L'analisi volumetrica: le titolazioni

Unità didattica 2 · Teoria ed Esercitazioni di Chimica Analitica · Prof. Michele Del Carlo · Università degli Studi di Teramo

Dispensa di supporto allo studio: integra gli appunti personali, le slide della lezione e il testo di riferimento Skoog, West, Holler, Crouch, Fondamenti di Chimica Analitica (EdiSES). La sequenza degli argomenti segue quella delle tre lezioni dell'unità: titolazioni acido-base, di ossidoriduzione e complessometriche.

Parte prima - Principi dell'analisi volumetrica e titolazioni acido-base

1.1 Che cos'è una titolazione

Il lavoro di laboratorio comporta molto spesso la determinazione quantitativa di uno o più composti presenti in un campione. Tra le tecniche di impiego più generale vi è la titolazione, il metodo fondante dell'analisi volumetrica: la lenta aggiunta di volumi accuratamente misurati di una soluzione a concentrazione nota (il titolante) a una soluzione a concentrazione incognita (il titolando), in condizioni tali che le sostanze reagiscano quantitativamente, rapidamente e senza reazioni collaterali. La titolazione è completata quando il soluto a concentrazione incognita è stato interamente trasformato dal titolante nei prodotti di reazione, e il completamento è segnalato da una variazione apprezzabile di qualche proprietà chimica o fisica della soluzione, spesso resa visibile da una sostanza ausiliaria aggiunta allo scopo: l'indicatore.

La qualità del risultato dipende in modo cruciale dalla qualità del titolante. Le soluzioni standard si preparano da standard primari (sostanze di elevata purezza, stabili, non igroscopiche, di peso equivalente elevato: ad esempio il carbonato di sodio per la standardizzazione degli acidi o il ftalato acido di potassio per le basi) oppure si standardizzano contro di essi: NaOH e KOH, che assorbono umidità e CO_2 dall'aria, non sono standard primari e la loro concentrazione va sempre verificata.

1.2 Punto equivalente e volume equivalente

Considerando una generica reazione A + B → AB, si definisce punto equivalente il punto al quale è stata aggiunta al titolando una quantità esattamente stechiometrica di titolante: per stechiometria 1:1, le moli di A eguagliano le moli di B. Esprimendo le concentrazioni in molarità, al punto equivalente vale la relazione $V_o C_o = C_T \cdot V_{eq}$, dove V_o e C_o sono volume e concentrazione del titolando, C_T la concentrazione del titolante e V_{eq} il volume equivalente, cioè il volume di titolante necessario a raggiungere l'equivalenza. La relazione vale per la stechiometria 1:1; per una reazione generica aA + tT → prodotti (A analita, T titolante) diventa $C_o V_o = (a/t) \cdot C_T \cdot V_{eq}$. Da questa uguaglianza, noti tre termini, si ricava il quarto: con il fattore stechiometrico appropriato, è l'equazione di lavoro di tutta la volumetria.

1.3 I tipi di titolazione e i requisiti della reazione

Le titolazioni si classificano in base alla reazione su cui si basano: acido-base (neutralizzazione di un acido da parte di una base o viceversa), di ossidoriduzione (reazione tra un ossidante e un riducente), complessometriche (formazione di composti di coordinazione tra un legante e uno ione metallico) e di precipitazione (formazione di un composto poco solubile). Qualunque sia il tipo, la reazione deve soddisfare quattro requisiti: decorrere rapidamente verso i prodotti; essere quantitativa; non dare luogo a reazioni collaterali; manifestare al punto equivalente una variazione apprezzabile di una proprietà chimica o chimico-fisica del sistema. Reazioni lente o incomplete non sono titolabili direttamente: in questi casi si ricorre a strategie indirette o a retrotitolazioni.

1.4 Punto equivalente e punto finale: l'errore di titolazione

Occorre distinguere il punto equivalente teorico dal punto finale sperimentale, cioè il punto al quale si sospende l'aggiunta del titolante sulla base di una marcata variazione osservabile: il cambiamento di colore di un reagente o di un indicatore, l'intorbidamento per formazione di una fase insolubile, la variazione della conducibilità, della differenza di potenziale tra due elettrodi immersi nella soluzione o della corrente che l'attraversa. La differenza tra il volume effettivamente erogato V_f e il volume teorico V_{eq} rappresenta l'errore di titolazione, $E_t = V_f - V_{eq}$ (positivo se si oltrepassa l'equivalenza): un errore sistematico che si minimizza scegliendo opportunamente il sistema di rivelazione e che può essere corretto sperimentalmente con una titolazione del bianco.

