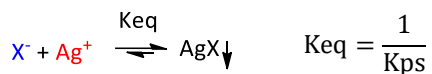


Titolazioni complessometriche

[Titolazioni acido-base](#)

[Titolazioni redox](#)

[Titolazioni di precipitazione](#)



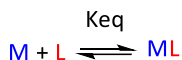
[Titolazioni complessometriche](#)



1

Titolazioni complessometriche

Si basano su reagenti di chelazione: la reazione è teoricamente a stadio singolo



$$\text{costante di formazione} = K_{form} = \frac{[ML]}{[M][L]} = 10^n$$

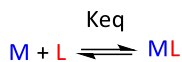
La reazione può essere descritta anche con una costante di dissociazione detta costante di instabilità:

$$K_{inst} = \frac{[M][L]}{[ML]}$$

Le titolazioni complessometriche servono per **titolare ioni metallici** che reagiscono con donatori di doppietti elettronici per formare composti di coordinazione o ioni complessi.

2

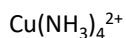
Titolazioni complessometriche



La specie donatrice, detta **legante**, deve quindi possedere almeno un doppietto elettronico non condiviso.

Numero di coordinazione: numero di doppietti che deve ricevere un metallo per formare un complesso. È caratteristico di ogni ione metallico e indipendente dal legante.

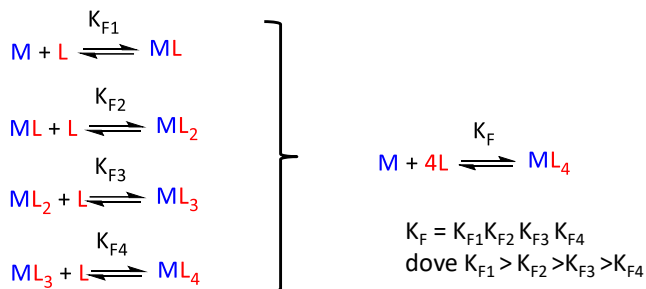
Cu^{2+} ha numero di coordinazione 4 ($nc = 4$): ossia lega 4 leganti a prescindere dalla carica.



3

Titolazioni complessometriche

Quando un metallo M con $nc = 4$ lega il legante L monodentato (con una coppia elettronica) gli equilibri possono essere descritti da:



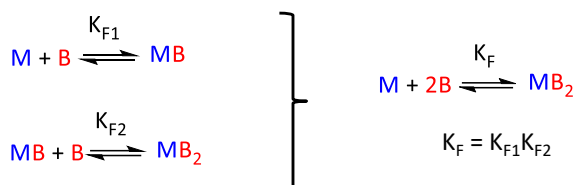
$K_F > 10^8 \rightarrow$ complesso stabile

4

Titolazioni complessometriche

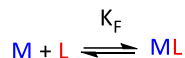
Se invece un legante contiene già due doppietti elettronici non condivisi, come per esempio etilendiammina, $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$, si parla di legante bidentato.

Nel caso di $n_c = 4$ si ha:



Ogni stadio satura due siti.

Può esistere anche un legante **tetradentato** quindi si ha una reazione ad uno stadio:



5

Titolazioni complessometriche

Utilizzare un legante mono-, bi- o tetradentato influenza la curva di titolazione

Costante totale di formazione $K_F = 10^{20}$:

C : la reazione avviene in 4 stadi

$$K_{F1}=10^8 \quad K_{F2}=10^6 \quad K_{F3}=10^4 \quad K_{F4}=10^2$$

Differiscono di poco, curva dove non si vede nessun PE

B: la reazione avviene in 2 stadi

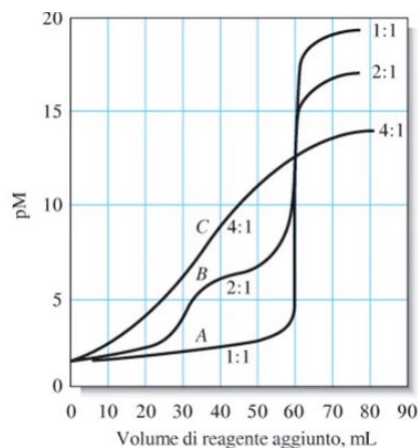
$$K_{F1}=10^{12} \quad K_{F2}=10^8$$

Per uno stadio il PE è evidente per l'altro no

A: la reazione avviene in un unico stadio

$$K_F=10^{20}$$

Migliore $\rightarrow$ PE netto, la K molto alta dà una ordinata molto più estesa



