

TITOLAZIONI DI PRECIPITAZIONE

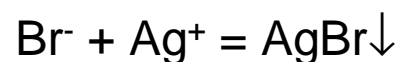
Nonostante siano caratterizzate da un'accuratezza generalmente elevata, le determinazioni gravimetriche richiedono tempi di esecuzione piuttosto lunghi. Inoltre possono non essere eseguibili nel caso in cui la solubilità eccessiva del precipitato porti a perdite inaccettabili di analita, siano presenti interferenti o insorgano fenomeni di coprecipitazione o, in generale, qualora la complessità della matrice possa pregiudicare il risultato dell'analisi.

In questi casi si può spesso ricorrere alle titolazioni di precipitazione, che essendo più veloci trovano numerose applicazioni pratiche.

Per la rivelazione del punto di arresto si può sfruttare la precipitazione di un sale colorato, o la formazione di un composto colorato solubile, oppure ancora l'adsorbimento di opportune sostanze sul precipitato in vicinanza del p.e.

Vediamo come si può tracciare la curva di titolazione mediante calcoli approssimati.

Il caso più semplice è quello delle titolazioni simmetriche di precipitazione, quelle in cui il rapporto stechiometrico di reazione è 1:1. Consideriamo la titolazione di 40 mL di una soluzione di bromuri circa 0,1 M con una soluzione di ioni argento 0,1000 M.



Le equazioni utili sono le seguenti.

Prima del p.e.:

$$[\text{Br}^-] = \frac{0,1 \cdot (40 - V)}{40 + V}$$

Al p.e.:

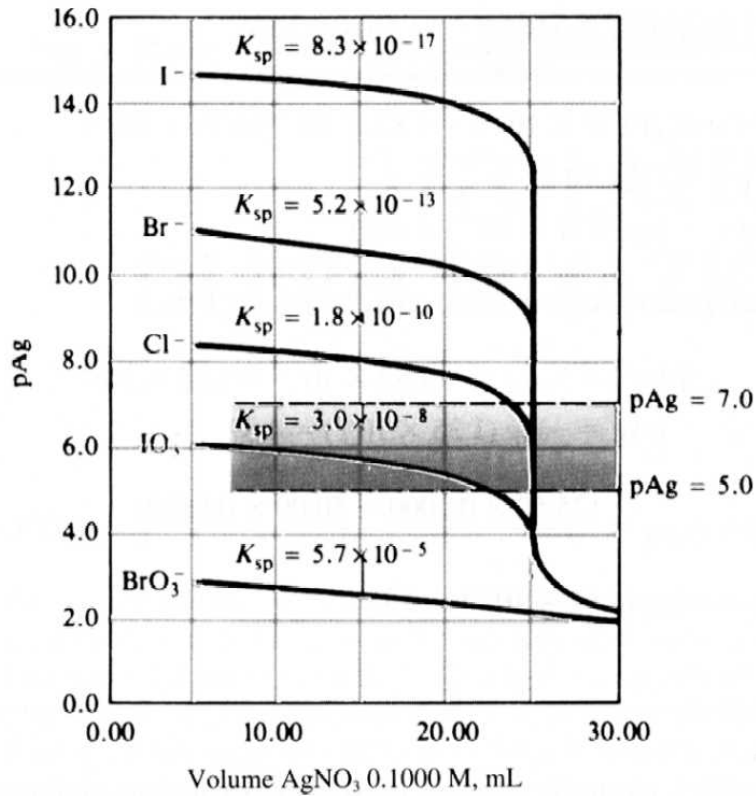
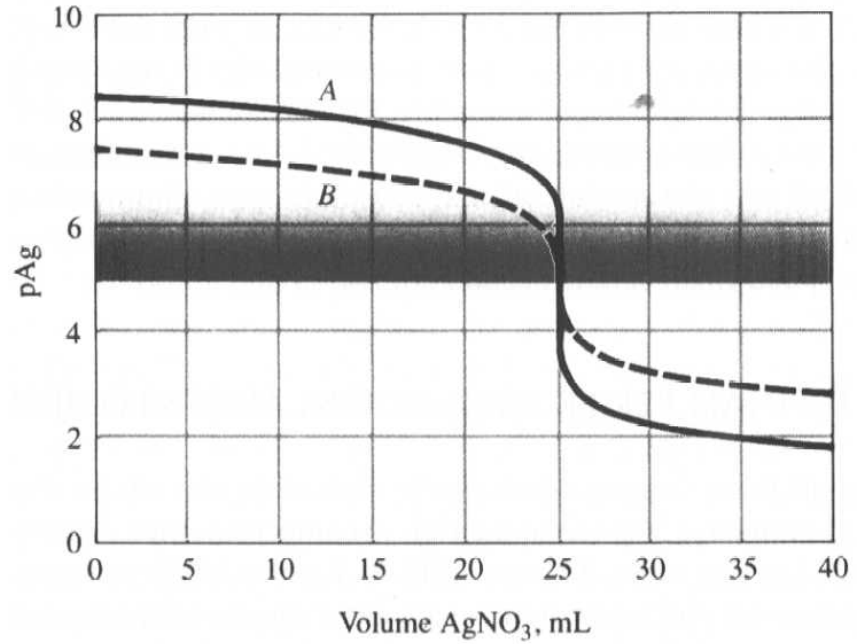
$$[\text{Br}^-] = [\text{Ag}^+] = \sqrt{K_s}$$