1.5 Gli indicatori acido-base

Gli indicatori acido-base sono molecole che cambiano colore al variare del pH: acidi o basi deboli le cui forme coniugate hanno colori differenti. Per un indicatore generico HIn vale l'equilibrio $HIn + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + In^-$, con il colore della forma indissociata HIn diverso da quello della forma dissociata In^-. Aggiunto in quantità trascurabile rispetto ai reagenti, l'indicatore non perturba la titolazione ma ne segnala il progresso.

Ciascuna forma contribuisce al colore in proporzione alla propria concentrazione, per cui il colore percepito dipende dal rapporto $[In^-]/[HIn]$: l'occhio distingue il colore di una forma solo quando questa è in concentrazione almeno dieci volte superiore all'altra. Applicando la relazione di Henderson-Hasselbalch all'indicatore ($pH = pK_{In} + \log [In^-]/[HIn]$) si ottiene che il colore basico prevale per $pH \geq pK_{In} + 1$ e il colore acido per $pH \leq pK_{In} - 1$: l'intervallo di viraggio, cioè l'intervallo di pH in cui si osserva la variazione di colore, è quindi di circa due unità di pH centrate sul pK_{In}.

1.6 Le curve di titolazione acido forte - base forte

Per seguire l'andamento di una titolazione si costruisce la curva di titolazione, riportando il pH in funzione del volume di titolante aggiunto. Nel caso acido forte - base forte (ad esempio 25,0 mL di HCl 0,100 M titolati con NaOH 0,100 M) la curva si calcola in quattro regioni: prima dell'aggiunta il pH è dato dalla concentrazione dell'acido; prima dell'equivalenza dall'acido residuo non ancora neutralizzato; al punto equivalente la soluzione contiene solo acqua e sale neutro, e il pH vale 7,00; oltre l'equivalenza il pH è governato dall'eccesso di base. Il tratto caratteristico è il salto: fino a circa il 90% del volume equivalente il pH varia lentamente, poi in corrispondenza del punto equivalente si osserva una variazione di parecchie unità di pH per piccolissime aggiunte di titolante.

L'ampiezza del salto dipende dalla concentrazione dei reattivi: con soluzioni 1 M o 0,1 M il salto è ampio e l'errore nella determinazione del punto equivalente è quasi insignificante; diluendo, il salto si contrae (circa 2 unità di pH per soluzioni 0,001 M) e l'errore cresce, stimabile nell'ordine dello 0,1% per soluzioni 0,01 M e dell'1% per soluzioni 0,001 M. In generale non è possibile eseguire titolazioni acido forte - base forte con reattivi di concentrazione inferiore a 10^{-3} M con rivelazione visiva del punto finale.

1.7 La scelta dell'indicatore

L'indicatore andrebbe scelto in modo che il viraggio avvenga esattamente al pH del punto equivalente; poiché ciò non è sempre possibile, si sceglie un indicatore il cui pK_{In} sia quanto più vicino possibile a quel pH o, più in generale, il cui intervallo di viraggio sia interamente compreso nel salto di pH della curva. Se l'intervallo di viraggio cade sulla parte ripida della curva, il viraggio è netto e l'errore trascurabile. Nella titolazione acido forte - base forte 0,1 M il salto di pH intorno al punto equivalente (tra lo 0,1% prima e lo 0,1% dopo il volume equivalente) va da circa 4,3 a 9,7, e qualsiasi indicatore con pK_{In} compreso all'incirca tra 4,5 e 9,5 è utilizzabile (verde di bromocresolo, rosso metile, blu di bromotimolo, fenolftaleina); il metilarancio ($pK_{In} \approx 3{,}5$, viraggio 3,1-4,4) non soddisfa questo criterio, ma resta accettabile in pratica perché il suo viraggio si completa a pH 4,4, già all'interno del salto, con un errore per difetto dell'ordine dello 0,1%; per le titolazioni di acidi o basi deboli la scelta è molto più vincolata e va fatta analizzando la curva. La costruzione preliminare della curva di titolazione serve esattamente a questo: prevedere il salto di pH intorno al punto di equivalenza e scegliere il sistema di rivelazione.