6

Titolazioni complessometriche

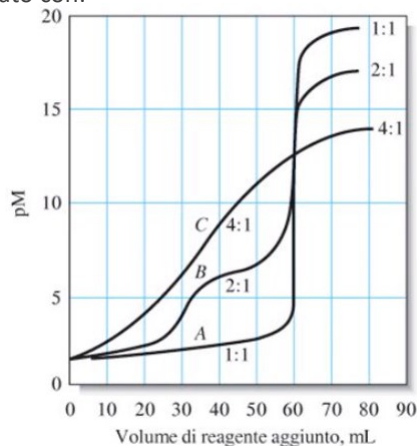
Utilizzare un legante mono-, bi- o tetradentato influenza la curva di titolazione

Analita: 60 mL di una soluzione 0.020 M titolato con:

A : soluzione 0.020 M legante tetradentato

B : soluzione 0.040 M legante bidentato

C : soluzione 0.080 M legante monodentato



7

Titolazioni complessometriche

Utilizzare un legante mono-, bi- o tetradentato influenza la curva di titolazione

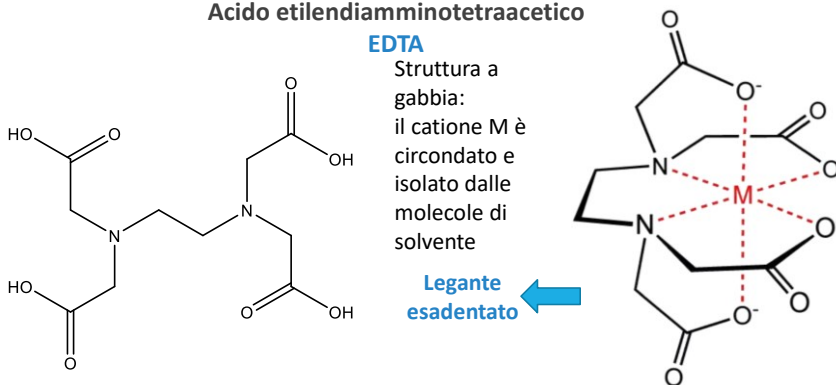
Quindi se possibile si cerca un legante che possa coordinare in un'unica volta il maggior numero di siti.

Acido etilendiamminotetraacetico

EDTA

Struttura a gabbia:
il catione M è circondato e isolato dalle molecole di solvente

Legante esadentato →



8

Titolazioni complessometriche

EDTA: legante esadentato

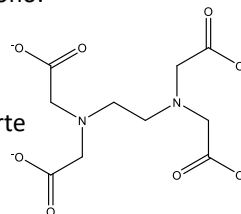
Esso forma complessi con molti metalli e sempre con K_F molto alte.
In realtà il titolante è il tetraione e le K_a dei 4 acidi acetici sono:

$pK_1 = 2$ prima dissociazione → acido abbastanza forte

$pK_2 = 2.7$ seconda dissociazione → acido abbastanza forte

$pK_3 = 6.2$ terza dissociazione → acido debole

$pK_4 = 10.3$ quarta dissociazione → acido molto debole



A pH 10 solo il 50% del quarto gruppo carbossilico è dissociato

A pH 11 il rapporto è 1:10

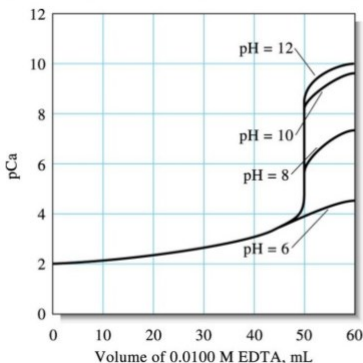
A pH 12 il rapporto è 1:100 → si può considerare completamente dissociato