Dopo del p.e.:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{0,1 \cdot (V - 40)}{40 + V} \quad [\text{Br}^-] = \frac{K_s}{\frac{0,1 \cdot (V - 40)}{40 + V}}$$

La curva di titolazione si costruisce riportando il pAg, o il pBr, sull'asse delle ordinate ed il volume di titolazione su quello delle ascisse.

Effetto della variazione di concentrazione sul salto di pAg al p.e.



Effetto della completezza di reazione (del pK_s) sul salto di pAg al p.e.



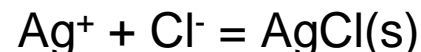
Come già riportato, un indicatore colorimetrico per titolazioni di precipitazione deve permettere di osservare una variazione molto evidente di colore della soluzione o del precipitato al punto di arresto. I casi più comuni sono quelli in cui si ha la formazione di un precipitato colorato o di una specie complessa colorata in soluzione e l'adsorbimento di un colorante organico sul precipitato (con conseguente colorazione del precipitato stesso).

Gli indicatori devono essere aggiunti in quantità opportuna e, anche nel caso delle titolazioni di precipitazione, conviene eseguire una titolazione in bianco. Questo per sottrarre il volume di titolante necessario a fare virare l'indicatore stesso dal volume totale aggiunto per raggiungere il p.a.

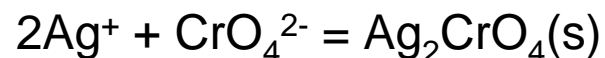
METODO DI MOHR

p. 241

La titolazione degli alogenuri con ioni argento, per esempio

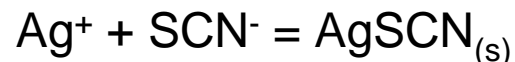


può essere effettuata usando come indicatore il cromato di potassio (metodo di Mohr): il primo eccesso di ioni argento determina la precipitazione del cromato di argento rosso-mattone (il pH deve essere circa neutro)



METODO DI VOLHARD

La titolazione degli ioni argento con tiocianato



può essere effettuata usando come indicatore il Fe^{3+} : il primo eccesso di ioni SCN^- determina l'insorgere di una colorazione rosso vino dovuta alla specie



La titolazione viene eseguita a pH acidi per evitare la precipitazione di $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

La colorazione del complesso è visibile a partire da concentrazioni dell'ordine di $6,4 \cdot 10^{-6}$ M.

Nelle normali condizioni di lavoro, questo implica l'uso di una concentrazione di Fe^{3+} in soluzione dell'ordine di 0,3 M.

La titolazione di Volhard si usa per la determinazione indiretta degli ioni alogenuro: si aggiunge un eccesso di ioni Ag^+ alla soluzione degli alogenuri e si titola l'eccesso di ioni argento. Il metodo è utile per titolare gli alogeni in presenza di ioni carbonato, ossalato e arsenato, che pure possono precipitare come sali di argento ma pH neutri.

Tabella 13-1
 Tipici metodi di precipitazione argentometrica

Sostanza da determinare	Punto finale	Note
AsO ₄ ³⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , CNO ⁻ , SCN ⁻	Volhard	Non è richiesta rimozione del sale d'argento
CO ₃ ²⁻ , CrO ₄ ²⁻ , CN ⁻ , Cl ⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , S ²⁻ , NCN ²⁻	Volhard	È richiesta rimozione del sale d'argento prima della retro-titolazione dell'Ag ⁺ in eccesso
BH ₄ ⁻	Volhard modificato	Titolazione dell'Ag ⁺ in eccesso dopo la rea- zione BH ₄ ⁻ + 8Ag ⁺ + 8OH ⁻ → 8Ag(s) + H ₂ BO ₃ + 5H ₂ O
Epossidi	Volhard	Titolazione del Cl ⁻ in eccesso dopo idro-alogenazione
K ⁺	Volhard modificato	Precipitazione di K ⁺ con un eccesso noto di B(C ₆ H ₅) ₄ ⁻ , addizione di Ag ⁺ in eccesso a formare AgB(C ₆ H ₅) ₄ (s) e retro-titolazio- ne dell'eccesso
Br ⁻ , Cl ⁻	2Ag ⁺ + CrO ₄ ²⁻ → Ag ₂ CrO ₄ (s) rosso	In soluzione neutra
Br ⁻ , Cl ⁻ , I ⁻ , SeO ₃ ²⁻	Indicatore ad adsorbimento	
V(OH) ₄ ⁺ , acidi grassi, mercaptani	Elettroanalitico	Titolazione diretta con Ag ⁺
Zn ²⁺	Volhard modificato	Precipitazione come ZnHg(SCN) ₄ , filtrazio- ne, dissoluzione in acido, addizione di Ag ⁺ in eccesso, retro-titolazione dell'Ag ⁺ in eccesso
F ⁻	Volhard modificato	Precipitazione come PbClF, filtrazione, dis- soluzione in acido, aggiunta di Ag ⁺ in eccesso, retro-titolazione dell'Ag ⁺ in eccesso