1.8 La titolazione di un acido debole

La titolazione di un acido debole con base forte attraversa quattro regimi chimici distinti. All'inizio la soluzione contiene solo l'acido debole e il pH si calcola dalla sua concentrazione e dalla sua costante di dissociazione (per acido acetico 0,1 M, $K_a = 1{,}75\times10^{-5}$, il pH è circa 2,9). Dopo le prime aggiunte la soluzione contiene acido residuo e base coniugata formata: è una soluzione tampone, e il pH segue la relazione di Henderson-Hasselbalch; a metà titolazione, in particolare, pH = pKa. Al punto di equivalenza tutto l'acido è stato convertito nella base coniugata: il pH è governato dall'idrolisi basica dell'anione ($K_b = K_w/K_a$) ed è quindi maggiore di 7. Oltre l'equivalenza, il pH è determinato dall'eccesso di base forte, calcolato come moli di OH^- aggiunte meno quelle consumate dalla neutralizzazione.

Per la titolazione di acido acetico 0,1 M con NaOH 0,1 M il pH al punto equivalente è circa 8,7: l'indicatore adatto è la fenolftaleina, che vira tra 8,3 e 10,0, mentre un indicatore a viraggio acido come il metilarancio virerebbe molto prima dell'equivalenza introducendo un grave errore negativo. Si noti la regola generale: più debole è l'acido titolato, più il punto equivalente si sposta verso pH basici e più piccolo diventa il salto: la fattibilità dipende però dal prodotto tra concentrazione e costante acida, non dalla sola Ka: come regola pratica la titolazione visiva in acqua richiede $C\cdot K_a \geq 10^{-8}$ circa (per un acido 0,1 M, $K_a \geq 10^{-7}$), e per acidi più deboli o più diluiti il salto diventa troppo piccolo per essere rilevato con un indicatore.

1.9 Applicazioni: l'acidità dell'olio di oliva

L'acidità esprime la percentuale in peso di acidi grassi liberi nell'olio, espressa come grammi di acido oleico per 100 grammi di campione. Gli acidi grassi liberi derivano dall'idrolisi enzimatica dei trigliceridi (lipolisi) a opera delle lipasi naturalmente presenti nel frutto o prodotte da microrganismi: per questo l'acidità di un olio nuovo riflette la qualità e lo stato sanitario delle olive e le condizioni di conservazione pre-molitura, mentre in un olio conservato riflette lo stato di conservazione. L'acidità è il parametro cardine della classificazione merceologica: l'olio extravergine non può superare 0,8 g/100 g, l'olio di oliva raffinato 0,3 g/100 g, l'olio di oliva (taglio di raffinato e vergine) 1 g/100 g; limiti analoghi valgono per gli oli di sansa.

La determinazione è una titolazione acido-base in mezzo non acquoso: si pesano circa 5 g di olio in beuta, si sciolgono in 50 mL di miscela etere etilico/etanolo 95% 1:1, preventivamente neutralizzata con KOH in presenza di fenolftaleina (accorgimento essenziale: una miscela non neutralizzata introdurrebbe un errore sistematico), e si titola con KOH 0,1 M fino a colorazione rosa persistente per almeno 10 secondi. Il risultato si calcola come Acidità% = V·c·(282/1000)·(100/m), dove V e c sono volume (mL) e concentrazione (mol/L) del KOH, 282 è il peso molecolare dell'acido oleico e m la massa di campione in grammi: l'analisi dimensionale mostra che si tratta semplicemente delle moli di KOH convertite in grammi di acido oleico e rapportate a 100 g di olio.

