

# LABORATORIO PER L'INSEGNAMENTO DELLE SCIENZE DI BASE

**Università degli Studi di Milano - Bicocca**  
**Azione trasversale svolta in collaborazione**  
**con il PLS-Chimica**

## TEMA

### “Valutazione della qualità delle acque”

- Determinazione del contenuto di ossigeno disciolto
- Determinazione per via spettrofotometrica del contenuto di ferro disciolto;
- Determinazione della durezza



Piano Nazionale  
Lauree Scientifiche  
Scienze Naturali e Ambientali

# **Determinazione dell'ossigeno disciolto in un campione d'acqua**

- ✓ **L'ossigeno disciolto in acqua**
- ✓ **Il campionamento per la determinazione dell'ossigeno disciolto**
- ✓ **Il metodo di Winkler**
- ✓ **Le titolazioni**
- ✓ **La procedura operativa**

# L'ossigeno disciolto in soluzione acquosa

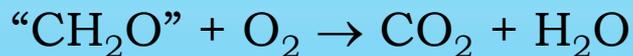
L'ossigeno disciolto in acqua è indispensabile alla vita di molti organismi (organismi aerobi)

La quantità di ossigeno nell'acqua è molto più bassa rispetto a quella presente in atmosfera.

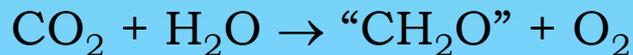
- concentrazione massima in condizioni di equilibrio dell'ossigeno in acqua  $\approx 10$  mg/L
- concentrazione dell'ossigeno in atmosfera ( $p_{O_2} = 0.2$  Atm,  $T = 25^\circ\text{C}$ )  $\approx 250$  mg/L

L'ossigeno presente in soluzione acquosa:

- **viene consumato** in reazioni chimiche principalmente mediate da organismi:



- **viene prodotto** attraverso il processo di fotosintesi:



- **la concentrazione di  $\text{O}_2$**  in soluzione acquosa dipende anche dall'equilibrio con l' $\text{O}_2$  presente in aria:



## L'ossigeno disciolto in soluzione acquosa

In presenza di un'elevata quantità di sostanza organica ossidabile, e in assenza di processi di rimescolamento dell'acqua, il **consumo di ossigeno prevale sulla sua produzione** e si può facilmente arrivare a **condizioni di anossia**

L'ossigeno è un energico ossidante e la sua presenza o assenza determina la forma degli altri elementi in soluzione acquosa

- **presenza di ossigeno** ⇒ **ambiente della soluzione ossidante**

Gli altri elementi presenti nel loro **più alto stato di ossidazione** (C come  $\text{CO}_3^{2-}$ , S come  $\text{SO}_4^{2-}$ , N come  $\text{NO}_3^-$ , Fe come  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , Mn come  $\text{MnO}_2$  ecc.)

- **assenza di ossigeno** ⇒ **ambiente della soluzione riducente**

Gli altri elementi presenti nel loro **più basso stato di ossidazione** (C come  $\text{CH}_4$ , S come  $\text{H}_2\text{S}$ , N come  $\text{NH}_3$ , Fe come  $\text{Fe}^{2+}$ , Mn come  $\text{Mn}^{2+}$  ecc.)

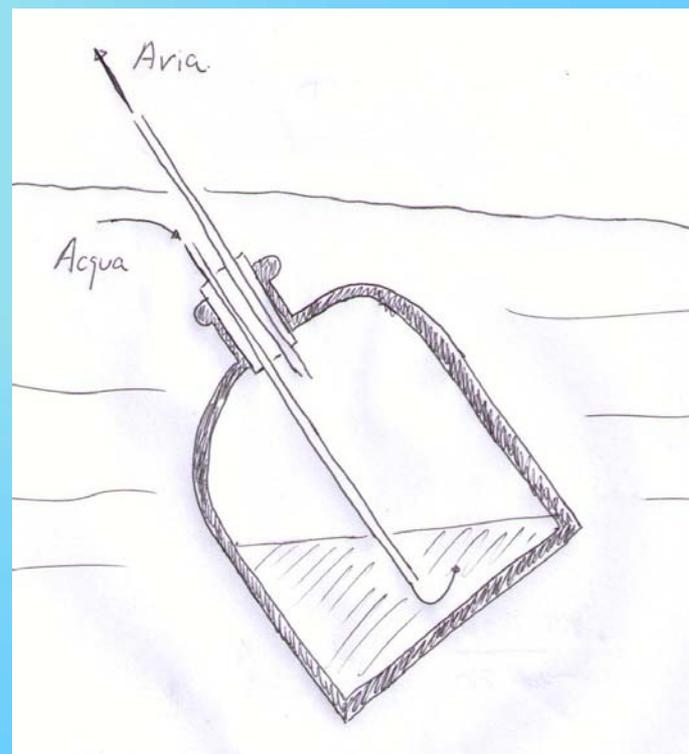
# Il campionamento per la misura dell'ossigeno disciolto

**Il prelievo di campioni ambientali** è spesso l'operazione causa del **maggiore errore** nella determinazione dei parametri chimico-fisici

Per la determinazione dell'ossigeno disciolto **gli accorgimenti da usare** all'atto del prelievo sono:

Prelevare il campione con una bottiglia munita di un tappo con inseriti due tubi come in figura; uno immerso e l'altro sopra il pelo dell'acqua in modo da consentire la fuoriuscita dell'aria senza gorgogliamento