TITOLAZIONE DEI CLORURI CON AgNO_3 (METODO DI MOHR) : PROCEDURA

Reattivi: cloruro sodico, nitrato di argento, cromato di potassio;

Vetreteria: un essiccatore, una buretta da 50 mL tarata in decimi di mL, navicelle di polipropilene, una beuta da 250 mL, una spruzzetta di acqua deionizzata, un imbuto;

Soluzione 0,075 M di AgNO_3 : già pronta;

Soluzione di indicatore (già pronta): cromato di potassio;

Preparazione della soluzione standard di cloruro sodico: pesare circa esattamente 85-90 mg di NaCl anidro (P_{NaCl}) in una navicella e trasferirli quantitativamente in beuta da 250-300 mL aiutandosi con la spruzzetta dell'acqua deionizzata.

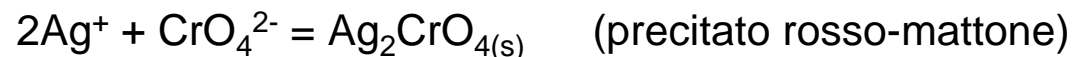
Titolazione:

1. aggiungere nella beuta contenente il cloruro sodico 10 gocce della soluzione di indicatore: la soluzione diventa gialla;
2. avvinare una buretta da 50 mL *pulita* con la soluzione di nitrato di argento; riempirla e azzerarla (attenzione alle bolle nel beccuccio);

3. titolare sotto agitazione lenta e costante: la soluzione gialla limpida diventa gialla opaca per precipitazione del cloruro di argento bianco caseoso



anche se dopo ogni aggiunta si può osservare una colorazione fugace rosso mattone dovuta alla formazione temporanea del cromato di argento



4. quando il colore rosso mattone dovuto alle tracce di cromato di argento prodotte dopo ogni aggiunta scompare piuttosto lentamente, la maggior parte del cloruro è precipitata: *per arrivare al punto equivalente aggiungere goccia a goccia altro nitrato fino ad osservare una leggera ma distinta variazione persistente di colore al giallo scuro o senape (rosso-mattone è troppo!)*.
5. leggere il volume al punto di arresto a due cifre decimali (V_{Ag} , ml) e ripetere la titolazione fino ad ottenere una deviazione standard *soddisfacente*;
6. eventualmente eseguire una titolazione in bianco (come sopra ma senza aggiungere il cloruro sodico) per sottrarre da V_{Ag} il volume necessario per il viraggio dell'indicatore.

Stesura della relazione di lavoro:

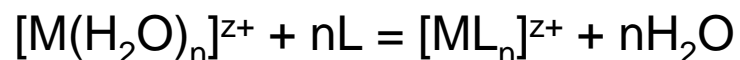
7. calcolare la concentrazione del nitrato di argento

$$M_{\text{Ag}} = 1000 \cdot P_{\text{NaCl}} / \text{MW}_{\text{NaCl}} \cdot V_{\text{Ag}}$$

8. valutare l'intervallo di fiducia e riferire il risultato al Docente.

TITOLAZIONI CON FORMAZIONE DI COMPLESSI

Nelle reazioni di complessazione, specie elettrone-donatrici, i *leganti* (basi di Lewis), formano legami covalenti dativi con uno ione positivo (acido di Lewis). Se lo ione coordinante è idratato, la reazione consiste nello spostamento del legante acqua da parte di un legante più basico (base di Lewis più forte)



Il numero massimo di legami covalenti dativi formati da un catione (n nella reazione qui sopra) viene chiamato *numero di coordinazione*.

Dato che i leganti possono essere molecole neutre (NH_3 , H_2O , ecc.) o ioni negativi (CN^- , Cl^- , SO_4^{2-} , ecc.) le specie complesse in soluzione possono essere neutre ($CuCl$, $Fe(CN)_3$, ecc.) o possedere una carica positiva ($Ag(NH_3)^{2+}$, $FeCN^{2+}$, ecc.) o negativa ($Ag(NH_3)Br_2^-$, $Fe(CN)_6^{4-}$, $Cd(OOCH)_3^-$, ecc.).

Dissoluzione di precipitati mediante complessazione

Un precipitato può essere solubilizzato mediante complessazione. Il caso più semplice è quello in cui un precipitato MX viene dissolto mediante aggiunta di un complessante L.

