

**TITOLAZIONI COMPLESSOMETRICHE**  
**APPLICAZIONE ALLA**  
**DETERMINAZIONE DELLA DUREZZA**  
**DELL'ACQUA**

ver 02.11.19

sono titolazioni basate sulla formazione di complessi

**IONI COMPLESSI o COMPOSTI DI COORDINAZIONE =**

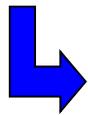
specie ottenute dalla reazione tra

**IONI METALLICI ( $M^{n+}$ )** accettori di coppie elettroniche



**acidi di Lewis**

**LEGANTI** donatori di almeno 1 coppia di elettroni libera



**basi di Lewis**

**Oltre 40 ioni metallici sono acidi di Lewis e formano complessi, tra questi:**

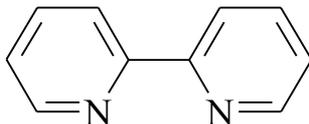
$\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  
 $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,...

**esempio di leganti:**  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{CO}$ ,...

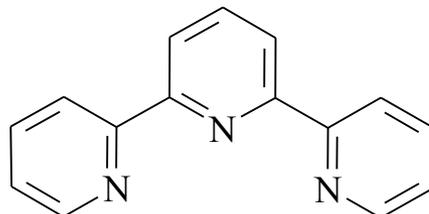
## Chelanti

Un **legante** si dice **chelante** se possiede 2 o più atomi donatori nella stessa molecola

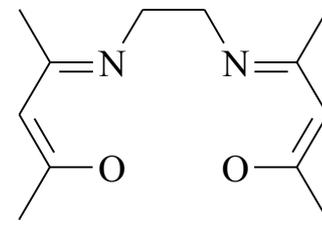
esempi di **chelanti**



bidentato

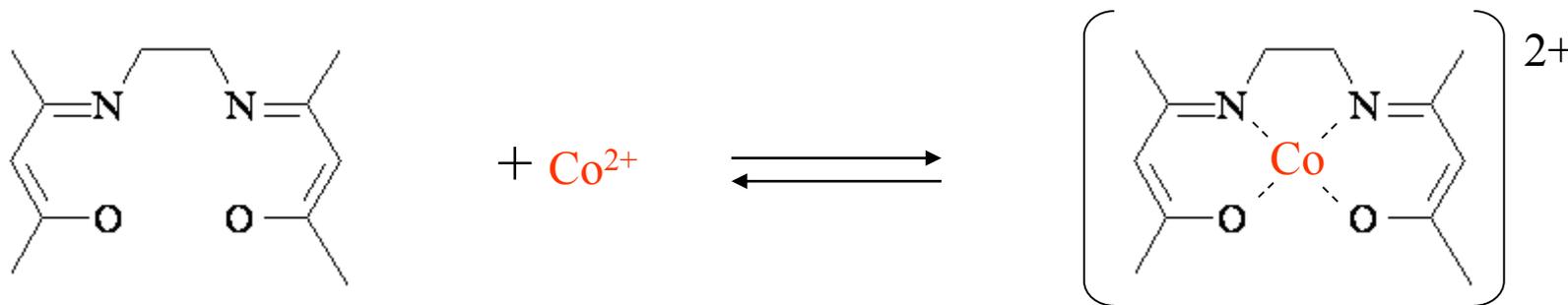


tridentato



polidentato

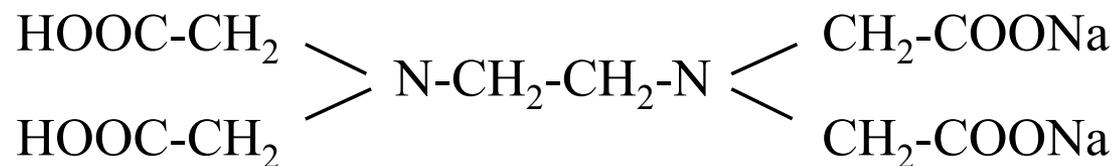
La reazione **ione metallico** + **legante** potrebbe essere usata per eseguire una titolazione se la K di formazione del complesso è elevata cioè l'equilibrio è molto spostato a destra