> ***Nota.*** *La procedura è qui descritta in forma semplificata a scopo didattico. Il metodo ufficiale (normativa dell'Unione europea sulle caratteristiche degli oli di oliva e relativi metodi di analisi, allineati ai metodi del Consiglio Oleicolo Internazionale) può discostarsene in alcuni parametri operativi, ad esempio la massa di campione da prelevare in funzione dell'acidità attesa, il volume della miscela solvente o la buretta da impiegare: per le determinazioni con valore ufficiale occorre fare riferimento al testo del metodo vigente.*

1.10 Applicazioni: acidità totale e acidità volatile del vino

L'acidità totale misura la quantità di acidi liberi presenti nel mosto o nel vino: tartarico, malico, citrico, lattico, succinico, acetico e acidi minori. La titolazione di una miscela di acidi deboli con base forte presenta un punto di equivalenza spostato verso valori alcalini (circa pH 9); tuttavia nel vino sono presenti i polifenoli, che a pH superiori a 7 si comportano da acidi debolissimi e verrebbero titolati insieme agli acidi: per questo si adotta come punto finale convenzionale pH = 7. La CO_2 è per definizione esclusa dall'acidità totale: il campione va perciò decarbonicato prima della titolazione, tenendolo in agitazione sotto vuoto a temperatura ambiente. Si titola con NaOH 0,1 M usando come indicatore il blu di bromotimolo (viraggio a netta colorazione verde-blu) oppure seguendo il pH al pHmetro, e il risultato si esprime in g/L di acido tartarico.

L'acidità volatile è costituita dagli acidi della serie acetica (acido acetico con piccole quantità di propionico, butirrico e formico), liberi e salificati, esclusi CO_2 e SO_2. L'acido acetico si forma normalmente durante la fermentazione, ma produzioni anomale segnalano alterazioni microbiche: la normativa europea fissa un tenore massimo di 18 meq/L per i vini bianchi e rosati e di 20 meq/L per i rossi (pari a circa 1,08 e 1,20 g/L di acido acetico), oltre il quale il vino non è commerciabile, salvo deroghe previste per specifiche tipologie. La determinazione sfrutta la volatilità di questi acidi: si separano per distillazione in corrente di vapore (gli acidi fissi come tartarico e malico non distillano) e si titola il distillato con NaOH in presenza di fenolftaleina, esprimendo il risultato in g/L di acido acetico. Anche la SO_2 libera e combinata distilla e verrebbe titolata come acido: la si determina per iodometria sullo stesso distillato e la sua acidità si sottrae sempre da quella del distillato; analogamente si sottrae l'acidità dell'eventuale acido sorbico aggiunto al vino. È un esempio istruttivo di come un pretrattamento separativo conferisca selettività a una tecnica intrinsecamente aspecifica come la titolazione acido-base.

> ***Nota.*** *Anche in questo caso la procedura è semplificata: il metodo ufficiale per l'acidità volatile (metodo OIV-MA-AS313-02) può discostarsene in alcuni dettagli operativi, come i trattamenti preliminari del campione e i requisiti di idoneità dell'apparecchio di distillazione, ai quali occorre attenersi per le determinazioni con valore ufficiale.*

1.11 Applicazioni: succhi di frutta, latte, aceto

Nei succhi di frutta l'acido predominante varia con il frutto: citrico negli agrumi, malico in mele e pere, tartarico nell'uva; l'acidità si esprime convenzionalmente in g/L di un acido di riferimento, che può essere l'acido predominante oppure, per uniformità di confronto, l'acido tartarico: va quindi sempre indicato l'acido scelto. Espressi come acido tartarico, i valori minimi tipici vanno da 3 g/L (pere, mele, pesche) a 5 g/L (agrumi). La titolazione si esegue con NaOH 0,1 M su campione diluito, fino al punto finale convenzionale di pH 8,1 rilevato al pHmetro o con fenolftaleina (viraggio a pH 8,2-8,4); per i campioni ricchi di CO_2 si porta brevemente a ebollizione prima di completare la titolazione, per allontanare l'anidride carbonica che verrebbe titolata come acido.