**'fissare'** l'ossigeno aggiungendo nella bottiglia una serie di reattivi che trasformano quantitativamente l'ossigeno in una sostanza più stabile, evitando così il consumo dell'ossigeno durante il trasporto e la conservazione



## Il metodo di Winkler per l'ossigeno disciolto

Il procedimento per fissare l'ossigeno all'atto del prelievo è alla base del metodo di Winkler

Aggiunta di una piccola aliquota di due reattivi, il reattivo A e il reattivo B:

**Reattivo A – soluzione di  $MnSO_4$**

**Reattivo B – soluzione di KI e NaOH**

Lo ione  $Mn^{2+}$  in ambiente basico per NaOH reagisce quantitativamente con l'ossigeno formando un precipitato di idrossido di manganese(IV):



## Il metodo di Winkler per l'ossigeno disciolto

Il campione può essere portato in laboratorio. Per eseguire l'analisi il campione fissato viene acidificato con acido solforico al 50%. In queste condizioni avviene la reazione:



Lo iodio molecolare prodotto **viene titolato** con tiosolfato di sodio  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  per determinarne la concentrazione:



# Le titolazioni

La **titolazione** è quell'operazione che viene eseguita in un'analisi volumetrica per la **determinazione della concentrazione** di una specie chimica in soluzione, facendola reagire con una seconda specie chimica di concentrazione esattamente nota.

Lo strumento con cui viene eseguita una titolazione è la **buretta**

La soluzione contenuta nella buretta viene aggiunta lentamente alla soluzione del secondo reagente. Il punto in cui il secondo reagente è stato consumato completamente prende il nome di **punto di equivalenza**. Lo scopo della titolazione è quello di determinare il volume di soluzione da aggiungere per arrivare al punto di equivalenza

Il modo più comune per determinare il punto di equivalenza è quello di aggiungere alla soluzione nel becker piccole quantità di una sostanza , detta **indicatore**, che ha la caratteristica di **cambiare repentinamente colore** in prossimità del punto di equivalenza.

## Calcoli per la determinazione dell'ossigeno disciolto

Al termine della titolazione si calcola la concentrazione di  $I_2$  :



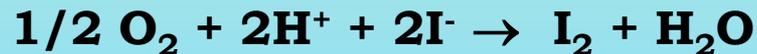
**Al punto di equivalenza:**  $moli_{S_2O_3^{2-}} = 2 \cdot moli_{I_2}$

$$M_{S_2O_3^{2-}} V_{S_2O_3^{2-}} = 2 \cdot M_{I_2} V_{I_2}$$

$$M_{I_2} = \frac{1/2 \cdot M_{S_2O_3^{2-}} \cdot V_{S_2O_3^{2-}}}{V_{I_2}}$$

## Calcoli per la determinazione dell'ossigeno disciolto

Nota la concentrazione di  $I_2$  si deve determinare la concentrazione di ossigeno da cui questo è stato prodotto. Sommando le reazioni che hanno portato alla produzione di  $I_2$  si ha:



$$\Rightarrow M_{O_2} = 1/2 M_{I_2}$$

$$Conc-O_2 (mg/L) = M_{O_2}(mol/L) \cdot 32 (g/mol) \cdot 1000 (mg/g)$$

# Percentuale di saturazione

La concentraz. dell'ossigeno può essere riferita rispetto alla conc. di saturazione nelle condizioni di temperatura e di salinità dell'acqua all'atto del campionamento (**Sat O<sub>2</sub> %** ).

$$\text{Sat O}_2 \% = (\text{O}_{\text{misurato}} / \text{O}_{\text{teorico}}) \times 100$$

-**Sat O<sub>2</sub> % = 100**: l'O<sub>2</sub> corrisponde a quello solubile; sostanziale equilibrio fra produzione e consumo biotico

-**Sat O<sub>2</sub> % > 100**: l'O<sub>2</sub> indica la prevalenza di una sensibile produzione biotica (**fotosintesi**).

- **Sat O<sub>2</sub> % < 100**: l'O<sub>2</sub> indica la prevalenza di un sensibile consumo biotico (**respirazione**)

Temperatura (°C)	Concentrazione in Cl <sup>-</sup> (mg/l)				
	0	5	10	15	20
	Ossigeno disciolto (mg/l)				
13	10.6	10.1	9.5	9.0	8.5
14	10.4	9.9	9.3	8.8	8.3
15	10.2	9.7	9.1	8.6	8.1
16	10.0	9.5	9.0	8.5	8.0
17	9.7	9.3	8.8	8.3	7.8
18	9.5	9.1	8.6	8.2	7.7
19	9.4	8.9	8.5	8.0	7.6
20	9.2	8.7	8.3	7.9	7.4
21	9.0	8.6	8.1	7.7	7.3
22	8.8	8.4	8.0	7.6	7.1
23	8.7	8.3	7.9	7.4	7.0
24	8.5	8.1	7.7	7.3	6.9
25	8.4	8.0	7.6	7.2	6.7
26	8.2	7.8	7.4	7.0	6.6
27	8.1	7.7	7.3	6.9	6.5
28	7.9	7.5	7.1	6.8	6.4
29	7.8	7.4	7.0	6.6	6.3
30	7.6	7.3	6.9	6.5	6.1

## Procedimento

Prelevare il campione d'acqua utilizzando una bottiglia munita di tappo con due tubi. Assicurarsi che la bottiglia sia riempita fino all'orlo senza lasciare bolle d'acqua sotto il tappo.

