-] + [\text{CdCl}_4^{2-}]$$

$$C_L = 1.0 \text{ M} = [\text{Cl}^-] + [\text{CdCl}^+] + 2[\text{CdCl}_2] + 3[\text{CdCl}_3^-] + 4[\text{CdCl}_4^{2-}]$$

Sostituendo le espressioni delle costanti di equilibrio nel bilancio di massa del metallo si ha:

$$C_M = 0.01 \text{ M} = [\text{Cd}^{2+}] \times (1 + \beta_1[\text{Cl}^-] + \beta_2[\text{Cl}^-]^2 + \beta_3[\text{Cl}^-]^3 + \beta_4[\text{Cl}^-]^4)$$

In prima approssimazione si può assumere:

$$[\text{Cl}^-] = 1.0 \text{ M}$$

Sostituendo il valore nell'equazione precedente si ha:

$$[\text{Cd}^{2+}] = 2.26 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{CdCl}^+] = 4.51 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{CdCl}_2] = 3.58 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{CdCl}_3^-] = 4.51 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{CdCl}_4^{2-}] = 1.43 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Tra tutte le specie complesse prevale CdCl_3^- .

Per controllare la correttezza delle approssimazioni si può calcolare la concentrazione libera dello ione cloruro.

$[\text{Cl}^-] = C_L - [\text{CdCl}^+] - 2[\text{CdCl}_2] - 3[\text{CdCl}_3^-] - 4[\text{CdCl}_4^{2-}] = 0.969 \text{ M}$, in buon accordo (-3.1%), con il valore analitico di partenza (1 M). Si conclude, quindi, che l'approssimazione iniziale è più che accettabile.

4.5. Titolazioni complessometriche con leganti monodentati

Le reazioni di formazione di complessi stabili possono essere utilizzate per la determinazione di cationi metallici in miscele incognite. Le titolazioni di complessazione consistono nella determinazione della concentrazione di un metallo, aggiungendo volumi crescenti di una soluzione di legante di concentrazione nota.

I leganti utilizzati possono essere:

- ✓ monodentati;
- ✓ polidentati (chelanti).

In generale le costanti di formazione dei chelati sono maggiori di quelle dei complessi analoghi a coordinazione semplice. Consideriamo, a titolo di esempio, un legante monodentato, L, ed un legante tetradentato, Y, che reagiscono con uno stesso ione metallo aventi uguale costante di stabilità, 10^{12} .

Si ha:



Se all'equilibrio $[ML_4] = [MY] = 0.01 M$, e le quantità del metallo e del legante aggiunte, in entrambe le reazioni di complessazione, sono nel rapporto stechiometrico, la concentrazione del metallo libero nei due casi risulta:

$$\text{Sistema M-L: } [M] = (0.01 M / (4^4 \times 10^{12} M^{-4}))^{1/5} = 5.23 \times 10^{-4} M$$

$$\text{Sistema M-Y: } [M] = (0.01 M / 10^{12} M^{-1})^{1/2} = 1.0 \times 10^{-7} M$$

Quindi in corrispondenza del punto equivalente si avrà per il sistema M-L tetradentato una variazione di concentrazione del metallo libero maggiore di quella del sistema M-L monodentato.

Scelta dei leganti da impiegare

Legante Cl^-

Metallo	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$	$\log K_4$
Cd(II)	2.0	0.7	-0.59	—
Fe(III)	1.48	0.65	-1.0	—
Hg(II)	6.74	6.48	0.25	1.05

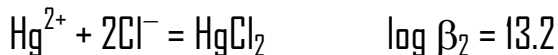
Legante CN^-

Metallo	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$	$\log K_4$
Ag(I)	—	19.9	0.7	-1.13
Ni(II)	—	—	—	22.0
Hg(II)	18.0	16.7	3.83	2.98

La formazione di un complesso deve prevalere sugli altri.

Titolazioni con Hg(II) (Mercurimetria)

Titolazione in ambiente acido di Cl^- e Br^- :



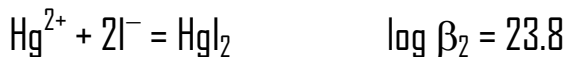
Indicatore: difenilcarbazono (In): $\log K(\text{Hg}-\text{In}) = 10$

Determinazione di SCN^- :



Indicatore: Fe^{3+} : $\log K(\text{Fe}-\text{SCN}^-) = 2.0$

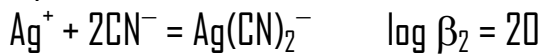
Titolazione in ambiente acido di I^- :



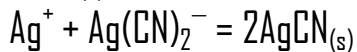
Indicatore: Precipitazione di $\text{HgI}_{2(s)}$ (rosso): punto finale difficile da individuare

Titolazione di Liebig

Si impiega una reazione di complessazione per titolare lo ione CN^- (di concentrazione C al punto equivalente pari a 0.1 M), con lo ione Ag^+ (di concentrazione $C_T = 0.1$ M, al punto equivalente).



Al punto equivalente si osserva un intorbidamento della soluzione a causa della formazione di $\text{AgCN}_{(s)}$ in accordo alla reazione:



$$K_{s(\text{AgCN})} = [\text{Ag}^+] \times [\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = 2.3 \times 10^{-12} \text{ M}^2$$

Poiché la titolazione si esegue a $\text{pH} = 8-9$, si ha che:

$$C = [\text{CN}^-] + [\text{HCN}] \approx [\text{CN}^-]$$

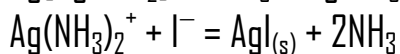
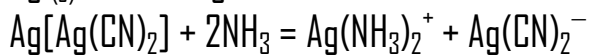
$$C_T \approx [\text{Ag}(\text{CN})_2^-]$$

Al punto di equivalenza:

$$2[\text{Ag}^+] = [\text{CN}^-]$$

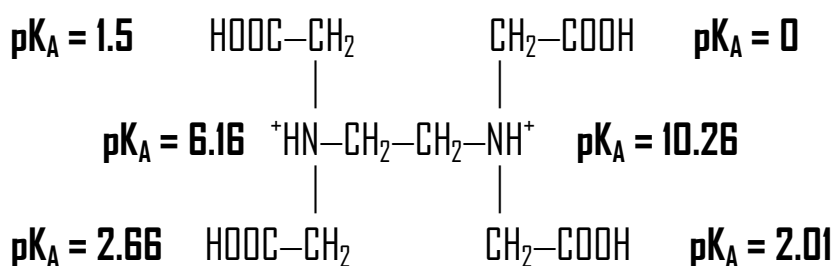
Modifica di Deniges

Per evidenziare meglio il punto finale, si aggiunge NH_3 e I^- , così da indurre la precipitazione di $\text{AgI}_{(s)}$ di colore giallo.



4.6. Titolazioni complessometriche con EDTA

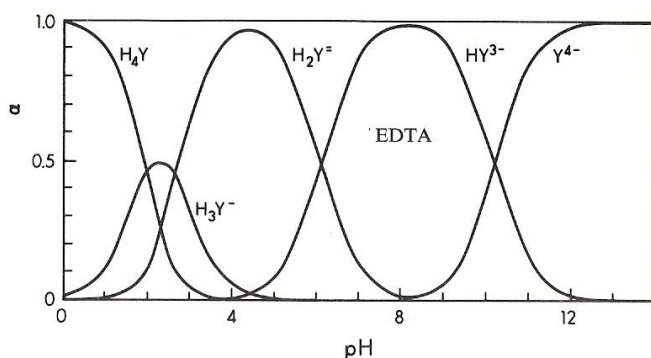
Il legante polidentato (chelante) più utilizzato è l'EDTA. È un acido esaprotico (nella forma completamente protonata, carica, H_6Y^{2+}):



Considerando l'acido neutro H_4Y , le quattro costanti acide sono:

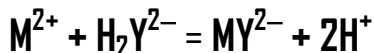
$pK_{A1} = 2.01$; $pK_{A2} = 2.66$; $pK_{A3} = 6.16$; $pK_{A4} = 10.26$

Reagente di partenza per preparazione di soluzioni: $Na_2H_2Y \times 2H_2O_{(s)}$. Nella zona di pH compresa tra 5 e 6 predomina la forma H_2Y^{2-} .