Nelle titolazioni conviene usare un chelante che sia

**standard primario:**

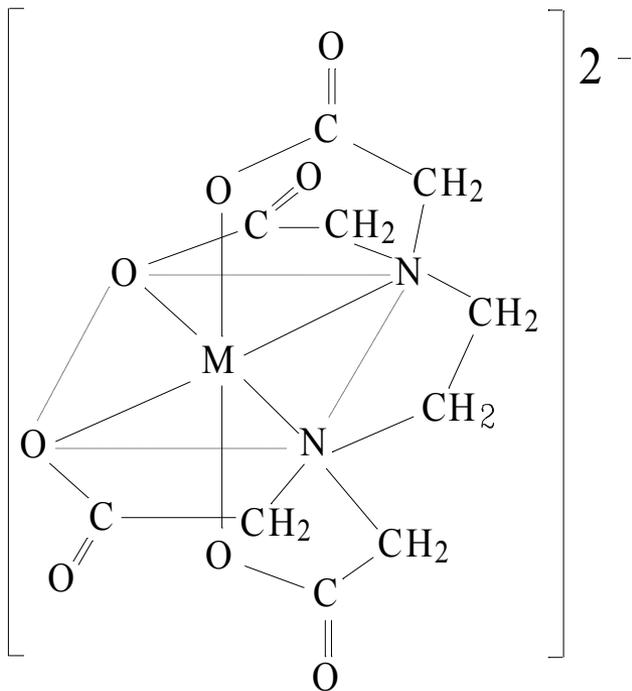
Spesso si adopera il sale bisodico dell'acido etilendiamminotetracetico (**EDTA**)



**è uno standard primario**

Il sale bisodico dell'EDTA è un solido bianco che può essere simboleggiato come  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$

Poiché è un sale, quando è messo in soluzione acquosa si dissocia completamente:  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \longrightarrow \text{H}_2\text{Y}^{2-} + 2 \text{Na}^+$



EDTA si lega a quasi tutti gli ioni metallici avvolgendosi attorno e legandosi con 6 siti di coordinazione.

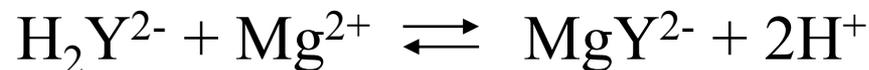
Si forma struttura ottagonale distorta.

La K di formazione è generalmente elevata.

È molto importante il fatto che la stechiometria è sempre semplice:

**EDTA : ione = 1 : 1**

Si può scrivere la reazione in forma abbreviata, ad esempio con  $\text{Mg}^{2+}$ , come:



La reazione è un equilibrio in cui è coinvolta la formazione degli ioni  $\text{H}^+$ .



Mentre la **K** di equilibrio non dipende dal pH, **la resa della reazione, cioè la posizione dell'equilibrio di formazione di questi complessi è fortemente influenzata dal pH.**

**L'equilibrio si sposta verso dx, cioè verso la formazione del complesso all'aumentare del pH. (principio di Le Chatelier)**

Si può sfruttare la reazione di complessometria per fare una titolazione?

**Come già visto, la risposta è Sì se la reazione è:**

- 1) **Rapida**
- 2) **Equilibrio spostato ragionevolmente a destra**
- 3) **Equazione chimica ben nota senza reazioni collaterali**
- 4) **Esiste un metodo per individuare il punto equivalente con buona accuratezza e precisione**

**Come si capisce quando si è raggiunto il punto equivalente ?**

## **SI USANO GLI INDICATORI PER COMPLESSOMETRIA**

Nelle titolazioni complessometriche si osserva la brusca variazione della concentrazione dello **ione** metallico che si sta titolando nelle vicinanze del punto equivalente.

Per evidenziare tale variazione si può aggiungere in soluzione un chelante che presenti **2 diverse colorazioni** a seconda che **sia o non sia** legato ad uno ione metallico.

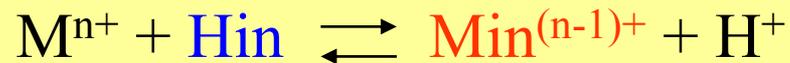
Ad esempio sia

**rosso** quando è legato ad uno ione metallico

**blu** quando non è legato ad uno ione metallico

Un composto che presenti queste caratteristiche è chiamato  
indicatore **METALLOCROMICO**

Riassumendo: come **indicatore** si può usare un chelante  
che si lega con lo ione da titolare e che mostra **colore  
diverso** quando **non è coordinato** e quando è **coordinato** :



Anche la reazione tra ione metallico ed indicatore è un equilibrio in cui è coinvolta la formazione degli ioni  $H^+$ .