Fissare l'ossigeno nel campione appena dopo il prelievo aggiungendo 2 mL del reattivo A (soluz. di  $\text{MnSO}_4$ ) e 2 mL del reattivo B (soluz. di KI e NaOH) ben al di sotto della superficie del liquido (nella bottiglia non devono restare bolle d'aria) ed agitare capovolgendo più volte la bottiglia.

Aprire la bottiglia ed aggiungere qualche 5 mL di acido solforico 2M, avendo cura di farlo fluire lungo il collo; tappare immediatamente dopo l'aggiunta. Capovolgere più volte la bottiglia finché il precipitato non si discioglie e riaprire solo al momento dell'analisi.

In ambiente basico lo ione manganoso, presente nel  $\text{MnCl}_2$ , precipita come idrossido manganoso  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ; tale idrossido viene rapidamente ossidato dall'ossigeno disciolto con formazione dell'ossido idrato  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  (il n° di ossidazione del manganese passa da + 2 a +4):



## Procedimento

Preparare la soluzione di tiosolfato di sodio 0,025 M Sciogliendo in un matraccio da 100 mL, 0.62 g di tiosolfato sodico ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) in acqua distillata. Aggiungere come stabilizzante 0.1 g di carbonato sodico.

Pipettare 150 mL di campione in una beuta da 250 mL e titolare con  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,025 M (D) fino ad una colorazione giallo paglierino molto debole. Aggiungere solo a questo punto alcune gocce di salda d'amido come indicatore fino a colorazione blu e titolare il campione sotto agitazione. Continuare fino alla scomparsa della colorazione.

Gli ioni tiosolfato riducono  $\text{I}_2$  a ioni  $\text{I}^-$  ossidandosi a ioni tetrationato secondo la reazione:



# **Determinazione del ferro disciolto in un campione d'acqua**

- ✓ **Il ferro disciolto in acqua**
- ✓ **Gli ioni metallici come acidi di Lewis; i composti di coordinazione**
- ✓ **Il composto (1,10)fenantrolina-Fe(II)**
- ✓ **Il colore delle sostanze e la spettrofotometria UV-visibile**
- ✓ **La procedura operativa**

# Il ferro disciolto in acqua

Il ferro è un micronutriente indispensabile alla vita degli organismi.

La quantità di ferro disciolto in acqua può **variare notevolmente** in funzione delle condizioni di **pH** e di **potenziale** della soluzione.

Il ferro disciolto in soluzione acquosa è stabile negli stati di ossidazione II e III

- in **ambienti ossidanti (presenza di O<sub>2</sub>)** il ferro è disciolto in acqua come **Fe<sup>3+</sup>(aq)**
- in **ambienti riducenti (assenza di O<sub>2</sub>)** il ferro è disciolto in acqua come ione **Fe<sup>2+</sup>(aq)**.

La **concentrazione del ferro** in soluzione acquosa, sia come Fe<sup>3+</sup>(aq) sia come Fe<sup>2+</sup>(aq) è **regolata** dalla **solubilità dei rispettivi idrossidi**, entrambi poco solubili:



**idrossido di ferro(III)**

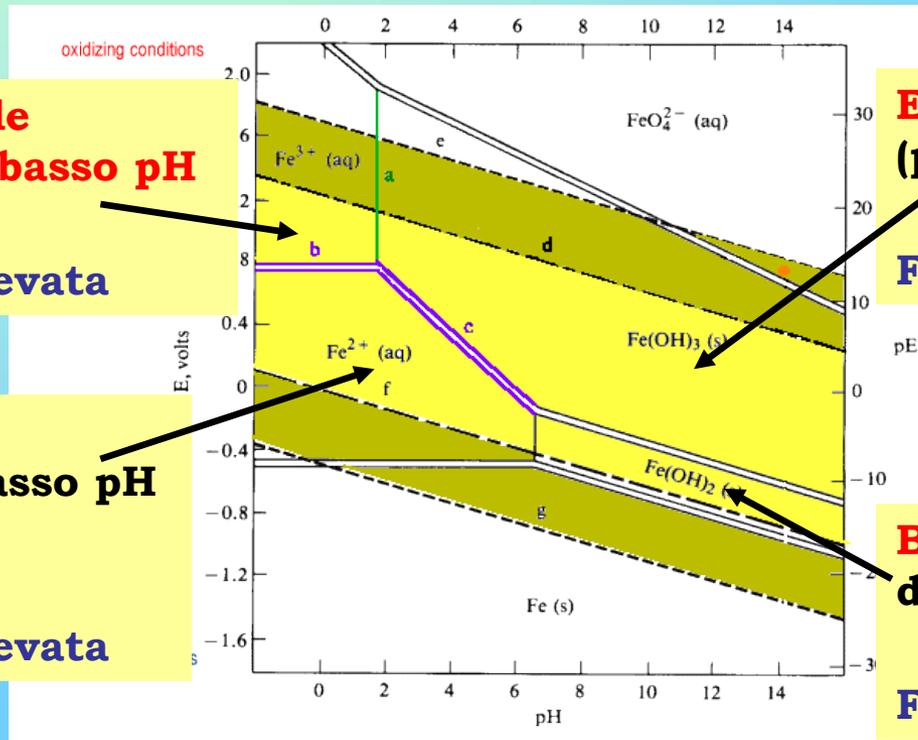


**idrossido di ferro(II)**

# Il ferro disciolto in acqua

La **solubilità** di entrambi gli idrossidi, **aumenta** notevolmente al **diminuire del pH**