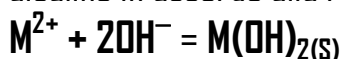
Costante condizionale

Si consideri la reazione di un metallo M^{2+} con il legante EDTA, indicato con H_2Y^{2-}



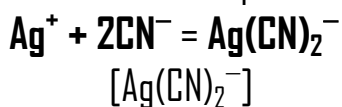
Dalla reazione si osserva che l'aumento della concentrazione di H^+ determina una diminuzione della quantità del complesso MY^{2-} . Quindi è conveniente fissare il pH della soluzione con l'impiego di sistemi tampone.

Le titolazioni con EDTA si devono, in particolare, eseguire a pH costante anche perchè potrebbe verificarsi la precipitazione del metallo soprattutto nel caso in cui il pH sia sufficientemente alcalino in accordo alla reazione:



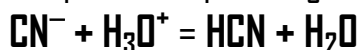
Influenza del pH sugli equilibri di complessazione

Considerando l'equilibrio di complessazione:



$$\beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Ag}^+] \times [\text{CN}^-]^2}$$

La specie CN^- può reagire, inoltre, anche con H_3O^+ per dare:



Si definisce la frazione totale $[\text{CN}^-]'$ la somma $[\text{CN}^-] + [\text{HCN}] = C_T - 2[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]$ che rappresenta la concentrazione totale di CN^- non legata al metallo.

In particolare si ha:

$$[\text{CN}^-] = \alpha_1 \times [\text{CN}^-]'$$

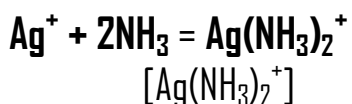
Sostituendo nell'espressione di β_2 si ha:

$$\beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Ag}^+] \times (\alpha_1 \times [\text{CN}^-]')^2}$$

$$\beta_2 \times \alpha_1^2 = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Ag}^+] \times ([\text{CN}^-]')^2}$$

Influenza di altri leganti sulla complessazione di un metallo

In presenza di altri leganti in soluzione, come NH_3 , il catione metallico si può complessare anche con l'ammoniaca secondo la reazione:



$$\beta_{12} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+] \times [\text{NH}_3]^2}$$

Indicando con:

$[Ag^+]'$ = $C_M - [Ag(CN)_2^-]$ la concentrazione totale del metallo non legato al CN^- , la frazione di metallo libero è data:

$$\alpha_{M0} = \frac{[Ag^+]}{C_M - [Ag(CN)_2^-]} = \frac{[Ag^+]}{[Ag^+]'}$$

Quindi la frazione di metallo libero è:

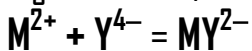
$$[Ag^+] = \alpha_{M0} \times [Ag^+]'$$

Sostituendo nell'espressione di β_2 si ha:

$$\beta_2 = \frac{[Ag(CN)_2^-]}{[Ag^+] \times (\alpha_1 \times [CN^-])^2} = \frac{[Ag(CN)_2^-]}{(\alpha_{M0} \times [Ag^+]') \times (\alpha_1 \times [CN^-]')^2}$$

$$\beta_2 \times \alpha_{M0} \times \alpha_1^2 = \frac{[Ag(CN)_2^-]}{[Ag^+]' \times ([CN^-]')^2}$$

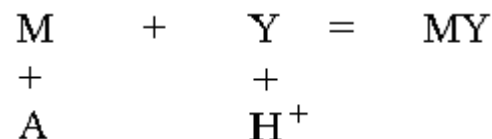
Considerando la reazione tra un generico ione metallico bivalente M^{2+} (es. Ca, Cu o Mg) ed il legante EDTA (come ione Y^{4-}) si può scrivere:



La costante termodinamica di stabilità del complesso MY indicata come K_{MY} è:

$$K_{MY} = \frac{[MY^{2-}]}{[M^{2+}] \times [Y^{4-}]}$$

La concentrazione di ioni H_3O^+ influisce sulla formazione del complesso MY, perché compete con il catione metallico nel legame con il legante in accordo allo schema:



Indicando con C_T la concentrazione molare totale di EDTA, quella non complessata con M^{2+} risulta:

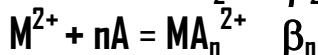
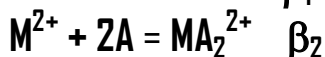
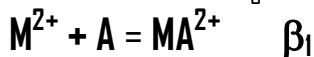
$$[Y^{4-}]' = C_T - [MY] = [H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}]$$

Sapendo che:

$$[Y^{4-}] = \alpha_4 \times [Y^{4-}]'$$

Poiché occorre mantenere il pH entro valori stabiliti, si utilizzano dei tamponi che impediscono la prematura precipitazione come idrossido per il metallo.

Tuttavia i tamponi di solito utilizzati contengono agenti leganti, A, nei confronti degli ioni metallici come NH_3 , CH_3COO^- , ecc... che danno origine ai seguenti equilibri:



Indicando con $[\text{M}^{2+}]'$ la concentrazione di metallo non complessata a Y^{4-} , si ha:

$$[\text{M}^{2+}]' = C_M - [\text{MY}^{2-}]$$

$$[\text{M}^{2+}]' = [\text{M}^{2+}] \times (1 + \beta_1 \times [\text{A}] + \beta_2 \times [\text{A}]^2 + \dots)$$

$$[\text{M}^{2+}] = \alpha_{\text{M0}} \times [\text{M}^{2+}]'$$

Dall'espressione della costante termodinamica K_{MY} , si ha:

$$K_{\text{MY}} = \frac{[\text{MY}^{2-}]}{[\text{M}^{2+}] \times [\text{Y}^{4-}]} = \frac{[\text{MY}^{2-}]}{(\alpha_{\text{M0}} \times [\text{M}^{2+}]') \times (\alpha_4 \times [\text{Y}^{4-}]')}$$

$$K_{\text{MY}} \times \alpha_{\text{M0}} \times \alpha_4 = \frac{[\text{MY}^{2-}]}{[\text{M}^{2+}]' \times [\text{Y}^{4-}]'}$$

Omettendo le cariche, si definisce costante condizionale la grandezza K'_{MY} di equazione:

$$K'_{\text{MY}} = \frac{[\text{MY}^{2-}]}{[\text{M}]' \times [\text{Y}]'}$$

dove

$$K'_{\text{MY}} = K_{\text{MY}} \times \alpha_{\text{M0}} \times \alpha_4$$

Si chiama costante condizionale perché è costante quando il pH e la concentrazione del tampone sono costanti.

Quando i complessi tra il metallo ed i leganti, che costituiscono il tampone, sono più deboli del complesso MY^{2-} (come per Mg(II) , Ca(II) , in presenza di un tampone $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$), si può assumere che $\alpha_{\text{M0}} \approx 1$, altrimenti occorre considerare il calcolo della frazione α_{M0} , conoscendo la concentrazione libera del legante (come nella titolazione di Cu(II) , Cd(II) , Zn(II) , in presenza di un tampone $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$).

In particolare si ha:

$$\alpha_{\text{M0}} = 1 / (1 + \beta_1 \times [\text{A}] + \beta_2 \times [\text{A}]^2 + \dots)$$

Inoltre, in soluzione alcalina dove, in genere si esegue la maggior parte delle titolazioni complessometriche, le specie chimiche Y^{4-} e HY^{3-} sono le uniche che predominano.