Il latte fresco ha pH molto vicino a 6,6 e una lieve acidità titolabile naturale, che non è dovuta all'acido lattico, praticamente assente nel latte appena munto, ma ai suoi costituenti acidi: caseine, fosfati, citrati e CO_2 disciolta. A questa acidità naturale si aggiunge, con la fermentazione lattica del lattosio, l'acidità di sviluppo dovuta all'acido lattico: un'acidificazione incipiente abbassa il pH e preannuncia problemi tecnologici seri (coagulazione, difetti nella caseificazione). Poiché il latte è naturalmente tamponato da proteine, fosfati e citrati, la titolazione dell'acidità è più sensibile del semplice pH nel rivelare le prime fasi della fermentazione. L'acidità titolabile si esprime convenzionalmente come acido lattico (per un latte fresco normale circa 0,15-0,17%, cioè 1,5-1,7 g/L) oppure in gradi Soxhlet-Henkel (°SH), definiti come i mL di NaOH 0,25 M necessari a neutralizzare 100 mL di latte (latte fresco normale: circa 6,5-7,5 °SH; 1 °SH corrisponde a 0,0225 g di acido lattico per 100 mL). Operativamente si titolano 50 mL di latte con NaOH 0,25 M in presenza di fenolftaleina fino a colorazione rosa persistente per più di 30 secondi, tenendo a fianco un campione non titolato come riferimento di colore; il volume impiegato va moltiplicato per 2 per ottenere i °SH, oppure si esprime direttamente in °SH/50 mL, come d'uso nella pratica casearia italiana (circa 3,2-3,8 °SH/50 mL per un latte normale).

Nell'aceto di vino l'acidità totale, costituita essenzialmente da acido acetico, non deve essere inferiore al 6% (grammi di acido acetico per 100 mL). La determinazione è immediata: 1 mL di aceto diluito con acqua si titola con NaOH 0,1 M e fenolftaleina, e i calcoli seguono lo schema consueto: (mL NaOH × M × 6,0)/mL di aceto dà i g di acido acetico per 100 mL (il fattore 60 al posto di 6,0 fornisce i g/L). Per un aceto al 6% si consumano circa 10 mL di NaOH 0,1 M per mL di campione.

Parte seconda - Le titolazioni di ossidoriduzione

2.1 Le reazioni redox

L'analisi volumetrica per ossidoriduzione si fonda su reazioni in cui gli elettroni vengono trasferiti da una specie a un'altra. Si definisce ossidazione la perdita di elettroni da parte di una molecola, atomo o ione, e riduzione l'acquisto di elettroni; l'agente ossidante è la specie che accetta elettroni (e si riduce), l'agente riducente quella che li dona (e si ossida). Nell'esempio classico $Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightarrow Fe^{3+} + Ce^{3+}$, il cerio(IV) acquista un elettrone dal ferro e si comporta da ossidante, riducendosi e diminuendo il proprio numero di ossidazione; il ferro(II) è il riducente, si ossida e aumenta il numero di ossidazione. Le due semireazioni non possono mai essere osservate isolatamente: a ogni donatore di elettroni deve corrispondere un accettore.

Nelle titolazioni redox dirette il titolante è più spesso un ossidante forte (permanganato, dicromato, cerio(IV), iodio): le soluzioni standard dei riducenti tendono a essere ossidate dall'ossigeno atmosferico, per cui il loro titolo non è stabile e va verificato di frequente. Per questo i titolanti riducenti si impiegano soprattutto nei metodi indiretti, come il tiosolfato nelle titolazioni iodometriche (§2.7). Di una titolazione redox è importante conoscere il peso equivalente ossidimetrico, legato al numero di elettroni trasferiti nella semireazione (per il permanganato in ambiente acido, che scambia 5 elettroni, il peso equivalente è un quinto del peso molecolare), e la forza con cui gli elettroni vengono trasferiti, espressa dal potenziale di ossidoriduzione descritto dall'equazione di Nernst.

2.2 La scelta del titolante e i potenziali standard

Il titolante si sceglie in base al potenziale standard di riduzione E° o, meglio, al potenziale formale $E^{\circ\prime}$, che tiene conto delle condizioni reali del mezzo (pH, forza ionica, complessazione). Se l'ossidante ha un E° superiore di parecchi decimi di volt a quello del riducente, la reazione procede spontaneamente fino a completarsi; se i due potenziali sono simili, all'equilibrio coesistono reagenti e prodotti e la reazione è incompleta; se il riducente ha un potenziale nettamente superiore a quello dell'ossidante, le due sostanze in pratica non reagiscono. Il criterio si quantifica ricordando che la costante di equilibrio della reazione è legata alla differenza dei potenziali standard da $\log K = n \cdot \Delta E^\circ / 0{,}0592$ (a 25 °C, con n numero di elettroni scambiati nella reazione bilanciata). La differenza necessaria per un salto netto all'equivalenza dipende quindi dal numero di elettroni scambiati: perché la reazione sia completa al 99,9% servono circa 0,36 V quando entrambe le semireazioni scambiano un elettrone ($n_1 = n_2 = 1$, $K \geq 10^6$, come nella reazione Fe^{2+}/Ce^{4+}), mentre bastano circa 0,18 V quando ne scambiano due ($n_1 = n_2 = 2$).