La **solubilità di  $\text{Fe}(\text{OH})_2$**  è **molto più grande** rispetto a **quella di  $\text{Fe}(\text{OH})_3$**



**Elevato potenziale**  
(presenza di O<sub>2</sub>); **basso pH**

⇒

**Fe<sup>3+</sup>(aq); conc. elevata**

**Elevato potenziale**  
(presenza di O<sub>2</sub>); **pH =7-8**

⇒

**Fe<sup>3+</sup>(aq); conc. trascurabile**

**Basso potenziale**  
(assenza di O<sub>2</sub>) **basso pH**

⇒

**Fe<sup>2+</sup>(aq); conc. elevata**

**Basso potenziale** (assenza  
di O<sub>2</sub>); **pH =7-8**

⇒

**Fe<sup>2+</sup>(aq); conc. molto bassa**

# Il ferro disciolto in acqua

## Esempio - sorgenti di acque ferruginose.

In acque sotterranee prive di ossigeno disciolto si hanno condizioni riducenti e il ferro è disciolto come ione  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ .

Quando queste arrivano in superficie, il  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  si ossida a  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$  che precipita come  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Alla sorgente delle fonti ferruginose si formano quindi depositi rosso scuri di idrossido di ferro:



## Gli ioni metallici come acidi di Lewis; i composti di coordinazione

### - Acidi e basi - definizione di Lewis

un **acido** è una sostanza capace di **accettare un doppietto elettronico** da un'altra specie chimica detta base  
una **base** è una sostanza capace di **cedere un doppietto elettronico** a un'altra specie chimica detta acido

Gli ioni metallici hanno **orbitali vuoti a bassa energia** che possono **accettare doppietti elettronici** da parte di una base e sono quindi degli **acidi di Lewis**.

**Esempio  $\text{Fe}^{2+}$** ; il guscio di valenza è composto da cinque orbitali 3d un orbitale 4s, e tre orbitali 4p.

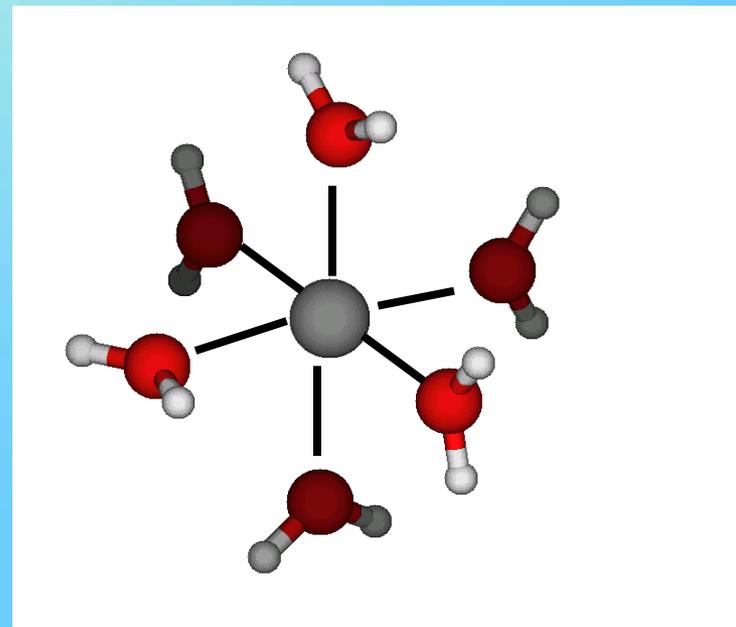
**Configurazione elettronica  $3d^6 \Rightarrow$  tre orbitali pieni e sei orbitali vuoti** che possono accettare doppietti elettronici da una base

## Gli ioni metallici come acidi di Lewis; i composti di coordinazione

Quando lo ione  $\text{Fe}^{2+}$  forma un *numero di legami superiore rispetto al suo numero di ossidazione* (n. ossidazione = 2 in questo caso) si dice che lo ione  $\text{Fe}^{2+}$  forma un **composto di coordinazione**.

In un composto di coordinazione la base che dona il doppietto elettronico viene chiamata **legante** e il numero di doppietti elettronici donati prende il nome di **numero di coordinazione**.

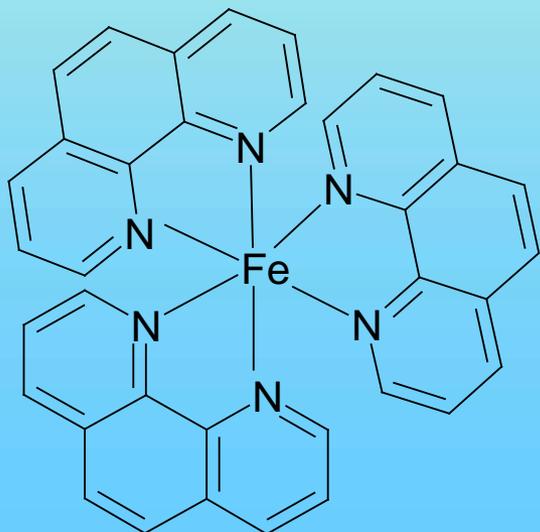
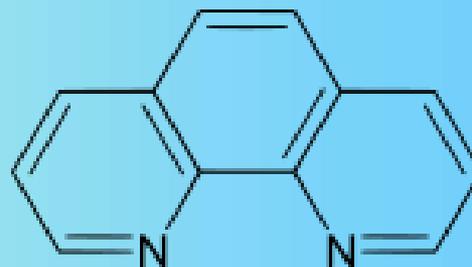
Lo ione  $\text{Fe}^{2+}$  disciolto in acqua forma un composto di coordinazione con sei molecole d'acqua. Lo ione in acqua a rigore andrebbe scritto come  **$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$**



## Il composto (1,10)fenantrolina-Fe(II)

La 1,10-fenantrolina è un composto organico aromatico, costituita da un anello benzenico e due anelli piridinici condensati.