L'esempio classico è quello della dissoluzione del cloruro di argento in ambiente ammoniacale



La formazione delle specie complesse rende possibile la dissoluzione di ulteriori quote di precipitato.

La beuta usata per titolare i cloruri non può essere lavata per bene con acqua distillata: il cloruro di argento residuo, aderente alle sue pareti, è un sale molto insolubile.

Si può facilitarne la dissoluzione aggiungendo pochi millilitri di ammoniaca diluita: la formazione del complesso $Ag(NH_3)_2^+$ aumenta la solubilità al punto da permettere la perfetta pulizia della beuta, che può essere usata per una nuova titolazione.

Dissoluzione di precipitati mediante complessazione

Un caso che richiede un trattamento particolare è quello nel quale il legante aggiunto in eccesso è lo stesso anione del sale poco solubile.

Se la concentrazione aggiunta di ione comune, C , è molto piccola, non possono formarsi quantità significative delle specie complesse, e prevale l'effetto dello ione comune: si osserva comunque una diminuzione della solubilità.

Se invece la concentrazione aggiunta è sufficientemente grande da permettere la formazione di una frazione consistente di specie complesse, si osserva un aumento della solubilità (si ricordi il Principio di Le Chatelier), e parte del precipitato deve sciogliersi per sostituire gli ioni scomparsi.

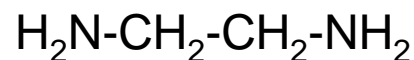
A causa della competizione tra i due effetti, ad un certo valore di C è possibile osservare un minimo di solubilità.

Titolazioni con acidi poliamminocarbossilici

I leganti finora considerati (NH_3 , Cl^- , CN^- , CH_3COO^- , ecc.), possono formare un solo legame coordinativo e vengono quindi definiti *monodentati*. Esistono leganti che avendo a disposizione più doppietti elettronici possono formare più di un legame e vengono definiti quindi *bidentati*, *tridentati*, *tetradentati*, ..., *polidentati*.

I complessi formati da leganti polidentati vengono anche chiamati *chelati* (dal vocabolo greco indicante le chele dei granchi) e sono caratterizzati da una stabilità particolarmente elevata, spiegabile sia in termini di effetti di concentrazione (quando un legante multidentato forma un primo legame con uno ione metallico i successivi doppietti utilizzabili per formare altri legami sono anch'essi *vicini* allo ione metallico) che attraverso la formazione di anelli pentatomici multipli aventi elevata stabilità.

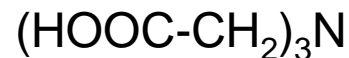
Etilendiammina (EN) ($n = 2$)



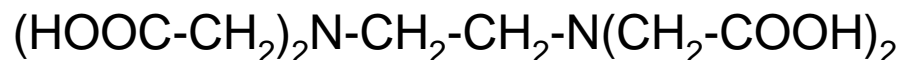
diammino-dietilammina (DEN) ($n = 3$)



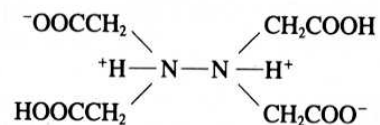
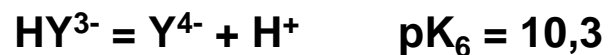
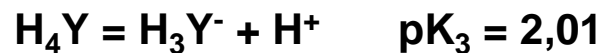
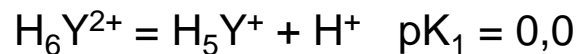
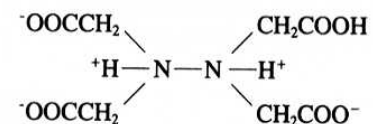
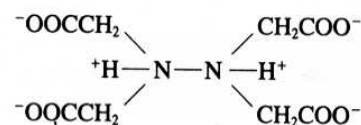
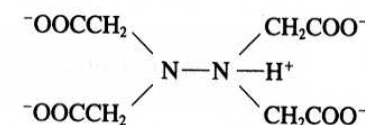
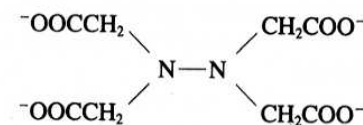
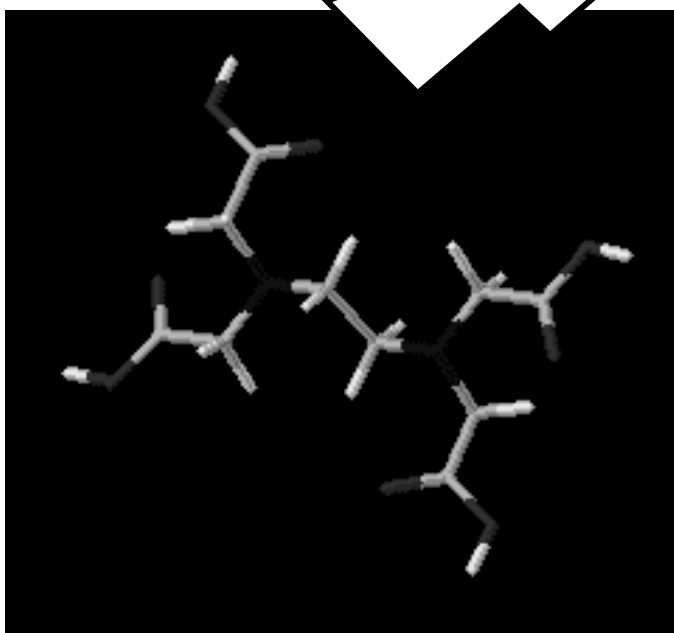
ac. nitrilo-triacetico (NTA) ($n = 4$)