9

Titolazioni complessometriche

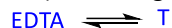
EDTA

Infatti, mantenendo sempre la stessa concentrazione di metallo si vede che la titolazione con EDTA viene meglio a pH 12: esempio di una titolazione di una soluzione 0.0100 M di Ca^{2+} con una soluzione 0.0100 M di EDTA



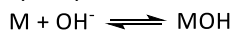
La curva cambia solo dopo il PE, che è il tratto determinato dal titolante.

Quindi c'è un equilibrio tra EDTA ed il suo tetraione (titolante) che è regolato dal pH:



L'equilibrio deve essere spostato tutto a DX.

Non è possibile fare tutte le titolazioni a pH 12 (molti metalli precipitano come idrossidi)

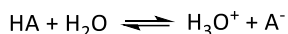


Importante: osservare le K formazione degli idrossidi !

10

Titolazioni in solventi non acquosi

Nelle titolazioni acido-base è sempre stato sottointeso l'uso di soluzioni acquose. Per cui per una reazione **acido debole** in acqua si ha:



Che si può immaginare a stadi:

1. $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$
2. $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+$
3. $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{A}^- \text{H}_3\text{O}^+]$ $\rightarrow$
3. $[\text{A}^- \text{H}_3\text{O}^+] \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ $\leftarrow$

Due ioni di carica opposta molto vicini tra loro che formano una coppia ionica. Nel complesso è un trasferimento di protone dall'analita al solvente.

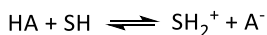
La reazione totale non è totalmente spostata a destra, essendo la K_a piccola (acido debole), ma in realtà possiamo scomporre la K_a in K_{a1} , K_{a2} e K_{a3} , per cui posso agire su qualsiasi dei tre stadi per aumentare la K_a e spostare la reazione a destra.

11

Titolazioni in solventi non acquosi

La reazione avviene però anche in altri solventi:

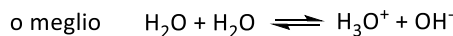
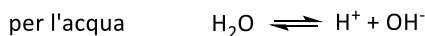
SOLVENTI PROTOFILI
SOLVENTI PROTOGENI



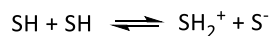
APROTICI $\leftarrow$ **SOLVENTI** $\rightarrow$ **ANFIPROTICI**

Non c'è equilibrio di autodissociazione
(es. cloroformio, benzene)

C'è equilibrio di autodissociazione
(es. etanolo)



per solventi anfiprotici

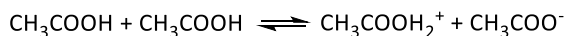
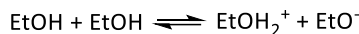


Ma mentre per l'acqua la capacità di assumere o cedere protoni è equiparabile, per gli altri solventi no.

12

Titolazioni in solventi non acquosi

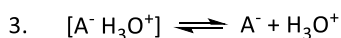
[Solventi anfiprotici \(...continua\)](#)



L'acido acetico è anfiprotico, ma essendo un acido debole preferirà cedere piuttosto che assumere protoni.

Al contrario NH_4OH è basico e si comporterà in maniera opposta.

Lo stadio 3 della reazione tra solvente e analita dipende dalla costante dielettrica del solvente. La più alta è quella dell'acqua (80): equilibrio tutto spostato a destra.