I due atomi di azoto possiedono **due doppietti elettronici** che possono essere **ceduti ad uno ione metallico** per formare un **composto di coordinazione**.

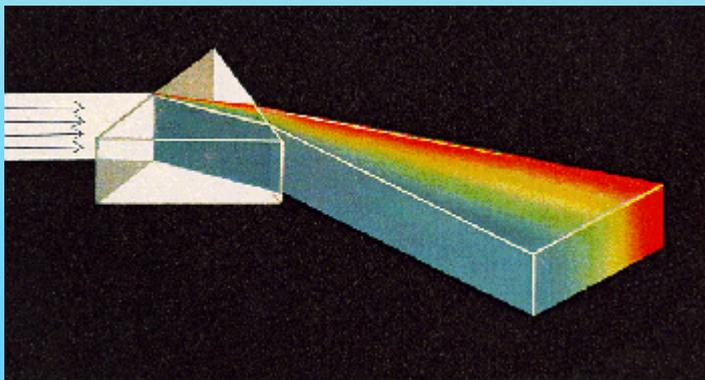


Lo ione  $\text{Fe}^{2+}$  reagisce con la fenantrolina sostituendo le molecole d'acqua coordinate allo ione con tre molecole di fenantrolina secondo la reazione:



# Il colore delle sostanze e la spettrofotometria UV-visibile

La **luce bianca** visibile è composta da tutte le radiazioni luminose dei **diversi colori** che compongono la scala cromatica visibile



Una **radiazione luminosa** ha le proprietà di un'**onda**: ogni colore ha una propria **lunghezza d'onda** (lambda,  $\lambda$ )

La luce bianca è l'insieme di tutte queste radiazioni aventi lunghezza d'onda diversa

# Il colore delle sostanze e la spettrofotometria UV-visibile

Un oggetto ha **colore bianco** quando **riflette tutta la radiazione** luminosa incidente su di esso mentre ha **colore nero** quando **assorbe tutta la radiazione** luminosa.

Il **colore** delle sostanze/molecole è dovuto alla loro capacità di **assorbire solo alcune componenti** “colorate” della luce.

Il colore è dovuto alle componenti della luce **non** assorbite.

Un campione che assorbe la radiazione **rossa** appare di colore **blu-verde** (il colore della radiazione luminosa non assorbita).

Maggiore è la concentrazione della sostanza che assorbe nel **rosso**, più intenso è il colore **blu-verde** emesso

# Il colore delle sostanze e la spettrofotometria UV-visibile

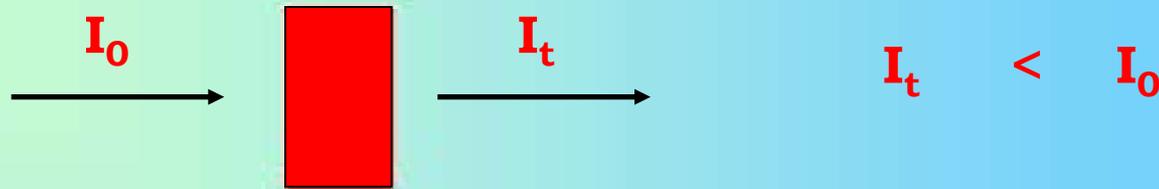
## Lunghezze d'onda nella regione del visibile

La lunghezza d'onda della radiazione assorbita e la sua quantità può essere **misurata** da uno strumento detto **spettrofotometro**.

Guardando un oggetto colorato il nostro occhio funziona da rivelatore della radiazione luminosa riflessa dall'oggetto che ha assorbito solo una parte della luce bianca.

Lunghezza d'onda [nm]	Colore assorbito	Colore trasmesso
380 - 420	Violetto	Giallo - verde
410 - 440	Violetto - blu	Giallo
440 - 470	Blu	Arancione
470 - 500	Blu - Verde	Rosso
500 - 520	Verde	Porpora
520 - 550	Giallo - verde	Violetto
550 - 580	Giallo	Violetto - blu
580 - 620	Arancione	Blu
620 - 680	Rosso	Blu - Verde
680 - 780	Porpora	Verde

Quando una radiazione elettromagnetica viene assorbita da un campione



$$A = \log (I_0/I_t)$$

### **Assorbanza**

grandezza che indica la quantità di radiazione assorbita

$$I_t = I_0 \text{ (assenza di assorbimento)} \quad \longrightarrow \quad A = 0$$

$$I_t = 0.10 I_0 \text{ (90\% radiazione assorbita, 10\% trasmesso)} \quad \longrightarrow \quad A = 1$$

L'assorbanza è direttamente proporzionale alla concentrazione della specie,  $C$ , che assorbe la radiazione nel campione:

$$A \propto C$$

Questa relazione viene utilizzata nell'analisi quantitativa perchè misurando l'assorbanza di un campione è possibile ricavare la quantità del campione che ha dato l'assorbimento.