Quindi si ha:

$$\alpha_4 = \frac{[Y^{4-}] + [HY^{3-}]}{[Y^{4-}] + [HY^{3-}]} = \frac{[Y^{4-}]}{[Y^{4-}] + [HY^{3-}]}$$

$$\alpha_4 = \frac{1}{1 + [H_3O^+]/K_{A4}}$$

$$K'_{MY} = \frac{K_{MY}}{1 + [H_3O^+]/K_{A4}}$$

con $K_{A4} = 10^{-10.26} \text{ M}$

Dall'equazione precedente si osserva che:

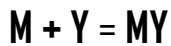
- aumentando il pH, la costante condizionale aumenta;
- è sempre vero che $K'_{MY} \leq K_{MY}$.

Il legante EDTA non è selettivo, ma reagisce con quasi tutti i metalli. Regolando, tuttavia, il pH della soluzione si riesce a **favorire una selettività verso un catione specifico**.

4.7. Curva di titolazione complessometrica

Le titolazioni complessometriche consentono la determinazione della concentrazione di un metallo, M, contenuto in una soluzione di volume V_0 e concentrazione iniziale C_0 , mediante aggiunta di volumi crescenti, V_T , di una soluzione di legante Y (EDTA) di concentrazione iniziale C_{0T} (in genere 0.05 M).

Per un generico punto della titolazione, omettendo per semplicità le cariche si ha:



$$K'_{MY} = [MY] \times ([M]' \times [Y]')^{-1}$$

$$C_M = C_0 \times V_0 / V_{TOT} = [M]' + [MY]$$

$$C_Y = C_{0T} \times V_T / V_{TOT} = [Y]' + [MY]$$

In analogia alle titolazioni acido-base, si sceglie come variabile dipendente la grandezza:

$$pM' = -\log [M]'$$

Si consideri la titolazione di un metallo avente $pK'_{MY} = -20$.

Partendo da $V_0 = 100 \text{ cm}^3$, $C_0 = 0.1 \text{ M}$ e $C_{0T} = 0.1 \text{ M}$, si costruisce la curva di titolazione riportando il pM' in funzione della frazione titolata $f = C_Y / C_M = C_{0T} \times V_T / C_0 \times V_0$.

$$C_M - C_Y = [M]' - [Y]' = (C_0 \times V_0 - C_{0T} \times V_T) / V_{TOT} \quad (V_{TOT} = V_0 + V_T)$$

Introducendo la frazione titolata si ha:

$$f = C_T / C = C_{0T} \times V_T / C_0 \times V_0$$

Quindi si può scrivere:

$$[M]' - [Y]' = (1-f) \times C_0 \times V_0 / V_{TOT}$$

Punto inizio titolazione:

$$[M]' = C_0 = 0.1 \text{ M} \quad pM' = 1$$

Prima del p.e.:

$$[M]' \gg [Y]'$$

$$[M]' = (1-f) \times C_0 \times V_0 / V_{TOT}$$

$$pM = -\log(1-f) - \log(C_0 \times V_0 / V_{TOT})$$

$$\begin{array}{lll} \text{Es.: aggiunta di } V_T = 5 \text{ cm}^3 & f = 0.05 & pM = 1.04 \\ \text{aggiunta di } V_T = 10 \text{ cm}^3 & f = 0.1 & pM = 1.09 \end{array}$$

Al p.e.:

$$C_M = C_Y \quad f = 1 \quad [M]' = [Y]' = (C_M / K'_{MY})^{1/2} = (0.05 \text{ M} / 10^{20} \text{ M}^{-1})^{1/2} = 2.24 \times 10^{-11} \text{ M} \quad pM' = 10.65$$

Dopo il p.e.:

$$[Y]' \gg [M]'$$

$$[Y]' = (f-1) \times C_0 \times V_0 / V_{TOT}$$

$$K'_{MY} = C_M \times ([M]' \times [Y]')^{-1}$$

$$[M]' = C_M / (K'_{MY} \times [Y]')$$

Poiché:

$$C_M = C_0 \times V_0 / V_{TOT}$$

$$pM' = -pK'_{MY} + \log(f-1)$$

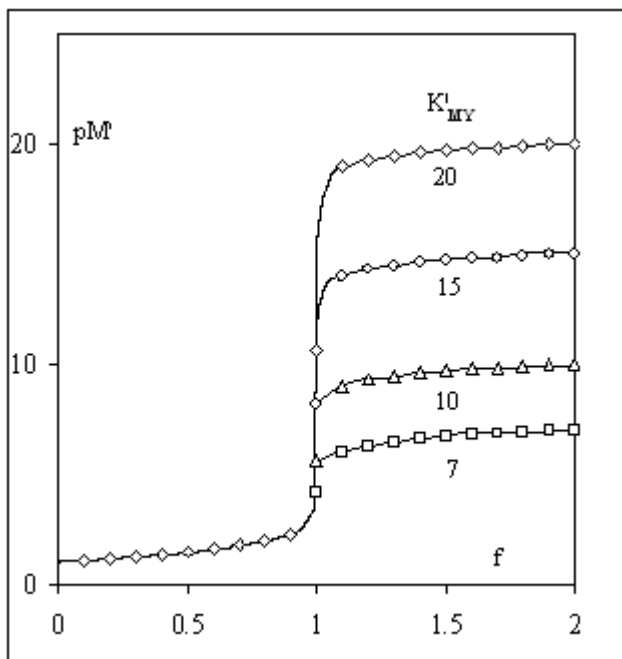
Es.: aggiunta di $V_T = 100.5 \text{ cm}^3$ $f = 1.005$ $pM' = 16.7$

Nel caso si analizzasse un metallo con $pK'_{MY} = 7$, si ha:

– aggiunta $V_T = 97.0 \text{ cm}^3$ $f = 0.97$ $pM' = 2.82$

– aggiunta $V_T = 100 \text{ cm}^3$ (p.e.) $f = 1.00$ $pM' = 4.15$

– aggiunta $V_T = 103.0 \text{ cm}^3$ $f = 1.03$ $pM' = 5.47$



Dalla definizione di costante condizionale

$$K'_{MY} = K_{MY} \times \alpha_{MO} \times \alpha_4$$

si può dedurre l'influenza di α_{MO} e di α_4 sulla forma della curva di titolazione.

In particolare si osserva una diminuzione della variazione di pM' intorno al punto di equivalenza quando:

- diminuisce il pH a cui si effettua la titolazione ($\alpha_4 < 1$);
- aumenta la concentrazione del tampone impiegato nella titolazione ($\alpha_{MO} < 1$).

4.8. Individuazione del punto finale: Indicatori metallocromici

Gli indicatori utilizzati nelle titolazioni complessometriche si chiamano metallocromici. Sono in genere acidi organici che assumono una differente colorazione quando sono complessati ai cationi metallici oppure presenti nella forma libera. Si utilizzano, in genere, in concentrazione di circa 10^{-5} M.

Anche per il complesso Metallo–Indicatore (M–In) occorre considerare la relativa costante condizionale:



Caratteristiche dell'indicatore:

- K'_{MIn} elevata;
- $K'_{MIn} < K'_{MY}$ (al p.e.Y deve spostare In dal metallo)
- velocità di dissociazione di MIn elevata.

Analogie con gli indicatori acido–base:

$$\mathbf{pM' = -\log [M] = \log K'_{MIn} - \log([MIn]/[In])}$$

$$\mathbf{pM' = \log K'_{MIn} \pm 1}$$

Il punto di equivalenza deve corrispondere al punto di massimo cambiamento di colore, cioè:

$$\mathbf{pM' = \log K'_{MIn}}$$

Per un indicatore metallocromico, H_3I , si ha:

$$K'_{MIn} = K_M \times \alpha_3 \quad \text{dove} \quad \alpha_3 = 1 / (1 + ([H_3O^+]/K_{A3}^{In} + \dots))$$

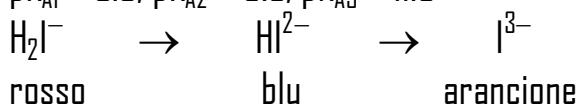
Il valore del pH della titolazione influisce anche il punto di viraggio.