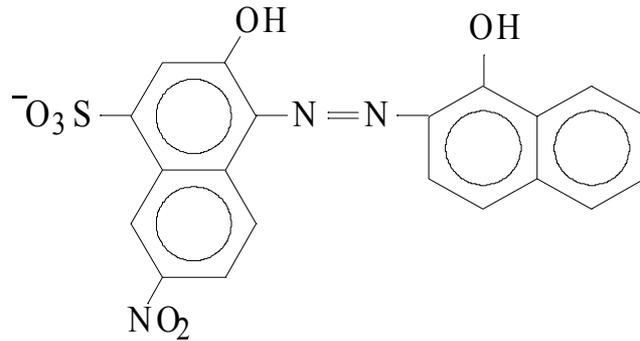


La resa della reazione, cioè la posizione dell'equilibrio di formazione di questi complessi è fortemente influenzata dal pH.

L'equilibrio si sposta verso dx, cioè verso la formazione del complesso all'aumentare del pH. (principio di Le Chatelier)

Esistono moltissimi indicatori metallocromici:  
muresside, calcon, arancio xilenolo, violetto pirocatecolo,...

esempio di indicatore metallocromico

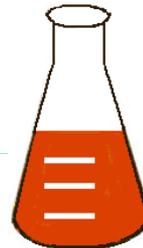


**nero di eriocromo T (NET)**

## Che utilizzo si fa di queste titolazioni ?

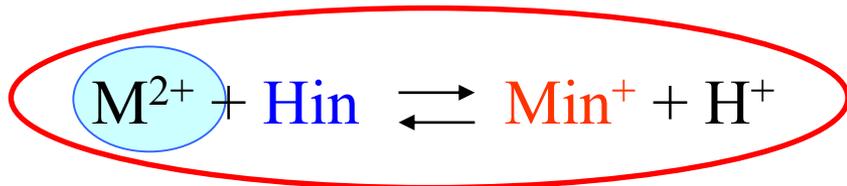
- 1) Titolazione in generale degli ioni metallici
- 2) Analisi della durezza delle acque

sale bisodico dell'EDTA

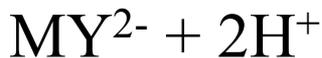


soluzione + tampone a  
pH basico + indicatore

1) All'inizio nella beuta per la presenza dello ione e del tampone pH 10:



+



reaz. spostata a dx

soluzione rossa



2) Si titola con EDTA: **reazione di titolazione** deve essere favorita rispetto a quella di formazione del **complesso colorato**.

La soluzione vira al blu

# APPLICAZIONE DELLE TITOLAZIONI COMPLESSOMETRICHE ALLA DETERMINAZIONE DELLA DUREZZA DELL'ACQUA

## COS'E' LA DUREZZA DELL'ACQUA?

È la somma delle concentrazioni di tutti i cationi metallici presenti in soluzione acquosa:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , tracce di tutti gli altri cationi metallici presenti sulla crosta terrestre.

$\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  sono di gran lunga i più abbondanti tra tutti,

Quindi con il termine durezza si indica in senso restrittivo solo la concentrazione dei sali di  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ .

La durezza si determina con una titolazione complessometrica.

Responsabili della durezza dell'acqua sono soprattutto i

bicarbonati ( $\text{HCO}_3^-$ )

cloruri ( $\text{Cl}^-$ )

solforati ( $\text{SO}_4^{2-}$ )

**di  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$**

altri ioni presenti in quantità apprezzabili ma che non contribuiscono alla durezza

**$\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$**

La durezza è un problema economico perché è responsabile

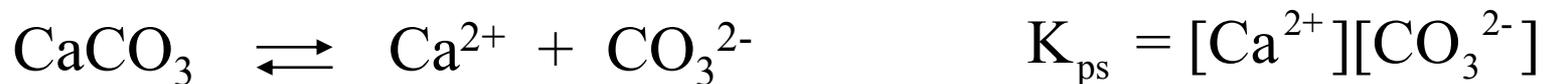
1) della formazione di otturazioni e corrosione nei tubi e apparecchiature in cui scorre l'acqua

2) della scarsa capacità detergente dei saponi



Il  $\text{CaCO}_3$ , il principale componente del calcare, è presente nell'acqua in quantità elevate oppure no?