Invece lo stadio 2 è diverso per acido acetico, ammonio idrossido o acqua:

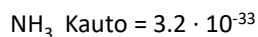


13

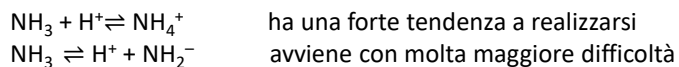
Titolazioni in solventi non acquosi

[Solventi anfiprotici \(...continua\)](#)

Ad esempio:



proprietà fortemente basiche
debolissime proprietà acide



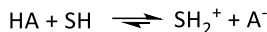
I due processi devono avvenire contemporaneamente

14

Titolazioni in solventi non acquosi

Solventi anfiprotici

Per la titolazione di un acido debole

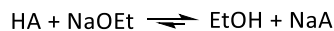


sarà vantaggioso l'utilizzo di NH_4OH , perché esaspera l'analita a cedere il protone, assumendolo lui stesso facilmente → *si sfruttano le caratteristiche del solvente*

Confronto tra acqua ed etanolo per la titolazione di un acido debole



$$K_{eq} = \frac{[A^-]}{[HA][OH^-]} = \frac{K_a}{K_w}$$



$$K_{eq} = \frac{[A^-]}{[HA][EtO^-]}$$

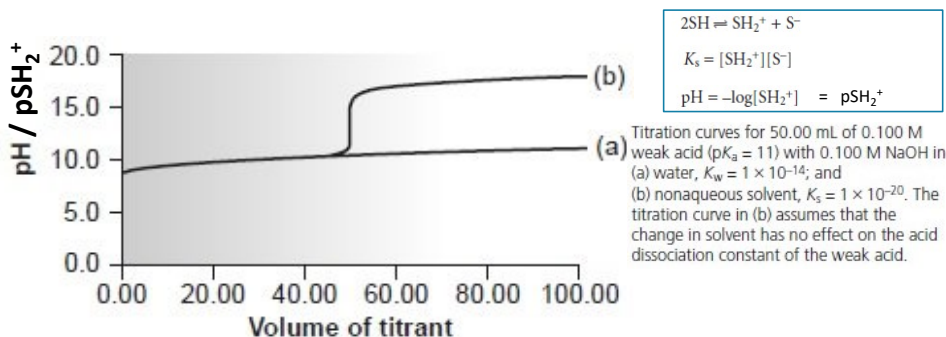


moltiplicando num e den per $[EtOH_2^+]$

$$K_{eq} = \frac{[A^-][EtOH_2^+]}{[HA][EtO^-][EtOH_2^+]} = \frac{K_a}{K_{auto}}$$

K_a = K_a in etanolo e K_{auto} = K autoprotolisi. Quindi per avere una K_{eq} grande la K_{auto} deve essere piccola e $K_{auto} = 10^{-28}$ contro $K_w = 10^{-14}$.

15



PER ACIDI E BASI DEBOLI SI USA QUINDI UN SOLVENTE CON CARATTERISTICHE OPPOSITE:

si utilizzano solventi in grado di esaltare la tendenza dell'acido a cedere protoni (solventi protogeni) e della base ad accettare protoni (solventi protofili). Ad es. l'acido acetico come solvente è un accettore di protoni molto debole e quindi non compete in modo efficace per i protoni con le basi deboli.

PER ACIDI E BASI TROPPO FORTI SI USA QUINDI UN SOLVENTE CON CARATTERISTICHE SIMILI:

acidi molto forti in soluzione acquosa sono completamente dissociati (l'acqua prende tutti i protoni), ma se si esegue la stessa titolazione in acido acetico, allora l'acido molto forte diventa un acido debole titolabile.

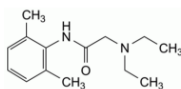
Esistono pochi indicatori per solventi diversi dall'acqua → si usano tecniche strumentali per determinare esattamente la concentrazione di analita.

16

Titolazioni in solventi non acquosi

LIDOCAINE

Lidocainum



$C_{14}H_{22}N_2O$

M_r 234.3

[137-58-6]

DEFINITION

2-(Diethylamino)-N-(2,6-dimethylphenyl)acetamide.

Content: 99.0 per cent to 101.0 per cent (anhydrous substance).

ASSAY

To 0.200 g add 50 mL of anhydrous acetic acid R and stir until dissolution is complete. Titrate with 0.1 M perchloric acid, determining the end-point potentiometrically (2.2.20).