Alcuni indicatori metallocromici

NeroEriocromoT (NET)

E' un acido triprotico (H_3I):

$pK_{A1} = 3.9$; $pK_{A2} = 6.3$; $pK_{A3} = 11.6$



I complessi Metallo–NET sono rossi.

pH di impiego: 7–11

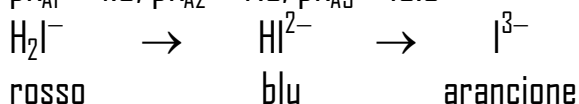
Variazione di colore: Rosso (M–NET) Blu (HI^{2-}) (pH = 9–10)

Impieghi: titolazione del Mg(II)

Acido Calconcarbonico (Calcon)

E' un acido triprotico (H_3I):

$pK_{A1} = 4.0$; $pK_{A2} = 7.3$; $pK_{A3} = 13.5$



I complessi Metallo–Calcon sono rossi.

pH di impiego: 7–13

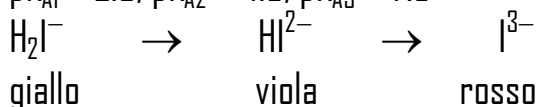
Variazione di colore: Rosso (M–Calcon) Blu (HI^{2-}) (pH = 11–13)

Impieghi: titolazione del Ca(II) a pH 12

Violetto di Pirocatechina

E' un acido triprotico (H_3I):

$pK_{A1} = 2.0$; $pK_{A2} = 4.0$; $pK_{A3} = 7.5$



I complessi Metallo–Indicatore sono blu.

pH di impiego: 2–6

Variazione di colore: Blu (M–Indicatore) Giallo (H_2I^-)

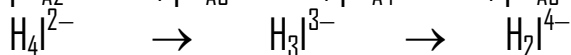
Impieghi: titolazione del Bi(III)

Arancio di Xilenolo

E' un acido esaprotico (H_6I).

Le forme H_6I , H_5I^- , H_4I^{2-} e H_3I^{3-} sono gialle, mentre le specie H_2I^{4-} , HI^{5-} e I^{6-} sono viola.

$pK_{A2} = 2.32$; $pK_{A3} = 2.85$, $pK_{A4} = 6.70$; $pK_{A5} = 10.5$; $pK_{A6} = 12.2$



giallo giallo viola

I complessi Metallo–Indicatore sono rossi.

pH di impiego: 5–6 (tampone acetato)

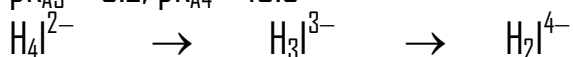
Variazione di colore: Rosso (M–Indicatore) Giallo (H_2I^{4-})

Impieghi: titolazione del Zn(II), Pb(II), Hg(II) a pH < 5.4

Muresside

E' il sale di ammonio dell'acido purpurico. E' un acido tetraprotico, anche se solo due protoni sono ceduti:

$pK_{A3} = 9.2$; $pK_{A4} = 10.5$



rosso–viola violetto blu–viola

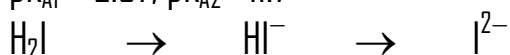
Il colore dei complessi metallici è rosso ed il viraggio è rosso → violetto.

Impieghi: titolazione di Ca(II), Ni(II) e Co(II)

Acido 5–Solfosalicilico

E' un acido diprotico (H_2I):

$pK_{A1} = 2.67$; $pK_{A2} = 11.7$



rosso giallo rosso

I complessi Metallo–Indicatore sono viola.

pH di impiego: 3–4 (tampone acetico)

Variazione di colore: Viola (M–Indicatore) Giallo (HI^-)

Impieghi: titolazione del Fe(III) a pH = 4

Valori di $\log K_M$ per alcuni sistemi Metallo–Indicatore

Metallo	NET	Calcon	Muresside	Acido 5–Solfosalicilico
Ca(II)	5.4	5.6	5.0	–
Mg(II)	7.0	7.6	–	4.4
Zn(II)	13.5	12.5	–	–
Ni(II)	–	–	11.3	9.4
Cu(II)	–	–	17.9	16.5
Fe(III)	–	–	–	14.4
Pb(II)	–	–	–	13.3

4.9. Errore di titolazione in complessometria

Si consideri la titolazione di un catione metallico, M (omettendo le cariche), C_M (concentrazione molare) (K_{MY}), con EDTA, Y (omettendo le cariche), C_T M ad un pH fissato (soluzione tampone).

Al punto equivalente:

$$C_T = C \quad (\text{dove le concentrazioni si riferiscono al punto finale della titolazione})$$

Dai bilanci di massa si ottiene al punto equivalente:

$$[Y]' = [M]'$$

Da cui si ottiene:

$$[M]' = [Y]' = (C_M/K'_{MY})^{1/2}$$

$$pM = 1/2 \times (\log K'_{MY} - \log C_M)$$

L'errore di titolazione al p.f.:

$$\phi = C_T - C$$

$$\phi_R = \phi / C$$

Andando a sostituire si ha:

$$\phi = [Y]' - [M]' \quad (\text{al punto finale (p.f.)})$$

$[M]'$ al punto finale (p.f.) è determinata in base all'indicatore metallocromico scelto. In analogia agli indicatori acido-base si ha:

$$pM'_{p.f.} = \log K'_{Min} + 1 \quad (\text{condizione limite che corrisponde al massimo errore positivo})$$

Poiché i complessi M-Y sono caratterizzati da un'alta costante di formazione (alta costante condizionale) si può assumere, con buona approssimazione: $[MY] \approx C_M$, quindi si ha:

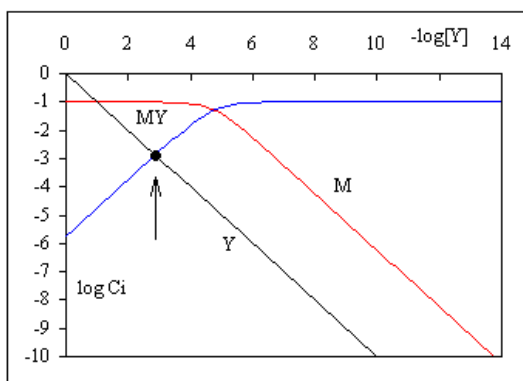
$$[Y]'_{p.f.} = C_M \times (K'_{MY} \times [M]'_{p.f.})^{-1}$$

$$\phi_R = ([Y]' - [M]') / C_M$$

Sostituendo si ottiene:

$$\phi_R = (C_M / (K'_{MY} \times [M]') - [M]') / C_M$$

Come si osserva l'errore di titolazione diminuisce con K'_{MY}



4.10. Condizione di titolabilità

In accordo all'espressione dell'errore di titolazione:

$$\varphi_R = (C_M / (K'_{MY} \times [M]') - [M]') / C_M$$

per avere un errore relativo percentuale minore o uguale a 0.1%, si ha:

$$\varphi_R = (C_M / (K'_{MY} \times [M]') - [M]') / C_M \leq \pm 0.001$$

Ammettendo l'uso di un indicatore metallocromico tale che:

$$pM'_{p.f.} = \log K'_{MIn} + 1$$

segue che:

$$[M]'_{p.f.} = 0.1 \times [M]'_{p.e.}$$

Al punto equivalente (p.e.) si ha:

$$[M]'_{p.e.} = [Y]'_{p.e.} = (C_M / K'_{MY})^{1/2}$$

Sostituendo si ottiene:

$$[M]'_{p.f.} = 0.1 \times [M]'_{p.e.} = [M]'_{p.f.} = 0.1 \times (C_M / K'_{MY})^{1/2}$$