Sapendo che per  $\text{CaCO}_3$  il  $K_{ps} = 8.7 \times 10^{-9}$  a  $25^\circ\text{C}$ , quanti mg di tale sale al massimo posso essere sciolti in 1.0 L di  $\text{H}_2\text{O}$ ?  
(mm = 100.087 g/mol)



La solubilità molare è:  $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = s$

$$K_{ps} = s^2 \quad s = \sqrt{K_{ps}} = 9.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

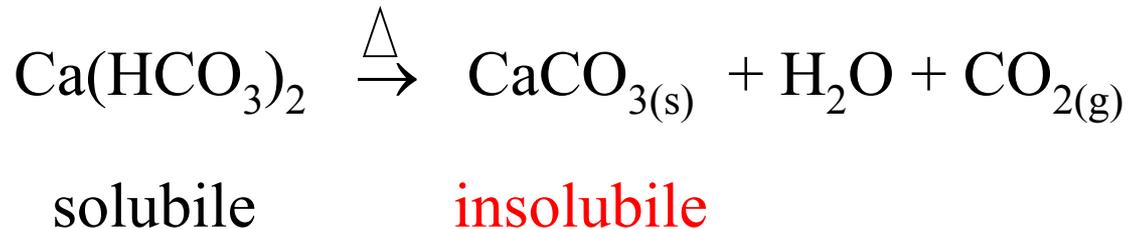
$$\text{massa} = 100.087 \text{ g/mol} \times 9.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L} = 9.3 \times 10^{-3} \text{ g/L}$$

ovvero 9.3 mg/L

Se è presente in concentrazioni così basse, come mai fa tanti danni?



Il  $\text{CaCO}_3$  **si forma** in abbondanza e quindi precipita da acque ricche di  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  (che è invece molto solubile) per riscaldamento.



La reazione avviene velocemente a  $T > 80 \text{ }^\circ\text{C}$

Il  $\text{CaCO}_3$  non è presente in quantità rilevanti in acqua perché è poco solubile ma si forma da acqua ricca di  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  per riscaldamento, ebollizione o su superfici riscaldate.

**Durezza (totale)** = somma delle concentrazioni di ione  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  presenti in tutti i sali

**Durezza temporanea** = concentrazione dello ione idrogenocarbonato (o bicarbonato) presente che può essere quasi totalmente eliminato con l'ebollizione



**Durezza permanente** = durezza che persiste anche dopo l'ebollizione dell'acqua ed è rappresentata dai cloruri e dai solfati di Ca e Mg più le tracce di  $\text{CaCO}_3$ .

## Metodologia per la determinazione della durezza

Si determina prima la **durezza totale** di un campione d'acqua, successivamente si fa bollire un'aliquota di acqua e se ne determina la **durezza permanente**.

**durezza temporanea** = **durezza totale** - **durezza permanente**.

La durezza in generale si esprime in **mmoli / litro** o più comunemente in **mg/litro** di  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  come se fossero tutti  $\text{CaCO}_3$  (mm = 100.09 g/mol): questo perché l'EDTA a pH 10 chela entrambi gli ioni  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  senza permettere di fare una distinzione tra di essi.

In disuso, ma si trova talora sulle bottiglie di acqua minerale

Gradi francesi ( $^{\circ}\text{f}$ ): 1 grado francese = 10 mg/l di  $\text{CaCO}_3$  presenti

Tra gli amanti degli acquari si trova talora la durezza espressa in gradi tedeschi  $^{\circ}\text{d}$  oppure  $^{\circ}\text{T}$

1  $^{\circ}\text{d}$  = 10 mg/L di  $\text{CaO}$  (mm 56.08 g/mol)

## Esempio

Determinare la **durezza totale** di un'acqua in mg/L di  $\text{CaCO}_3$  (ppm), in gradi francesi ( $^\circ\text{f}$ ) e in gradi tedeschi ( $^\circ\text{d}$ ), se 50.0 ml di essa sono titolati da 9.20 ml di una soluzione di EDTA 0.0100 M.

---

### calcolo della durezza totale

In 50.0 ml di acqua sono presenti  $0.0100 \times 9.20 = 0.0920$  mequivalenti di  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ : in questo caso meq = mmoli.

per i ppm e  $^\circ\text{f}$ , si finge che siano tutti mmoli di  $\text{CaCO}_3$ :

$\text{mg CaCO}_3 = \text{mmoli} \times \text{mm} = 0.0920 \times 100.09 = 9.21 \text{ mg in } 50.0 \text{ ml.}$

In 1 litro sono pertanto contenuti:

$9.21 \text{ mg} : 50 \text{ mL} = x \text{ mg} : 1000 \text{ mL} \quad x = 184 \text{ mg (184 ppm)}$

pari a  $18.4 \text{ }^\circ\text{f}$ .

per i gradi tedeschi °d

si finge che i mg di  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  siano tutti CaO

mg CaO = mmoli x pm = 0.0920 x 56.08 = 5.16 mg in 50.0 ml.

In 1 litro sono pertanto contenuti:

5.16 mg : 50 mL = x mg : 1000 mL      x = 103 mg

pari a 10.3 °d

## calcolo della durezza permanente e temporanea

Dopo aver fatto bollire l'acqua, la si filtra su carta per eliminare il  $\text{CaCO}_3$  precipitato.