ac. etilen-diammino-tetra-acetico (EDTA) ($n = 6$)



p. 249

(a) H_4Y (b) H_3Y^- (c) H_2Y^{2-} (d) HY^{3-} (e) Y^{4-} 

L'ac. libero, H_4Y , ed il sale sodico diidrato, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, possono essere usati come standard primari dopo essiccamento (a temperature dell'ordine di 130-145°C e di 80°C, rispettivamente).

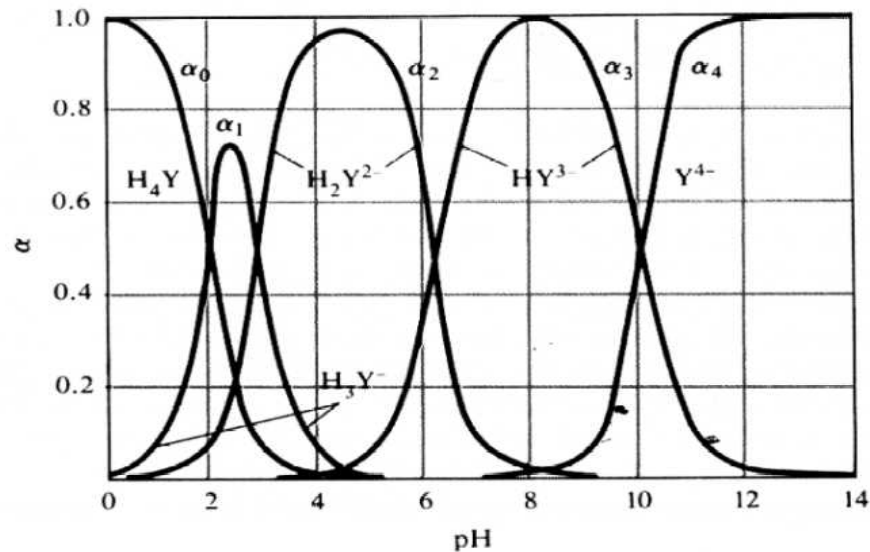


Figura 14-2
Composizione delle soluzioni di EDTA in funzione del pH.

L'EDTA forma complessi molto stabili in rapporto stechiometrico 1:1 con numerosi ioni, tra i quali Ba^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Sr^{2+} , ecc.

La struttura di un generico complesso metallo-EDTA è schematizzata qui di fianco:

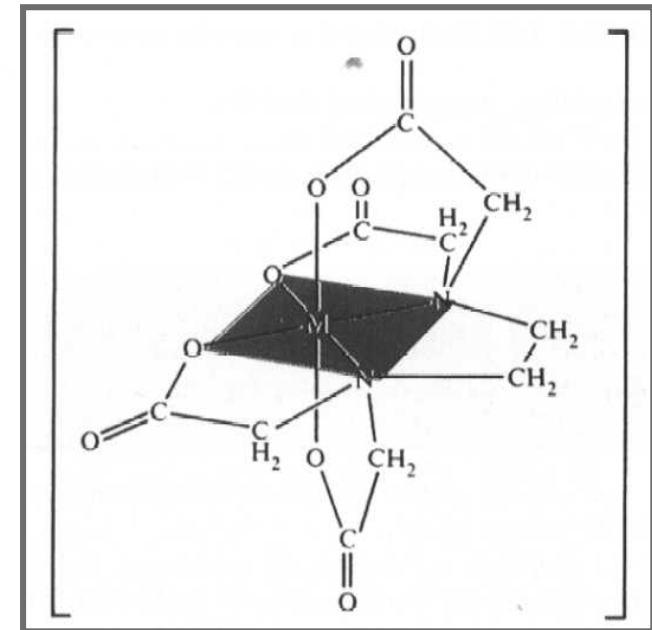


Diagramma delle frazioni dell'EDTA.

Quanti doppietti sono liberi a pH....?