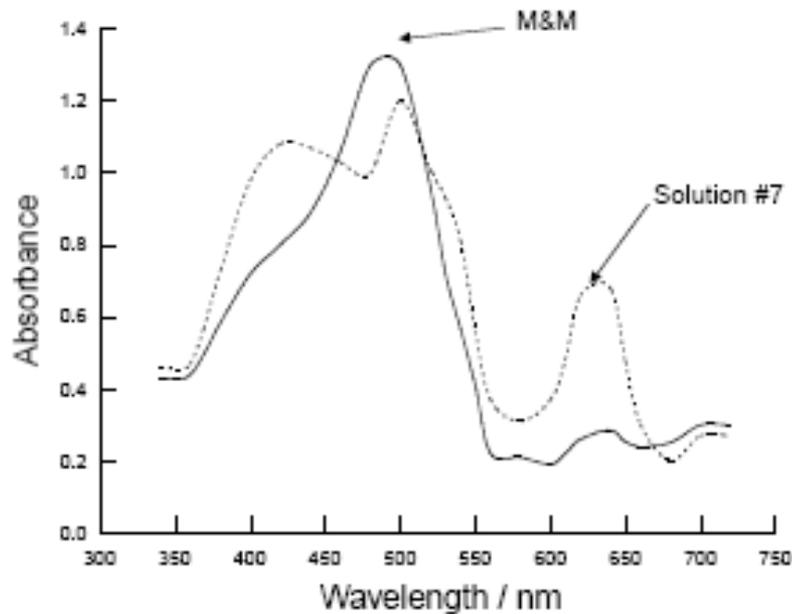


Figure 1. Comparison between the absorption spectra of the M&M extract and the artificial brown (solution 7). The correspondence between the three peaks is easily observed.

Il grafico in cui si riporta la quantità di radiazione visibile assorbita in funzione della lunghezza d'onda prende il nome di **spettro di assorbimento**

**retta di calibrazione** in cui si diagramma l'assorbanza misurata per una serie di **soluzioni a concentrazione esattamente nota** della specie chimica analizzata, contro la stessa concentrazione

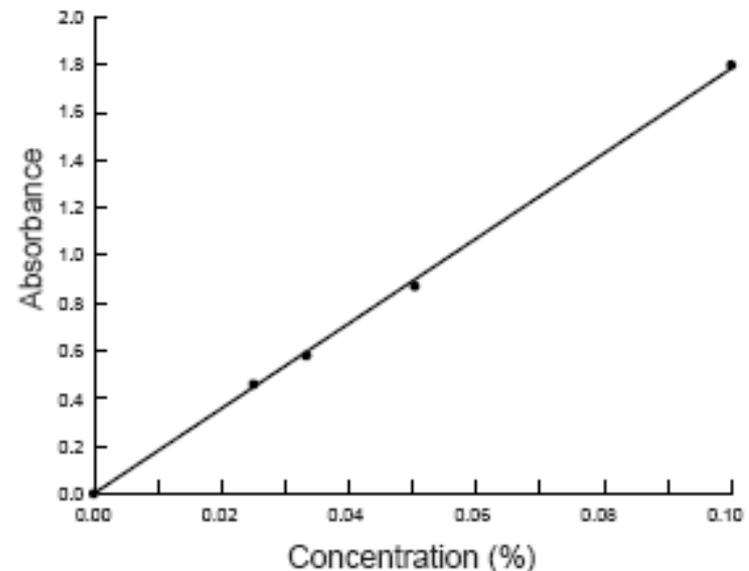


Figure 2. Beer-Lambert law illustrated for the absorbance at 620 nm, for solutions 6, 7, 5, 4, and 3 (from left to right). The origin is the blank.

# Procedimento

## Costruzione della retta di calibrazione:

In 4 matracci tarati da 100 ml si aggiungono esattamente con una buretta 5.00 , 10.0, 15.0 e 20,0 ml di soluzione madre (20 mg/L di  $\text{Fe}^{2+}$ ), ed in ogni matraccio si aggiungono:

- 1 ml di soluzione di idrossilammina cloridrato-
- 5 ml di soluzione di fenantrolina
- 10 ml di soluzione di tampone acetico 1M

Si porta a volume con acqua deionizzata e si agita.

Si prepara in un quinto matraccio un bianco costituito dagli stessi reagenti tranne la soluzione di ferro.

Si attendono 10 minuti per equilibrare le soluzioni, quindi si misurano alla lunghezza d'onda di 510 nm le assorbanze delle soluzioni standard preparate, utilizzando come bianco la miscela dei reagenti non contenente ferro ed avendo cura di :

- avvinare preventivamente la cuvetta portacampioni con la soluzione
- pulire ed asciugare bene le pareti esterne della cuvetta
- inserire la cuvetta con le pareti trasparenti perpendicolari al raggio
- con i dati ottenuti si costruisce la curva di calibrazione Assorbanza/-concentrazione.

## **Procedimento**

### **Determinazione della concentrazione della soluzione incognita:**

Il campione incognito fornito dal docente nel matraccio da 10 ml viene trasferito quantitativamente in un matraccio tarato da 100 ml e trattato come le soluzioni standard, si misura l'assorbanza alla lunghezza d'onda prescelta e in base alla curva di calibrazione si determina la concentrazione nel campione iniziale.

# DUREZZA

La durezza di un'acqua è definita come la concentrazione di ioni metallici polivalenti ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  ecc.).

Poiché gli ioni  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  sono in genere presenti in concentrazioni di gran lunga maggiori rispetto agli altri ioni polivalenti, la durezza è associata alla concentrazione di tali ioni.