2.3 Gli indicatori di ossidoriduzione

Un indicatore redox è a sua volta un sistema redox, costituito da una forma ossidata di colore diverso da quella ridotta: $In(Ox) + ne^- \rightleftharpoons In(Red)$. Come per gli indicatori acido-base esiste un intervallo di viraggio, definito però in termini di potenziale: il colore della forma ossidata predomina quando il rapporto $[In(Ox)]/[In(Red)]$ supera 10, quello della forma ridotta quando è inferiore a 0,1, il che corrisponde a un intervallo di circa $E^\circ_{In} \pm 0{,}0592/n$ volt. L'indicatore va scelto in modo che questo intervallo cada nel salto di potenziale della titolazione. Esistono poi casi in cui l'indicatore non serve o è di tipo specifico: alcuni reattivi sono così intensamente colorati che il loro eccesso segnala da sé il punto finale, come il permanganato, la cui forma ossidata è visibile in viola anche a concentrazioni inferiori a 10^{-5} M; lo iodio, in presenza di salda d'amido, forma un complesso di inclusione blu intenso che funge da indicatore specifico sensibilissimo.

2.4 La permanganometria

Il permanganato di potassio è tra i titolanti ossidanti più usati. In ambiente acido è un ossidante energico e si riduce a Mn^{2+} scambiando cinque elettroni ($MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$, $E^\circ = +1{,}51$ V); in ambiente neutro o debolmente alcalino si riduce invece a MnO_2 con scambio di tre elettroni ($MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$, $E^\circ = +0{,}59$ V). Il valore $E^\circ = +1{,}695$ V, spesso riportato per la coppia MnO_4^-/MnO_2, si riferisce alla semireazione scritta in ambiente acido ($MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$), e il potenziale diminuisce al crescere del pH (a pH 7 vale circa 1,14 V): il permanganato è tanto più ossidante quanto più acido è il mezzo. In permanganometria non si usa indicatore: il punto finale è segnalato dalla colorazione rosa-porpora persistente impartita dalla prima goccia di permanganato in eccesso. Due avvertenze pratiche: la soluzione di $KMnO_4$ non è uno standard primario e va standardizzata (tipicamente con ossalato di sodio), e si decompone lentamente alla luce, per cui va conservata in bottiglie scure e ristandardizzata periodicamente.

Le applicazioni classiche condividono lo schema di una specie riducente titolata direttamente in ambiente acido: l'acqua ossigenata ($2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5O_2 + 8H_2O$), il ferro(II) ($MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$) e lo ione ossalato ($2MnO_4^- + 5H_2C_2O_4 + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$), oltre ad arsenico(III), stagno(II) ed esacianoferrato(II). Anche i nitriti si determinano con permanganato, ma per titolazione inversa (il campione si aggiunge alla soluzione acida di permanganato), perché l'acido nitroso è instabile in ambiente acido.

2.5 La determinazione del calcio nel vino

Il tenore di calcio nel vino va controllato perché, in funzione del pH e del titolo alcolometrico, concentrazioni elevate (indicativamente oltre 80 mg/L nei bianchi e 60 mg/L nei rossi) mettono a rischio la stabilità per superamento del prodotto di solubilità del tartrato di calcio, con comparsa di precipitati in bottiglia. Il metodo permanganometrico è un esempio di titolazione indiretta: il calcio, che non è né ossidabile né riducibile, viene precipitato quantitativamente come ossalato di calcio, e l'ossalato: in rapporto stechiometrico 1:1 con il calcio, viene poi titolato con permanganato.