Sostituendo nell'espressione dell'errore e semplificando si ha:

$$\varphi_R = 10 \times (C_M \times K'_{MY})^{-1/2} - 0.1 \times (C_M \times K'_{MY})^{-1/2} = 9.9 \times (C_M \times K'_{MY})^{-1/2} \leq \pm 0.001$$

Elevando ambo i membri al quadrato e semplificando si ha come condizione di titolabilità:

$$K'_{MY} \times C_M \geq 1 \times 10^8$$

Valori di K_{MY} per sistemi Metallo-EDTA

Metallo	log K_{MY}	Metallo	log K_{MY}
Ag(I)	7.3	Fe(III)	25.1
Al(III)	16.1	Hg(II)	21.7
Ba(II)	7.9	K(I)	0.8
Bi(III)	27.8	Mg(II)	8.7
Al(III)	16.1	Mn(II)	13.8
Ca(II)	10.7	Na(I)	1.7
Cd(II)	16.5	Ni(II)	18.6
Co(II)	16.3	Pb(II)	18.0
Cr(III)	23.4	Sn(II)	18.3
Cu(II)	18.8	Zn(II)	16.5

4.11. Scelta delle condizioni di titolazione di cationi metallici

Scelta del pH di titolazione

Costante termodinamica di stabilità di MY

$$K_{MY} = \frac{[MY]}{[M] \times [Y]}$$

Costante condizionale di stabilità di MY

$$K'_{MY} = K_{MY} \times \alpha_{MO} \times \alpha_4$$

Conviene eseguire la titolazione ad un pH elevato, in modo tale che $K'_{MY} \rightarrow K_{MY}$.

Occorre però valutare la possibile precipitazione di fasi solide, che sottraggono metallo al legante.

Esiste, quindi, un limite massimo di pH per eseguire la titolazione.

La scelta del pH di titolazione può anche essere condizionata dalla formazione di complessi misti di MY.

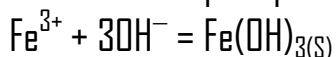
Valori di K_{MY} e $pK_s (M(OH)_{n(S)})$ relativi ad alcuni metalli

Metallo	$\log K_{MY}$	$pK_s (M(OH)_{n(S)})$
Ag(I)	7.3	7.7
Mg(II)	8.7	9.2
Ca(II)	10.7	5.4
Mn(II)	13.8	12.8
Al(III)	16.1	31
Zn(II)	16.5	16
Cu(II)	18.8	20
Fe(III)	25.1	37
Pb(II)	18.0	15.4

Esempio

Valutare il pH di precipitazione dell'idrossido di Fe(III) partendo da una soluzione 0.01 M.

La reazione di precipitazione da considerare è:



Il prodotto di solubilità è:

$$K_s = [\text{Fe}^{3+}] \times [\text{OH}^-]^3 = 10^{-37} \text{ M}^4$$

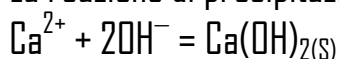
Dall'equazione precedente è possibile calcolare il pH a cui avviene la precipitazione

$$[\text{OH}^-] = (K_s / [\text{Fe}^{3+}])^{1/3} = (10^{-37} \text{ M}^4 / 0.01 \text{ M})^{1/3} = 10^{-11.67} \text{ M} \text{ da cui } \text{pH} = 2.33$$

Esempio

Determinare il pH di precipitazione dell'idrossido di Ca(II) partendo da una soluzione 0.01 M

La reazione di precipitazione da considerare è:



Il prodotto di solubilità è:

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2 = 10^{-5.4} \text{ M}^3$$

Dall'equazione precedente è possibile calcolare il pH a cui avviene la precipitazione

$$[\text{OH}^-] = (K_s / [\text{Ca}^{2+}])^{1/2} = (10^{-5.4} \text{ M}^3 / 0.01 \text{ M})^{1/2} = 10^{-1.7} \text{ M} \text{ da cui } \text{pH} = 12.3$$

Valori di pH di inizio precipitazione degli idrossidi ($C_M = 0.01 \text{ M}$)

Metallo	pH	Metallo	pH
Ag(I)	8.5	Cu(II)	5.0
Al(III)	4.0	Fe(III)	2.3
Ba(II)	13.9	Hg(II)	2.3
Be(II)	6.5	Mg(II)	9.5
Bi(III)	4.2	Mn(II)	8.5
Ca(II)	12.3	Ni(II)	7.0
Cd(II)	8.0	Pb(II)	7.5
Co(II)	7.5	Sn(II)	1.7
Cr(III)	5.0	Zn(II)	6.5

Esiste un limite inferiore di pH oltre il quale non è possibile titolare il metallo.

Supponendo per semplicità che $\alpha_{M0} = 1$

$$K'_{MY} = K_{MY} \times \alpha_4$$

$$\alpha_4 = 1 / (1 + [H_3O^+] / K_{A4} + [H_3O^+]^2 / (K_{A4} \times K_{A3}) + \dots)$$

$$\alpha_4 \approx (1 + ([H_3O^+] / 10^{-10.26} \text{ M}))^{-1}$$

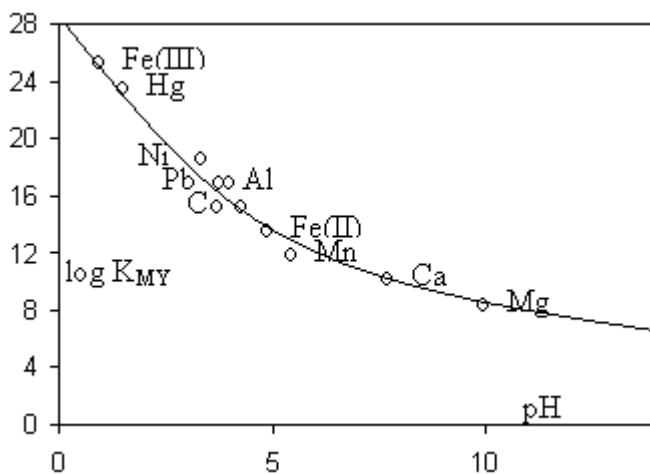
Fissando $C_M = 0.01 \text{ M}$, affinché $\varphi_R \leq 0.1\%$, deve essere:

$$K'_{MY} \times C_M \geq 1 \times 10^8$$

$$K'_{MY} = 1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}$$

$$K_{MY} / (1 + ([H_3O^+] / 10^{-10.26} \text{ M})) = 1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}$$

Con questa equazione, per ogni metallo, si valuta il valore di $[H_3O^+]$, che corrisponde al minimo valore di pH necessario per poter eseguire la titolazione con un errore al massimo di $\pm 0.1\%$. Riportando tale valore per tutti i metalli, si ottiene la **curva di Ringbom**.



Poiché la costante condizionale aumenta con il pH, è conveniente eseguire la titolazione a un valore di pH più alto possibile, compatibilmente con il limite massimo imposto dalla formazione di un precipitato come idrossido.

Scelta dell'indicatore

La formula dell'errore è:

$$\varphi_R = (C_M / (K'_{MY} \times [M]') - [M]') / C_M$$

La scelta dell'indicatore deve essere tale che mettendosi nelle condizioni sperimentali più sfavorevoli per il viraggio dell'indicatore ($pM'_{p.f.} = \log K'_{MIn} + 1$) si è il più possibile vicini alla concentrazione del metallo al punto equivalente. Per eseguire la titolazione è anzitutto importante fissare il pH a cui eseguire la titolazione (massimo valore per K'_{MY}) tuttavia senza incorrere nella formazione di precipitato. Fissato quindi il pH di titolazione la scelta dell'indicatore è tale che la sua costante condizionale soddisfi la relazione:

$$pM'_{p.f.} = \log K'_{MIn} + 1$$

Esempio

Stabilire l'indicatore più adatto nella titolazione di una soluzione di Mg(II) $C_M = 0.1$ M (al punto finale) con EDTA ($\log K_{MY} = 8.7$).