Tabella 14-1

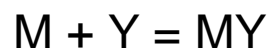
Costanti di formazione per i complessi dell'EDTA*

Catione	K_{MY}	$\log K_{MY}$	Catione	K_{MY}	$\log K_{MY}$
Ag ⁺	2.1×10^7	7.32	Cu ²⁺	6.3×10^{18}	18.80
Mg ²⁺	4.9×10^8	8.69	Zn ²⁺	3.2×10^{16}	16.50
Ca ²⁺	5.0×10^{10}	10.70	Cd ²⁺	2.9×10^{16}	16.46
Sr ²⁺	4.3×10^8	8.63	Hg ²⁺	6.3×10^{21}	21.80
Ba ²⁺	5.8×10^7	7.76	Pb ²⁺	1.1×10^{18}	18.04
Mn ²⁺	6.2×10^{13}	13.79	Al ³⁺	1.3×10^{16}	16.13
Fe ²⁺	2.1×10^{14}	14.33	Fe ³⁺	1.3×10^{25}	25.1
Co ²⁺	2.0×10^{16}	16.31	V ³⁺	7.9×10^{25}	25.9
Ni ²⁺	4.2×10^{18}	18.62	Th ⁴⁺	1.6×10^{23}	23.2

* Dati tratti da G. Schwarzenbach, *Complexometric Titrations*, p. 8 Londra: Chapman and Hall, 1957. Riproduzione autorizzata. Costanti valide a 20°C e con forza ionica 0.1.

Costanti condizionali

La reazione di complessazione teorica tra uno ione M e l'EDTA* può essere così scritta



ma, in funzione del pH, l'EDTA può essere presente in una o più delle sue altre forme protonate. In altre parole si ha

$$C_Y = [H_4Y] + [H_3Y] + [H_2Y] + [HY] + [Y]$$

Quindi, data la costante stechiometrica

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

e definendo α_4 come segue

$$\alpha_4 = \frac{[Y]}{C_Y}$$

otteniamo
$$K'_{MY} = \alpha_4 K_{MY} = \frac{[MY]}{[M] \cdot C_Y}$$

Si noti che il testo usa come pedice delle frazioni il numero delle cariche, non dei protoni residui.

K'_{MY} è una costante condizionale!

* Per semplicità, le cariche delle specie coinvolte in equilibri di complessazione possono essere trascurate.

L'effettiva disponibilità dei doppietti elettronici necessari per i legami di coordinazione dipende dal grado di dissociazione dei gruppi acidi e quindi dal pH.

La frazione α_4 tende a 1 per valori alti di pH.

Purtroppo non è possibile effettuare le titolazioni con EDTA a pH molto basici, in quanto si deve evitare la precipitazione degli ioni metallici come idrossidi.

In una soluzione 0,1 M di Mg^{2+} la precipitazione dell'idrossido inizia a pH circa uguale a 9 (valore ottenuto considerando il relativo prodotto di solubilità), ma in una soluzione 0,1 M di Fe^{3+} la precipitazione avviene già a pH = 1,3.

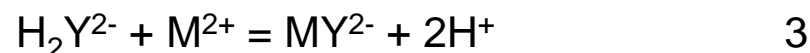
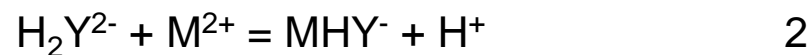
Il fatto che spesso non si possa operare a pH sufficientemente basici fa prevedere che la reazione di complessazione sia meno completa del previsto (anche se comunque **molto** spostata verso destra!).

Tabella 14-2

Valori di α_4 per l'EDTA a valori di pH selezionati

pH	α_4
2.0	3.7×10^{-14}
3.0	2.5×10^{-11}
4.0	3.6×10^{-9}
5.0	3.5×10^{-7}
6.0	2.2×10^{-5}
7.0	4.8×10^{-4}
8.0	5.4×10^{-3}
9.0	5.2×10^{-2}
10.0	3.5×10^{-1}
11.0	8.5×10^{-1}
12.0	9.8×10^{-1}

Il sale utilizzato nelle titolazioni con EDTA è il sale bisodico e quindi, durante la titolazione, si può verificare una variazione di pH. Infatti, a seconda del pH iniziale prescelto, la reazione di complessazione dello ione M^{2+} può essere del tipo



Dal diagramma delle frazioni dell'EDTA è facile dedurre che la reazione 1 avviene

Operando a pH maggiori di 6, la reazione di complessazione implica

Pertanto la titolazione deve essere effettuata in soluzione tampone al valore di pH più alto compatibilmente con la necessità di evitare la precipitazione del metallo stesso.

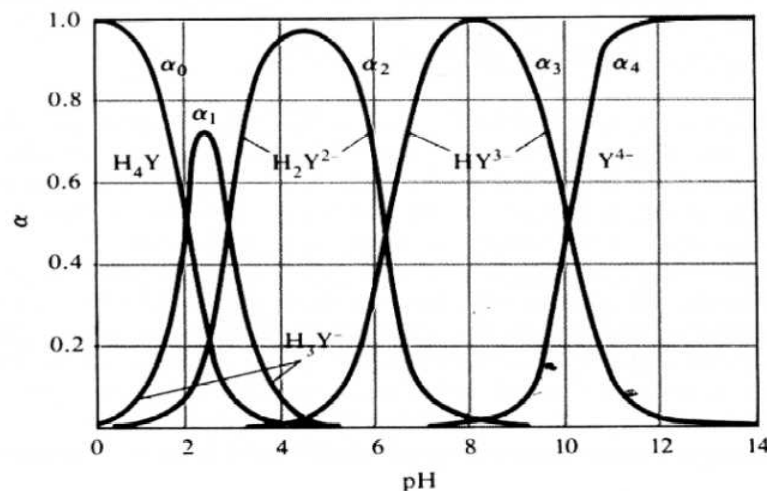


Figura 14-2
Composizione delle soluzioni di EDTA in funzione del pH.