La presenza di calcio non è dannosa per la salute, e l'acqua può essere considerata potabile anche se è molto dura. Un limite comunemente adottato è di 500 mg/L (espresse come  $\text{CaCO}_3$ ).

# DUREZZA

La durezza si esprime generalmente in mg/L di  $\text{CaCO}_3$   
Sono in progressivo disuso alcuni modi per esprimere la durezza quali:

Gradi francesi: l'espressione della durezza in °F corrisponde ai mg di  $\text{CaCO}_3$  contenuti in 100 mL di campione.

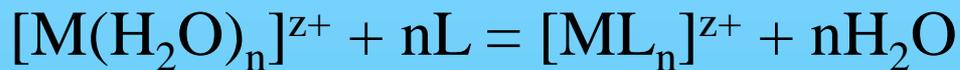
Gradi tedeschi: l'espressione della durezza in gradi tedeschi corrisponde ai mg di  $\text{CaO}$  contenuti in 100 mL di campione.

# DUREZZA

La durezza di un'acqua può essere determinata per mezzo di una *titolazione complessometrica*.

I complessi o composti di coordinazione sono dei composti in cui delle specie neutre o anioniche elettrone-donatrici i leganti (basi di Lewis) formano legami covalenti dativi con uno ione positivo (acido di Lewis).

In soluzione acquosa poiché lo ione metallico è idratato, la reazione consiste nello spostamento del legante acqua da parte di un legante più basico (base di Lewis più forte)



## Gli ioni metallici come acidi di Lewis; i composti di coordinazione

### - Acidi e basi - definizione di Lewis

un **acido** è una sostanza capace di **accettare un doppietto elettronico** da un'altra specie chimica detta base

una **base** è una sostanza capace di **cedere un doppietto elettronico** a un'altra specie chimica detta acido

Gli ioni metallici hanno **orbitali vuoti a bassa energia** che possono **accettare doppietti elettronici** da parte di una base e sono quindi degli **acidi di Lewis**.

**Esempio  $\text{Fe}^{2+}$** ; il guscio di valenza è composto da cinque orbitali 3d un orbitale 4s, e tre orbitali 4p.

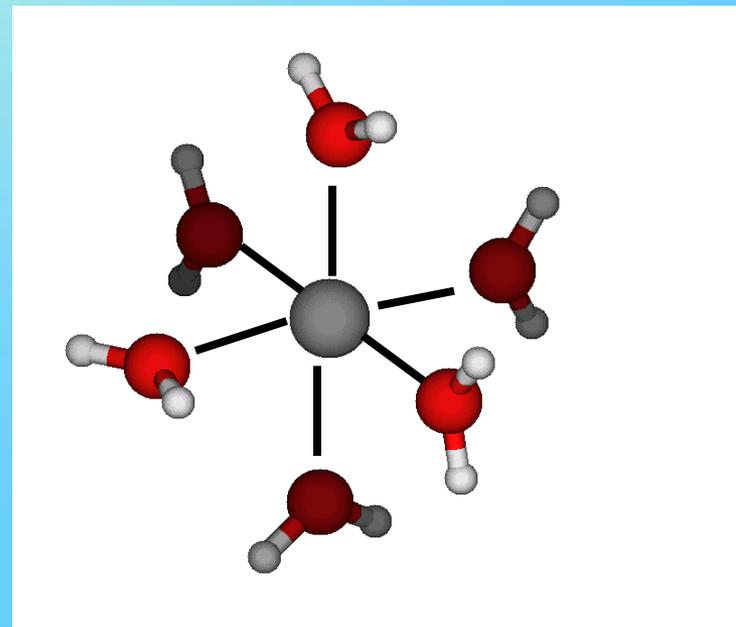
**Configurazione elettronica  $3d^6 \Rightarrow$  tre orbitali pieni e sei orbitali vuoti** che possono accettare doppietti elettronici da una base

## Gli ioni metallici come acidi di Lewis; i composti di coordinazione

Quando lo ione  $\text{Fe}^{2+}$  forma un *numero di legami superiore rispetto al suo numero di ossidazione* (n. ossidazione = 2 in questo caso) si dice che lo ione  $\text{Fe}^{2+}$  forma un *composto di coordinazione*.

In un composto di coordinazione la base che dona il doppietto elettronico viene chiamata *legante* e il numero di doppietti elettronici donati prende il nome di *numero di coordinazione*.

Lo ione  $\text{Fe}^{2+}$  disciolto in acqua forma un composto di coordinazione con sei molecole d'acqua. Lo ione in acqua a rigore andrebbe scritto come  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

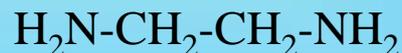


# DUREZZA

I leganti che dispongono di un solo doppietto elettronico per formare il legame con lo ione metallico centrale vengono definiti *monodentati* (es.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , ecc.). I leganti che avendo a disposizione più doppietti elettronici possono formare più di un legame e vengono definiti *polidentati* (*bidentati*, *tridentati*, *tetradentati* ecc.).