Calcoliamo anzitutto il pH di precipitazione di $Mg(OH)_{2(S)}$

$$[OH^-] = (K_s/[Mg^{2+}])^{1/2} = (10^{-9.2} M^3/0.1 M)^{1/2} = 10^{-4.1} M \text{ da cui } pH = 10.0$$

Il pH minimo di titolabilità è 9.5 quindi è conveniente l'impiego del NET (pH = 7–11).

A pH = 9.5 si ha:

$$\alpha_4 = (1 + (10^{-9.5} M/10^{-10.26} M))^{-1} = 0.148$$

$$K'_{MY} = 10^{8.7} M^{-1} \times 0.148 = 10^{7.87} M^{-1}$$

$$pM'_{p.e.} = 1/2(\log K'_{MY} - \log C_M) = 1/2(7.87 + 1) = 4.43$$

Per il NET si ha:

$$\log K_{MIn} = 7.0 \text{ (e } K_{A3} = 10^{-11.6} M)$$

A pH = 9.5 si ha:

$$\alpha_3 = 1/(1 + (10^{-9.5} M/10^{-11.6} M)) = 0.00788 \quad K'_{MIn} = K_{MIn} \times \alpha_3 = 10^7 M \times 0.00788 = 10^{4.9} M$$

Poichè entrambi i colori dell'indicatore metallocromico sono intensi: l'arresto dell'aggiunta di titolante si ha, con buona approssimazione, a:

$$pM'_{p.f.} = \log K'_{MIn} + 0.4 = 4.9 + 0.4 = 5.3$$

Quindi si ha:

$pM'_{p.f.} = 5.3$ anziché $pM' = 4.43$ riferito al punto equivalente.

Valutiamo l'errore che si commette prendendo $pM' = 5.3$ come punto finale della titolazione

$$[Mg^{2+}] = 10^{-5.3} M = 5.01 \times 10^{-6} M$$

$$[Y]' = C_M / (K'_{MY} \times [Mg^{2+}]) = 0.1 M / (10^{7.87} M^{-1} \times 10^{-5.3} M) = 2.69 \times 10^{-4} M$$

Sostituendo nell'espressione dell'errore si ha:

$$\phi_R = ([Y]' - [M]') / C_M = (2.69 \times 10^{-4} - 5.01 \times 10^{-6}) M / 0.1 M = 2.63 \times 10^{-3} = 0.26\%$$

Il risultato ottenuto è prevedibile in accordo alla condizione di titolabilità.

Infatti:

$$K'_{MY} \times C_M \geq 1 \times 10^8$$

Sostituendo si ha:

$$K'_{MY} = 10^{7.87} M^{-1} \text{ e } C_M = 0.01 M \text{ da cui segue: } K'_{MY} \times C_M = 10^{5.87}$$

Tuttavia per migliorare il risultato si potrebbe eseguire la titolazione a limite delle condizioni di pH (pH = 10) così da aumentare la costante condizionale con conseguente diminuzione dell'errore.

Esempio

Stabilire l'indicatore più adatto nella titolazione di una soluzione di Ca(II) $C_M = 0.1$ M (al punto finale) con EDTA ($\log K_{MY} = 10.7$).

Calcoliamo anzitutto il pH di precipitazione di $\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$

$$[\text{OH}^-] = (K_s / [\text{Ca}^{2+}])^{1/2} = (10^{-5.4} \text{ M}^3 / 0.1 \text{ M})^{1/2} = 10^{-2.2} \text{ M} \text{ da cui } \text{pH} = 11.8$$

Il pH minimo di titolabilità è 11.5 quindi se volessimo usare il NET ($\text{pH} = 7-11$) come indicatore, è possibile fino a $\text{pH} = 11$.

A $\text{pH} = 11$ si ha:

$$\alpha_4 = (1 + (10^{-11} \text{ M} / 10^{-10.26} \text{ M}))^{-1} = 0.846$$

$$K'_{MY} = 10^{10.7} \text{ M}^{-1} \times 0.846 = 10^{10.63} \text{ M}^{-1}$$

$$\text{pM}'_{\text{p.e.}} = 1/2(\log K'_{MY} - \log C_M) = 1/2(10.63 + 1) = 5.81$$

Per il NET si ha:

$$\log K_{MIn} = 5.4 \text{ (e } K_{A3} = 10^{-11.6} \text{ M)}$$

A $\text{pH} = 11$ si ha:

$$\alpha_3 = 1 / (1 + (10^{-11} \text{ M} / 10^{-11.6} \text{ M})) = 0.2$$

$$K'_{MIn} = K_{MIn} \times \alpha_3 = 10^{5.4} \text{ M} \times 0.2 = 10^{4.7} \text{ M}$$

Poichè entrambi i colori dell'indicatore metallocromico sono intensi: l'arresto dell'aggiunta di titolante si ha con buona approssimazione, a:

$$\text{pM}'_{\text{p.f.}} = \log K'_{MIn} + 0.4 = 4.7 + 0.4 = 5.1$$

Quindi si ha:

$$\text{pM}'_{\text{p.f.}} = 5.1 \text{ anziché } \text{pM}' = 5.81 \text{ riferito al punto equivalente.}$$

Valutiamo l'errore che si commette prendendo $\text{pM}' = 5.1$ come punto finale della titolazione

$$[\text{Ca}^{2+}] = 10^{-5.1} \text{ M} = 7.94 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[Y]' = C_M / (K'_{MY} \times [\text{Ca}^{2+}]) = 0.1 \text{ M} / (10^{10.63} \text{ M}^{-1} \times 10^{-5.1} \text{ M}) = 2.95 \times 10^{-7} \text{ M}$$

Sostituendo nell'espressione dell'errore si ha:

$$\phi_R = ([Y]' - [M]') / C_M = (2.95 \times 10^{-7} - 7.94 \times 10^{-6}) \text{ M} / 0.1 \text{ M} = -7.65 \times 10^{-5} = -0.008\%$$

Il risultato ottenuto è prevedibile in accordo alla condizione di titolabilità.

Infatti:

$$K'_{MY} \times C_M \geq 1 \times 10^8$$

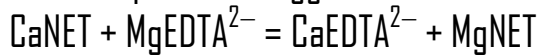
Sostituendo si ha:

$$K'_{MY} = 10^{10.63} \text{ M}^{-1} \text{ e } C_M = 0.1 \text{ M} \text{ da cui segue: } K'_{MY} \times C_M = 10^{9.63}$$

Per migliorare l'errore di titolazione sono possibili, tuttavia, due possibilità:

1) Aggiunta del complesso MgEDTA^{2-} ($\approx 10^{-3}$ M)

All'inizio, prima dell'aggiunta del titolante EDTA, avviene la reazione di spostamento:



L'indicatore NET complessa più favorevolmente (costante di complessazione più elevata) Mg^{2+} di Ca^{2+} .

Titolando con EDTA, si ha dapprima la complessazione di Ca^{2+} perché il complesso Ca-EDTA è più forte (stabile) del complesso Mg-EDTA.

Quando tutto il Ca^{2+} ha reagito con EDTA, l'eccesso di EDTA reagisce con il Mg^{2+} che allontana il NET legato a Mg^{2+} ripristinando, così, il complesso aggiunto all'inizio. Tale reazione induce il viraggio del NET.