Nelle titolazioni complessometriche l'individuazione del punto di arresto può essere effettuata mediante uso dei cosiddetti indicatori metallocromici. Questi, come l'EDTA, sono acidi poliprotici in grado di formare chelati con l'analita in esame, e sono caratterizzati dal fatto che, in *opportune condizioni di pH*, l'indicatore libero e quello legato al metallo hanno diversa colorazione.

L'indicatore metallocromico più noto, il nero eriocromo T (NECT o EBT, dall'inglese *Erio-Black T*) è un acido triprotico, H_3In ($pK_1 = 3,9$, $pK_2 = 6,4$ e $pK_3 = 11,5$).

Nell'intervallo di pH utile ai fini delle titolazioni con EDTA ($5 < pH < 13$) esistono le specie H_2In^- , HIn^{2-} e In^{3-} , di colore rosso, blu e arancione, rispettivamente.

Dato che il colore del complesso metallo-indicatore è rosso violaceo, è evidente che il NECT deve essere utilizzato nell'intervallo di pH tra 8 e 10.

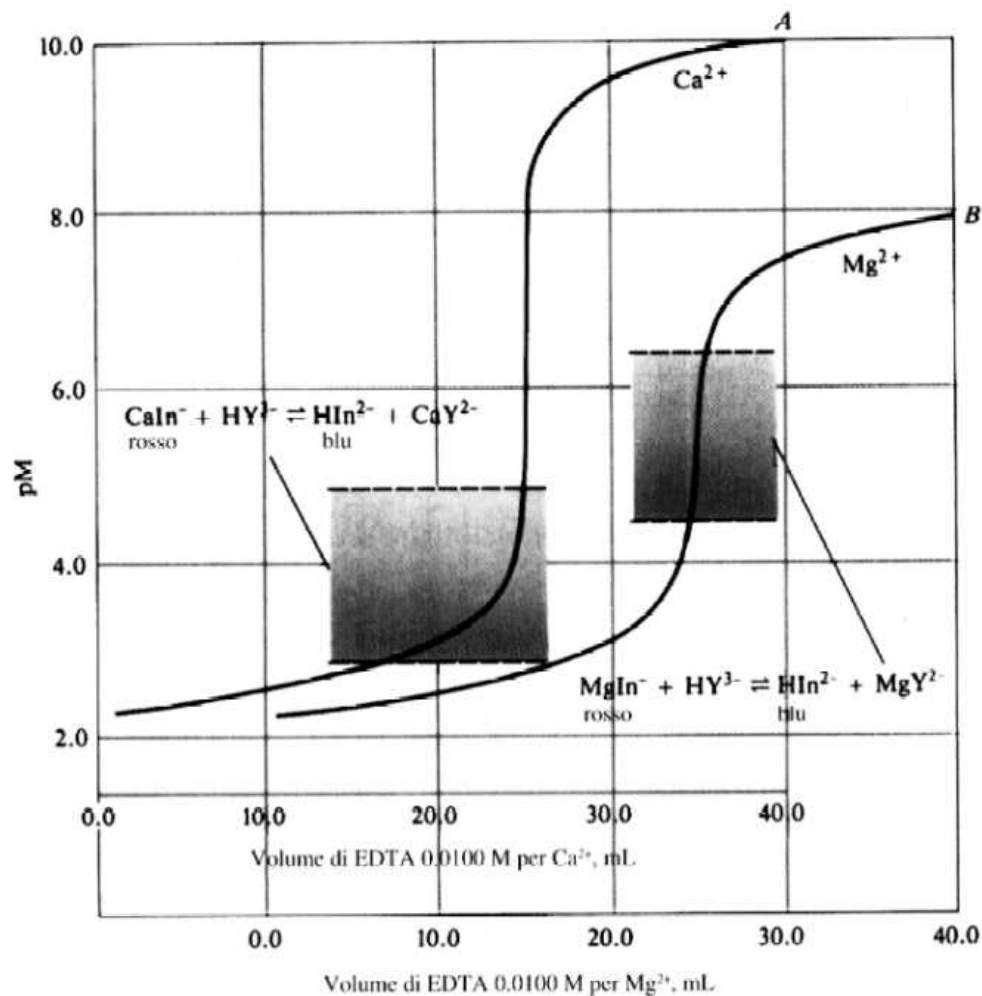


Figura 14-5

Curve di titolazione con EDTA per 50,00 mL di Ca^{2+} (K' per $\text{CaY}^{2-} = 1,75 \times 10^{10}$) e Mg^{2+} (K' per $\text{MgY}^{2-} = 1,72 \times 10^8$) 0,00500 M a pH 10,0. Le aree ombreggiate mostrano l'intervallo di transizione per il Nero Eriocromo T.