La procedura si articola in tre fasi chimicamente distinte. Preparazione: a 50 mL di vino si aggiungono acido cloridrico e carbone, si porta a ebollizione e si filtra a caldo: l'acidificazione e il riscaldamento sciolgono eventuali precipitati di calcio già formati. Precipitazione: alla soluzione bollente si aggiungono ossalato di ammonio e rosso metile, e si alcalinizza con idrossido di ammonio fino al giallo-arancio dell'indicatore: il controllo del pH è critico, perché in ambiente troppo acido l'ossalato resta protonato e la precipitazione è incompleta, mentre in ambiente troppo basico coprecipitano idrossidi e carbonati; si lascia digerire un'ora e si filtra, lavando il precipitato. Titolazione: il precipitato si ridiscioglie in acido solforico diluito e l'acido ossalico liberato si titola a caldo (60-90 °C, senza portare all'ebollizione: la reazione è lenta a freddo ed è autocatalizzata dal Mn^{2+} prodotto) con $KMnO_4$ 0,02 M (0,1 N) o, dati i bassi tenori di calcio del vino, con una soluzione ancora più diluita, fino a rosa persistente, secondo la reazione $5C_2O_4^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$.

2.6 Iodimetria: la determinazione della SO_2

Lo iodio è un ossidante debole (coppia I_2/I^-, $E^\circ \approx 0{,}54$ V) e per questo selettivo: titola direttamente solo riducenti relativamente forti, come l'anidride solforosa e l'acido ascorbico. Nella titolazione della SO_2 del vino con iodio ($SO_2 + 2H_2O + I_2 \rightarrow SO_4^{2-} + 2I^- + 4H^+$) si usa la salda d'amido come indicatore: fino al punto finale ogni goccia di I_2 aggiunta viene immediatamente ridotta a ioduro e il complesso colorato non si forma; al punto finale la prima goccia di iodio in eccesso resta come I_2 e forma con l'amido il complesso blu persistente. Si ricordi che nel vino la SO_2 è presente in forma libera e in forma combinata, legata a composti di natura aldeidica come l'aldeide acetica: la titolazione diretta, in ambiente acido, misura la frazione libera; dopo idrolisi alcalina, che libera la SO_2 dalle combinazioni, una seconda titolazione fornisce la SO_2 totale, e la combinata si ottiene per differenza (totale – libera). Questo metodo iodometrico diretto (metodo di Ripper) è rapido, ma nei vini rossi tende a sovrastimare la SO_2, perché anche i polifenoli e l'eventuale acido ascorbico aggiunto riducono lo iodio, e il viraggio vi è poco visibile: come riferimento si impiegano metodi che separano prima la SO_2 per aspirazione o distillazione.

2.7 Il numero di perossidi dell'olio di oliva

Il contenuto di perossidi dell'olio, espresso come numero di perossidi in milliequivalenti di ossigeno attivo per kg, misura lo stato di degradazione ossidativa: i perossidi sono i prodotti primari dell'autossidazione radicalica dei grassi insaturi. La loro origine è molteplice: enzimatica (lipossigenasi naturalmente presenti nel frutto), legata a condizioni ambientali o di raccolta sfavorevoli (gelate, infestazioni, cattiva conservazione delle olive), a errori di processo o scarsa igiene in frangitura, e infine all'esposizione dell'olio a luce, calore e aria. I perossidi sono a loro volta instabili: la loro ulteriore ossidazione genera aldeidi e chetoni (composti di ossidazione secondaria), responsabili dell'irrancidimento percepibile; per l'olio extravergine il limite normativo è di 20 meq O_2/kg.

La determinazione è una titolazione iodometrica indiretta: non si titolano i perossidi, ma lo iodio che essi liberano da un eccesso di ioduro. Il campione (circa 5 g) si scioglie in cloroformio, si aggiungono acido acetico glaciale e 0,5 mL di soluzione satura di KI, si agita e si lascia riposare al buio per 5 minuti esatti: i perossidi ossidano lo ioduro a iodio in quantità stechiometricamente proporzionale (R-OOH + 2KI + 2CH_3COOH → R-OH + I_2 + 2CH_3COOK + H_2O), e il buio evita che la luce inneschi l'ossidazione fotochimica dello ioduro da parte dell'ossigeno atmosferico, che darebbe un errore positivo. Si aggiungono quindi acqua e salda d'amido e si titola lo iodio liberato con tiosolfato di sodio 0,02 M ($I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$) fino a scomparsa del colore blu: si tratta dunque di una titolazione indiretta (per sostituzione) con viraggio dal blu all'incolore, da non confondere con una retrotitolazione, nella quale si aggiunge un eccesso noto di un reagente standard e se ne titola poi la parte che non ha reagito.