In queste condizioni a $\text{pH} = 10$ (tampone ammoniacale) $\text{pCa}_{\text{p.e.}} = 6.3$, mentre il $\log K'_{\text{MIn}}$ per Mg-NET è 5.4 rispetto al $\log K'_{\text{MIn}}$ per Ca-NET che è 3.8.

2) Impiego dell'acido Calconcarbonico

Intervallo di viraggio: 12–13.5 (rosso–blu)

Tamponi impiegati nelle titolazioni complessometriche

Tampone pH 11–13: Soluzioni di NaOH;

Tampone pH 8–11: Soluzione ottenuta mescolando $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$ con NH_3 concentrata (28% (p/p), $d = 0.898 \text{ g/cm}^3$, 14.8 M);

In particolare per preparare un tampone a **pH = 10:**

$$[\text{NH}_4^+]/[\text{NH}_3] = 10^{-10} \text{ M}/10^{-9.24} \text{ M} = 0.174$$

Se $[\text{NH}_4^+] = 1.5 \text{ M}$ segue che $[\text{NH}_3] = 8.6 \text{ M}$

Tampone pH 6–8: Mescolare trietilammina ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$) e trietilammina cloridrato ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\text{Cl}$);

Tampone pH 4–6: Soluzione ottenuta mescolando CH_3COOH e CH_3COONa solido.

In particolare per preparare un tampone a **pH = 4.75** si mescolano uguali volumi di acido acetico 0.5 M e acetato di sodio 0.5 M;

Tampone pH 2–4: Soluzione ottenuta mescolando glicina con HCl. In particolare si ottiene un tampone a **pH = 2:** mescolando glicina 0.1 M con HCl 0.067 M;

Tampone pH = 1: Soluzione di HCl 0.1 M.

Procedure nelle titolazioni complessometriche

Una titolazione può essere condotta in diversi modi:

- *titolazione diretta*
- *titolazione indiretta*
- *titolazione di ritorno o retrotitolazione*
- *titolazione per spostamento*

Titolazione diretta

Sono quelle viste finora dove, cioè, il metallo si titola direttamente con il legante.

Esempi

Ca(II) Titolazione condotta a $\text{pH} = 12$, indicatore utilizzato Calcon.

Mg(II) Titolazione condotta a $\text{pH} = 10$, indicatore utilizzato NET.

Fe(III) Titolazione condotta a $\text{pH} = 3$, indicatore utilizzato Acido 5-Solfosalicilico.

Mn(II) Titolazione condotta a $\text{pH} = 10$, indicatore utilizzato NET.

Pb(II) Titolazione condotta a $\text{pH} = 4.6$ con tampone acetato, indicatore utilizzato Arancio di Xilenolo, oppure titolazione condotta a $\text{pH} = 10$, indicatore utilizzato NET. Per impedire la precipitazione di $\text{Pb}(\text{OH})_2$ si aggiunge lo ione tartrato come sale sodico.

Zn(II) Titolazione condotta a $\text{pH} = 7$ con tampone fosfato, indicatore utilizzato Arancio di Xilenolo, oppure titolazione condotta a $\text{pH} = 10$, indicatore utilizzato NET con tampone ammoniacale. La presenza di NH_3 impedisce la precipitazione di $\text{Zn}(\text{OH})_2$, per la formazione di complessi ammoniacali.

Co(II) Titolazione condotta a $\text{pH} = 10$ con tampone ammoniacale, indicatore utilizzato Arancio di Xilenolo. Il NET forma complessi con il metallo non dissociabili con EDTA: si può usare nella titolazione di ritorno.

Cu(II) Titolazione condotta a $\text{pH} = 5$ con tampone acetato, indicatore utilizzato NeroSolfoneF preferito al NET che forma complessi con il metallo non dissociabili con EDTA: si può usare nella titolazione di ritorno.

Hg(II) Titolazione condotta a $\text{pH} = 5$ con tampone acetato, indicatore utilizzato Arancio di Xilenolo.

Applicazione dell'analisi diretta

Determinazione del contenuto di ioni Ca^{2+} e Mg^{2+} in un campione di acqua

I° Fase: Determinazione della contenuto totale di Ca^{2+} e Mg^{2+}

Il pH di precipitazione di $\text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ è: $K_s = [\text{Mg}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2 = 10^{-9.2}$ se $[\text{Mg}^{2+}] = 0.01 \text{ M}$ si ha:
 $[\text{OH}^-] = 10^{-3.6} \text{ M}$ quindi $\text{pH} = 10.4$.

Il pH minimo di titolabilità è 10 ottenibile con un tampone ammoniacale, L'indicatore adoperato nella titolazione di una soluzione di Mg^{2+} ($C_{\text{Mg}} = 0.01 \text{ M}$ al punto finale) con EDTA ($\log K_{\text{MY}} = 8.7$) a $\text{pH} = 10$ è il NET ($\text{pH} = 7-11$).

Dati e calcoli:

Volume di acqua analizzato = $V_0, \text{ cm}^3$

Concentrazione incognita di Ca^{2+} e $\text{Mg}^{2+} = C_0, \text{ M}$

Concentrazione di EDTA = $C_{\text{DT}}, \text{ M}$

Volume di EDTA al punto equivalente = $V_{\text{T1}}, \text{ cm}^3$

La concentrazione molare totale Ca^{2+} e Mg^{2+} è:

$$C_0 = (C_{\text{DT}} \times V_{\text{T1}}) / V_0$$

II° Fase: Determinazione del contenuto di Ca^{2+}

Il magnesio è allontanato mediante precipitazione a $\text{pH} = 12$ aggiungendo una soluzione di NaOH .

Il pH di precipitazione di $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ è: $K_s = [\text{Ca}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2 = 10^{-5.4}$ se $[\text{Ca}^{2+}] = 0.01 \text{ M}$ si ha:
 $[\text{OH}^-] = 10^{-1.7} \text{ M}$ quindi $\text{pH} = 12.3$.

Se fosse impiegato il NET come indicatore a $\text{pH} = 12$ il viraggio sarebbe poco netto andando da (rosso) \rightarrow (arancione).

L'indicatore adoperato nella titolazione di una soluzione di Ca^{2+} ($C_{\text{Ca}} = 0.01 \text{ M}$ al punto finale) con EDTA ($\log K_{\text{MY}} = 10.7$) a $\text{pH} = 12$ è l'Acido Calconcarbonico ($\text{pH} = 12-13.5$ (rosso \rightarrow blu))

Dati e calcoli:

Volume di acqua analizzato = $V_0, \text{ cm}^3$

Concentrazione incognita di Ca^{2+} e $\text{Mg}^{2+} = C_0, \text{ M}$

Concentrazione di EDTA = $C_{\text{DT}}, \text{ M}$

Volume di EDTA al punto equivalente = $V_{\text{T2}}, \text{ cm}^3$

La concentrazione molare di Ca^{2+} sarà:

$$C_{\text{ca}} = (C_{\text{DT}} \times V_{\text{T2}}) / V_0$$

III° Fase: Determinazione del contenuto di Mg^{2+}

La concentrazione molare di Mg^{2+} sarà data come differenza tra quella della I° e della II° fase:

$$C_{Mg} = C_0 - C_{Ca}$$

Le concentrazioni in mg/dm^3 di Ca^{2+} e Mg^{2+} sono:

$$C_{Ca} (mg/dm^3) = C_{Ca} \times 40.08 \times 1000$$

$$C_{Mg} (mg/dm^3) = C_{Mg} \times 24.32 \times 1000$$

dove P.A. (Ca) = 40.08 g/mol e P.A. (Mg) = 24.31 g/mol

Durezza di un'acqua

Il contenuto totale di cationi indurenti (cationi che formano incrostazioni solide a base di carbonati e ossidi) contenuti in un'acqua è rappresentato da Ca, Mg, Fe, Al, Ba, ecc. Nelle acque potabili e superficiali, il contenuto predominante è rappresentato dai sali di Ca e Mg che esprime la durezza di un'acqua.