1 mL of 0.1 M perchloric acid is equivalent to 23.43 mg of $C_{14}H_{22}N_2O$.

17

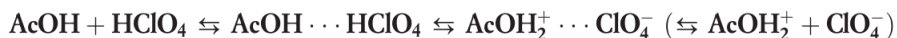
Titolazioni in solventi non acquosi

ASSAY

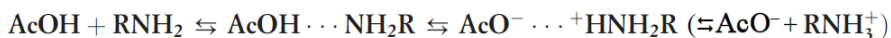
To 0.200 g add 50 mL of anhydrous acetic acid R and stir until dissolution is complete. Titrate with 0.1 M perchloric acid, determining the end-point potentiometrically (2.2.20).

1 mL of 0.1 M perchloric acid is equivalent to 23.43 mg of $C_{14}H_{22}N_2O$.

L'acido perclorico sciolto in acido acetico cede un protone, secondo l'equazione:



L'acido acetico è un acido più forte dell'acqua, "promuove" il comportamento basico di sostanze che magari in acqua lo sono in modo estremamente debole. Ad esempio: amina (base debole in acqua) sciolta in acido acetico:



Esempio: titolazione di una base organica molto debole (ammina) con acido acetico come solvente sia dell'analita che del titolante (acido perclorico).

specie più abbondante nella soluzione di analita: $AcO^- \cdots ^+HNH_2R$

specie più abbondante nella soluzione di titolante: $AcOH_2^+ \cdots ClO_4^-$

18

Titolazioni in solventi non acquosi

Esempio: titolazione di una base organica molto debole (ammina) con acido acetico come solvente sia dell'analita che del titolante (acido perclorico).

specie più abbondante nella soluzione di analita: $\text{AcO}^- \cdots^+ \text{HNH}_2\text{R}$

specie più abbondante nella soluzione di titolante: $\text{AcOH}_2^+ \cdots \text{ClO}_4^-$

La reazione di titolazione:

dimero dell'ac. acetico,
stabile nelle condizioni
di titolazione



formalmente identica a una reazione di neutralizzazione ($\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$)
dove:

l'acido è $\rightarrow \text{AcOH}_2^+ \cdots \text{ClO}_4^-$

e la base è $\rightarrow \text{AcO}^- \cdots^+ \text{HNH}_2\text{R}$

19

Titolazioni in solventi non acquosi

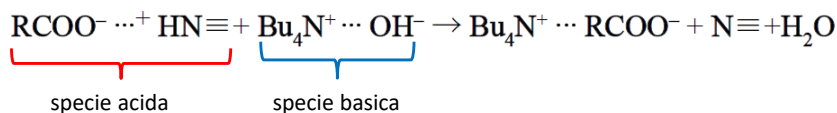
Esempio: titolazione di un acido organico RCOOH troppo debole in acqua.

Si deve scegliere un solvente che esalti le proprietà acide dell'analita e quindi sia protofilo, per esempio la *n*-butilammina ($\text{N}\equiv$)

In questo solvente l'acido forma la coppia ionica: $\text{RCOO}^- \cdots^+ \text{HN}\equiv$

Titolante: tetrabutilammonio idrossido $\text{Bu}_4\text{N}^+ \cdots \text{OH}^-$

Reazione di titolazione: è una neutralizzazione



20

Titolazioni in solventi non acquosi

Titolanti acidi

Le soluzioni di HClO_4 in acido acetico anidro sono le più usate per l'analisi di composti basici; in alcuni casi il solvente può essere diossano.

Meno comuni sono soluzioni di HCl in alcol metilico o di acido *p*-toluensolfonico in acido acetico.

Titolanti basici

Per le titolazioni di composti acidi si utilizzano soluzioni di CH_3ONa o $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$, in vari solventi. Altri titolanti sono soluzioni, in vari solventi, di tetrabutylammonio idrossido, potassio ftalato acido, idrossidi di sodio o potassio.