Curve di titolazione di 30 mL di una soluzione 0,005 M di ioni calcio e di 50 mL di una soluzione 0,005 M di ioni magnesio con EDTA 0,01 M in presenza di NECT a pH 10.

Il salto di pM al p.e. è tanto maggiore quanto maggiore è la costante condizionale.

Ovviamente esistono molti altri indicatori metallocromici.

Esempi

❖ Calcolare la durezza in gradi francesi di un'acqua sapendo che 25,0 mL hanno richiesto 20,50 mL di EDTA 0,0100 M (titolazione effettuata in tampone ammoniacale a pH 10 utilizzando come indicatore il NECT).

La durezza espressa in *gradi francesi* può essere ottenuta dalla formula:

$$DF = \frac{PM_{CaCO_3} \cdot V_{EDTA} \cdot M_{EDTA}}{V_{H_2O} \cdot \frac{10^3}{10^5}} = \frac{100 \cdot PM_{CaCO_3} \cdot V_{EDTA} \cdot M_{EDTA}}{V_{H_2O}}$$

in cui $PM_{CaCO_3} = 100,09$ e i volumi V sono espressi in mL. Per soluzioni 0,01 M di EDTA l'equazione diventa

$$DF = \frac{100,09 \cdot V_{EDTA}}{V_{H_2O}}$$

Nel nostro caso $DF = 100,09 \cdot 20,50 / 25,0 = 82,1$ gradi francesi.

TITOLAZIONE DEL MAGNESIO CON EDTA

Reattivi: cloruro o nitrato di magnesio, EDTA, NECT, ammoniaca, cloruro di ammonio;

Vetreteria: un essiccatore; una buretta da 50 mL tarata in decimi di ml, due bicchieri da 50 ml, una beuta da 250 ml, una spruzzetta di acqua deionizzata, un pallone tarato da 1 L, una pipetta a siringa, un imbuto;

Soluzione 0,01 M di magnesio: già pronta;

Soluzione di indicatore (già pronta): NECT;

Preparazione della soluzione standard c.e. 0,01 M di sale bisodico dell'EDTA: pesare c.e. 3,7 g di sale (P_{EDTA}) e trasferirli quantitativamente in pallone da 1,0 L (V) con acqua deionizzata; portare a volume; $M_{EDTA} = P_{EDTA}/(MW_{EDTA} \cdot V)$

Preparazione della soluzione tampone a pH 10: già pronta [portare a volume in pallone da 250 mL circa 15,5 g di NH_4Cl e 142 mL di ammoniaca concentrata (densità 0,88-0.90); verificare il risultato con un pHmetro ed eventualmente aggiustare il pH].

Titolazione:

1. prelevare c.e. 25 mL della soluzione di magnesio mediante una buretta e portarli a 100 mL in una beuta, aggiungere 3 mL di soluzione tampone (con la pipetta a siringa) e 4-5 gocce di indicatore;

2. avvinare una buretta da 50 mL *pulita* con 5-10 mL della soluzione di EDTA; riempirla e azzerarla (attenzione alle bolle nel beccuccio);
3. titolare fino al viraggio dal rosso all'azzurro (fino alla scomparsa delle ultime tracce di viola): per una più sicura identificazione del colore dell'indicatore durante la titolazione, appoggiare la beuta su di un foglietto di carta da filtro; eventualmente preparare due soluzioni con l'indicatore libero (20 mL di acqua deionizzata + 2 gocce di NECT + qualche goccia di tampone) e complessato [20 mL di acqua corrente (contiene sali di magnesio) + 2 gocce di NECT + qualche goccia di tampone] in modo che, durante la titolazione, si possa confrontare il colore della soluzione con quello delle soluzioni di riferimento; in vicinanza del p.e., quando la colorazione azzurra osservata dopo ogni aggiunta comincia a divenire più persistente, aggiungere lentamente il titolante in quanto la reazione non è delle più veloci;
4. leggere il volume al punto di arresto a due cifre decimali (V_{EDTA} , mL) e ripetere la titolazione fino ad ottenere una deviazione standard *soddisfacente*;
5. eventualmente eseguire una titolazione in bianco (come sopra ma senza aggiungere il magnesio) per sottrarre da V_{EDTA} il volume necessario per il viraggio dell'indicatore.

Stesura della relazione di lavoro:

6. calcolare la concentrazione della soluzione di magnesio

$$M_{\text{Mg}} = M_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}} / V_{\text{Mg}}$$

7. valutare l'intervallo di fiducia e riferire il risultato al Docente.