Si distingue:

- **durezza temporanea** contenuto di bicarbonati, che a seguito del riscaldamento si trasformano in carbonati che precipitano e sono, quindi, allontanati.
- **durezza permanente** contenuto di tutti gli altri sali, che permangono anche dopo riscaldamento.
- **durezza totale** rappresenta la somma della durezza permanente e temporanea.

La **durezza** si può esprimere in gradi francesi (°F), che rappresentano i grammi di $CaCO_3$ per 100 litri di acqua (1 °F = 10 mg di $CaCO_{3(S)}$ per 1 litro di acqua).

Determinata la concentrazione molare totale di Ca^{2+} e Mg^{2+} , C_0 , la durezza si calcola con la seguente espressione:

$$\text{Durezza} = (C_0 \times 100.09 \times 100) = 21.4 \text{ °F}$$

dove P.M. ($CaCO_3$) = 100.09 g/mol

Esercitazione di laboratorio: Determinazione del contenuto totale di Ca^{2+} e Mg^{2+} in un calcare

I° Fase: Determinazione della contenuto totale di Ca^{2+} e Mg^{2+}

Dati e calcoli:

Massa solido analizzata = G , g

Concentrazione di EDTA = C_{DT} , M

Volume di EDTA al punto equivalente = V_{T1} , cm^3

La concentrazione totale Ca^{2+} e Mg^{2+} in mol/g è:

$$Q_{\text{T}} = (C_{\text{DT}} \times V_{\text{T1}}) / (G \times 1000)$$

II° Fase: Determinazione della contenuto di Ca^{2+}

Dati e calcoli:

Massa solido analizzata = G , g

Concentrazione di EDTA = C_{DT} , M

Volume di EDTA al punto equivalente = V_{T2} , cm^3

La concentrazione di Ca^{2+} in mol/g è:

$$Q_{\text{Ca}} = (C_{\text{DT}} \times V_{\text{T2}}) / (G \times 1000)$$

La percentuale di Ca^{2+} sarà:

$$\%(\text{Ca}) = Q_{\text{Ca}} \times \text{P.A.}(\text{Ca}) \times 100$$

$$\text{P.A.}(\text{Ca}) = 40.08 \text{ g/mol}$$

III° Fase: Determinazione della contenuto di Mg^{2+}

La concentrazione di Mg^{2+} in mol/g è data come differenza tra quella della I° e della II° fase:

$$Q_{\text{Mg}} = Q_{\text{T}} - Q_{\text{Ca}}$$

La percentuale di Mg^{2+} sarà:

$$\%(\text{Mg}) = Q_{\text{Mg}} \times \text{P.A.}(\text{Mg}) \times 100$$

$$\text{P.A.}(\text{Mg}) = 24.31 \text{ g/mol}$$

Titolazione indiretta

Sono utilizzate per la determinazione di **anioni**. E' possibile determinare il **solfato** aggiungendo alla soluzione un eccesso noto di Ba^{2+} , in modo da precipitare il solfato come $BaSO_4$. L'eccesso di Ba^{2+} è determinato mediante titolazione con EDTA. Allo stesso modo il **fosfato** si precipita come $Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6H_2O$. Il solido si filtra, si scioglie in HCl, si porta a pH = 10 e si titola Mg^{2+} con EDTA.

Titolazione di ritorno

Nel caso in cui un metallo reagisse lentamente, oppure precipitasse senza la presenza del legante, si aggiunge un eccesso di EDTA per complessare tutto il metallo. Successivamente si determina l'EDTA, in eccesso, titolandolo con una soluzione di metallo standard ad esempio con Mg(II) oppure Zn(II).

Esempi

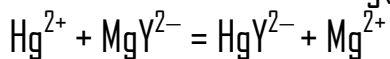
Al(III): Precipita a pH 7–8, come idrossido. Si aggiunge un eccesso di EDTA in ambiente acido, e si porta a pH 7 con tampone fosfato. Si fa bollire per favorire la complessazione. Si retrotitola con una soluzione di Zn(II) a titolo noto, indicatore impiegato NET. Si titola rapidamente, altrimenti il complesso Zn(II)–NET si decompone per formare Al(III)–NET, in modo irreversibile.

Cr(III): Reagisce lentamente con il legante e quindi occorre aggiungere un eccesso di legante. Titolazione condotta in tampone acetato e retrotitolazione con una soluzione standard di Zn(II).

Ni(II): Forma un complesso con l'indicatore che si dissocia lentamente. In tal caso occorre aggiungere un eccesso di EDTA a pH = 10, e poi l'indicatore. Successivamente si titola l'eccesso con una soluzione di metallo a titolo noto.

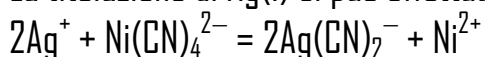
Titolazione per spostamento

Si esegue quando non esiste un indicatore adatto per il metallo. Nella titolazione del Ca(II) con il NET, si aggiunge il complesso Mg–EDTA, e si titola con EDTA. Questa titolazione si esegue nel caso della titolazione del Hg(II):



L'unica condizione che deve essere soddisfatta è che **K_{MY} del metallo deve essere maggiore della K_{MY} del magnesio.**

La titolazione di Ag(I) si può effettuare aggiungendo il complesso $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$



Il nichel che si libera si titola con una soluzione di EDTA a titolo noto.

Titolazioni di miscele di cationi: selettività del legante

Nel caso in cui in una soluzione siano presenti più di un catione da determinare, è possibile eseguire la determinazione dei singoli cationi, senza eseguire separazioni. Ciò è possibile scegliendo opportunamente le condizioni di titolazione che sono:

- scelta del pH
- impiego di agenti sequestranti

Scelta del pH

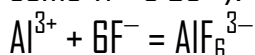
Fissando opportunamente il pH, è possibile aumentare la selettività dell' EDTA nei confronti di un certo catione che è, quindi, titolato rispetto agli altri.

Esempio

Determinazione di Fe^{3+} e Mn^{2+} in una miscela: il Fe^{3+} è titolato a $\text{pH} = 2$, dove Mn^{2+} non si complessa. Su un secondo campione, poi, si effettua la titolazione a $\text{pH} = 6$, dove si determina la somma dei due ioni metallici.

Impiego di agenti sequestranti

Gli agenti sequestranti più comuni sono rappresentati da anioni che complessano, in maniera selettiva alcuni cationi metallici (mascheramento). E' il caso di F^- che complessa Al^{3+} (così come Ti^{4+} e Be^{2+}):



In una miscela Al^{3+} e Mg^{2+} è possibile titolare solo il magnesio, dopo l'aggiunta di F^- . Un altro legante largamente utilizzato è CN^- , che complessa Cd^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ e Fe^{3+} . Non reagisce, invece, con Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} e Pb^{2+} . La trietanolammina maschera, infine, Al^{3+} , Fe^{3+} e Mn^{2+} .

Esempio

Determinazione di Cd^{2+} e Zn^{2+} in una miscela: si aggiunge un eccesso di KI (0.5 M) così da formare il complesso CdI_4^{2-} . In queste condizioni è titolato solo Zn^{2+} . Su un secondo campione, poi, si determinano entrambi gli ioni metallici.

Esempio

Determinazione di Cd^{2+} e Hg^{2+} in una miscela: si aggiunge un eccesso di NaCl (0.5 M) così da formare il complesso HgCl_4^{2-} . In queste condizioni è titolato solo Cd^{2+} . Su un secondo campione, poi, si determinano entrambi gli ioni metallici.