Esempi di leganti polidentati (o chelanti)

Etilendiammina (EN) ( $n=2$ )



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



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

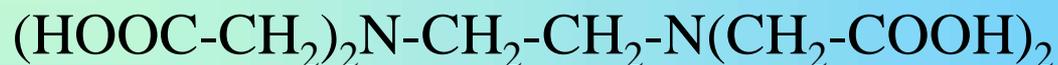


**ac. etilen-diammino-tetra-acetico (EDTA) ( $n=6$ )**



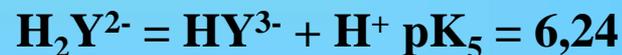
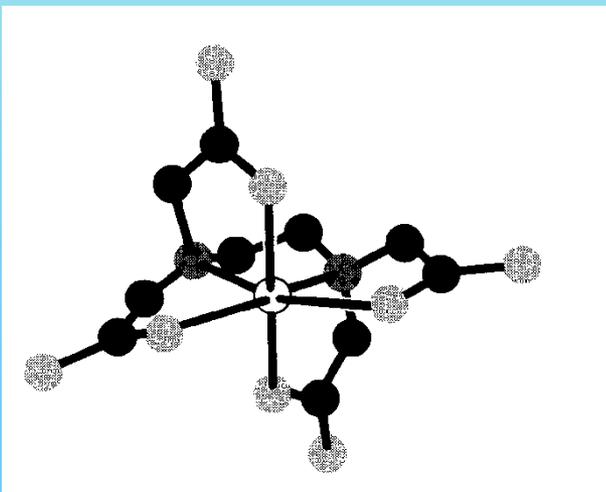
# DUREZZA

acido etilen-diammino-tetra-acetico (EDTA) (n = 6)



è il composto che viene utilizzato per la determ. della durezza

L'EDTA forma dei composti di coordinazione molto stabili in rapporto 1:1 con numerosi gli ioni metallici



# DUREZZA

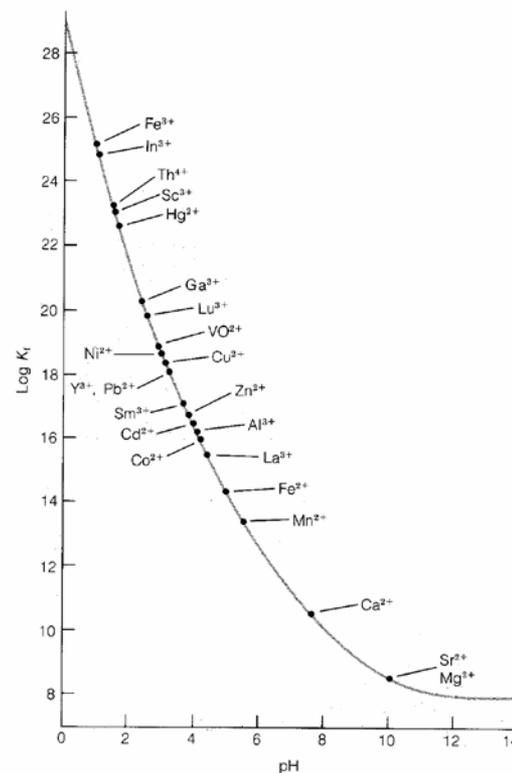
**Tabella 14-1**

Costanti di formazione per i complessi dell'EDTA \*

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

Per poter legare lo ione metallico l'EDTA deve essere presente nella sua forma completamente deprotonata (Y<sup>4-</sup>). Quindi a seconda del metallo si deve operare a pH sufficientemente elevati da permettere la formazione del complesso



# DETERMINAZIONE DELLA DUREZZA

## Titolazione simultanea di $\text{Ca}^{2+}$ e $\text{Mg}^{2+}$ (durezza totale)

Si misurano esattamente (con pipetta) 50 mL di acqua da analizzare e si trasferiscono in una beuta. Si aggiungono 25 mL di soluzione tampone ammoniacale, ed una punta di spatola di ERIO T. Si titola poi con EDTA, fermandosi quando il colore della soluzione cambia *definitivamente* da rosso a blu. Si calcola la concentrazione totale (in mmoli/L) di calcio e magnesio, e la durezza in gradi.

ATTENZIONE: se sono presenti molti ioni idrogenocarbonato,  $[\text{HCO}_3^-]$ , a pH 10 si formerà un precipitato di  $\text{CaCO}_3$  che può anche essere invisibile. Questo precipitato tenderà a sciogliersi lentamente man mano che la titolazione procede, ed il colore della soluzione oscillerà ripetutamente tra blu e rosso. La titolazione sarà conclusa solo quando *tutto il  $\text{CaCO}_3$*  sarà sciolto, per cui il colore non muterà più. Se ciò si verifica, per rendere più veloce l'analisi, può essere opportuno aggiungere preventivamente 1-2 mL di HCl concentrato e bollire un minuto, per eliminare i carbonati sotto forma di  $\text{CO}_2$ . Solo a questo punto si raffredda, si neutralizza con la soluzione di KOH a disposizione e si segue la procedura standard.

# DETERMINAZIONE DELLA DUREZZA

## *Titolazione di $Ca^{2+}$*

Si misurano esattamente (con pipetta) 50 mL di acqua da analizzare e si trasferiscono in una beuta. Si aggiungono 8 mL di KOH 8 M, si aggiungono circa 50 mL di acqua distillata e si omogeneizza agitando. Si lascia riposare per 5 minuti, durante i quali si formerà un precipitato di  $Mg(OH)_2$  (che può anche essere invisibile). Si aggiunge una punta di spatola di Calcon, e si aggiunge gocciolando la soluzione di EDTA, fino a che la soluzione vira dal rosso al blu. Si calcola la concentrazione (in mmoli/L) di calcio e, per differenza, quella di magnesio.

**ATTENZIONE:** se l'acqua è ricca di carbonati, bisogna procedere come al punto precedente.