La titolazione di 50.0 mL di tale soluzione richiede 6.20 mL di EDTA 0.0100 N.

Determinare le durezza permanente e quella temporanea dell'acqua in analisi.

Eseguendo calcoli analoghi ai precedenti, si ottiene per l'acqua dopo ebollizione:

**durezza permanente** = 124 ppm pari a 12.4 °f.

**durezza temporanea** = 184 ppm - 124 ppm = 60 ppm = 6.0 °f.

## Scala qualitativa di durezza

fino a 40 ppm:

da 40 a 80 ppm:

da 80 a 120 ppm:

da 120 a 180 ppm:

da 180 a 300 ppm

oltre 300 ppm:

molto dolci

dolci

medio-dure

discretamente dure

dure

molto dure



## Confronto delle analisi tra l'acqua di rubinetto di TS e l'acqua San Benedetto (Scorzè-VE) (da etichetta)

	<b>TRIESTE</b> <b>(analisi 2006)</b> mg/L	<b>SAN BENEDETTO</b> <b>(analisi 2009)</b> mg/L
Ca <sup>2+</sup>	57	48.2
Mg <sup>2+</sup>	13	29.4
Na <sup>+</sup>	8.9	6.9
K <sup>+</sup>	0.7	1.0
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	191	306
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	7.4	8.2
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	10	3.8
Cl <sup>-</sup>	13	1.9
F <sup>-</sup>	0.04	0.06
residuo fisso 180 °	214	274.8
durezza	18.9 °F	n.r.
pH	7.8	7.21

# Analisi riportate da Goccia di Carnia

novembre 2014

un'acqua poco dura

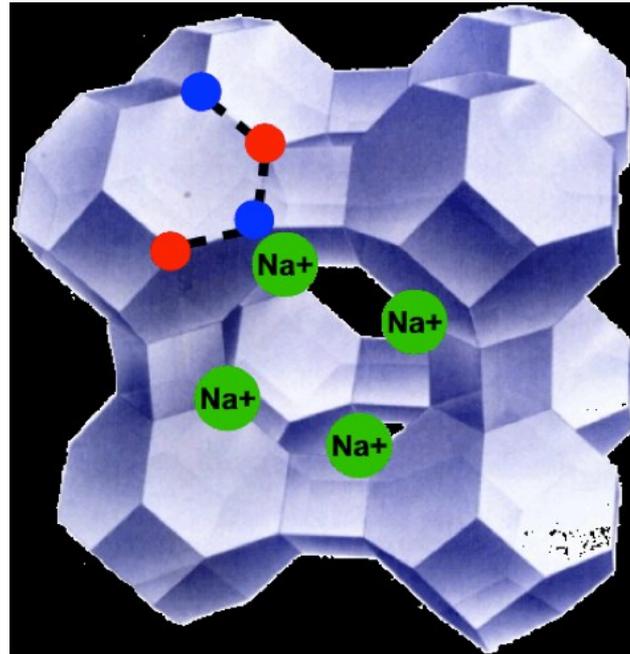


## SOSTANZE DISCIOLTE IN UN LITRO DI ACQUA ESPRESSE IN mg/l

Calcio (Ca <sup>++</sup> ):	17,6
Magnesio (Mg <sup>++</sup> ):	4
Sodio (Na <sup>+</sup> ):	1,2
Potassio (K <sup>+</sup> ):	0,2
Bicarbonato (HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ):	79
Solfato (SO <sub>4</sub> <sup>--</sup> ):	2,8
Cloruro (Cl <sup>-</sup> ):	0,3
Nitrato (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ):	1,6
Fluoruro (F <sup>-</sup> ):	n.d.
Litio (Li <sup>+</sup> ):	n.d.
Stronzio (Sr <sup>++</sup> ):	n.d.
Nitriti (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ):	n.d.
Ammonio (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ):	n.d.
Ioduro (I <sup>-</sup> ):	n.d.
Bromuro (Br <sup>-</sup> ):	n.d.
Silice (SiO <sub>2</sub> ):	n.d.
Idrogeno Solforato :	n.d.
Grado solfidrometrico (H <sub>2</sub> S):	n.d.

NOTE:

Uno dei componenti del Calgon, un anticalcare  
venduto per le lavatrici



Parte della struttura di una zeolite mostrante uno dei suoi  
'tunnels'. In Blu gli  $\text{Al}^{3+}$  e in rosso  $\text{Si}^{4+}$  (dalla pagina RSC –  
Courtesy of [molecularsieve.org](http://molecularsieve.org))