Il risultato si calcola come P.V. = (V·T/m)·1000, dove V sono i mL di tiosolfato, T la sua molarità e m la massa di campione in grammi: poiché una mole di tiosolfato corrisponde a un equivalente di ossigeno attivo, il prodotto V·T fornisce direttamente i milliequivalenti, riportati al chilogrammo dal fattore 1000/m.

> ***Nota.*** *Le quantità e le condizioni indicate hanno valore didattico: il metodo ufficiale per il numero di perossidi può prevedere volumi di solventi e di soluzione di ioduro, concentrazione del tiosolfato e condizioni operative diverse, oltre all'esecuzione di una prova in bianco; per le determinazioni con valore ufficiale occorre attenersi al testo del metodo vigente.*

Parte terza - Le titolazioni complessometriche

3.1 I composti di coordinazione

Le titolazioni complessometriche sfruttano la capacità di alcuni composti organici di formare complessi stabili con gli ioni metallici in soluzione. Nella struttura di un complesso (o composto di coordinazione) si distinguono: la specie centrale, in genere un catione metallico che tende a completare la propria configurazione elettronica; i leganti, ioni o molecole che formano un legame covalente coordinativo donando una coppia di elettroni condivisa con l'accettore; e l'eventuale controione, necessario per l'elettroneutralità quando il complesso è carico. Molti complessi dei metalli di transizione sono colorati: assorbono radiazione visibile per transizioni elettroniche tra gli orbitali d separati dal campo dei leganti (transizioni d-d) o per trasferimento di carica tra legante e metallo, e appaiono del colore complementare a quello assorbito. Non si tratta però di una regola generale: i complessi di ioni con configurazione d^0 o d^{10}, come Ca^{2+}, Mg^{2+} e Zn^{2+}, sono incolori, ed è proprio per questo che nelle titolazioni con EDTA occorrono gli indicatori metallocromici.

La selettività di una titolazione complessometrica è governata dalla diversa stabilità dei complessi, espressa dalla costante di formazione $K = [ML]/([M][L])$: dati due metalli M_1 e M_2, se $K_1 \gg K_2$ il legante è selettivo per M_1. Gli agenti complessanti organici, che in genere formano complessi chelati, sono utilizzati in chimica analitica anche per l'estrazione selettiva di metalli da matrici complesse e come agenti mascheranti, cioè complessanti che reagiscono selettivamente con un interferente sottraendolo alla reazione analitica: l'esempio classico è il cianuro, che nelle titolazioni di calcio e magnesio con EDTA maschera cobalto, rame, zinco, nichel e palladio.

3.2 L'EDTA

L'acido etilendiamminotetraacetico (EDTA) è il titolante complessometrico universale: forma complessi 1:1 con la maggior parte dei metalli, indipendentemente dalla carica del catione; i complessi sono stabili e solubili in acqua; è usato come sale disodico per aumentarne la solubilità. La molecola possiede sei siti potenzialmente leganti: i quattro ossigeni dei gruppi carbossilici deprotonati e le coppie elettroniche non condivise dei due atomi di azoto. Nella complessazione si formano anelli a cinque membri molto stabili: è l'effetto chelato, di origine prevalentemente entropica, che rende i leganti polidentati enormemente più efficaci dei monodentati e garantisce quel salto netto all'equivalenza che una complessazione a stadi non darebbe.

Le quattro costanti di dissociazione acida dell'EDTA hanno valori molto diversi: Ka1 e Ka2 sono relativamente vicine (circa 1×10^{-2} e 2×10^{-3}), Ka3 e Ka4 molto più piccole (circa 7×10^{-7} e 5×10^{-11}). Poiché la forma effettivamente legante è quella completamente deprotonata Y^{4-}, la disponibilità dei doppietti elettronici, e quindi la forza dei complessi, dipende fortemente dal pH: la frazione α_4 di EDTA presente come Y^{4-} passa da valori trascurabili a pH acido a circa 0,35 a pH 10. Ne discendono due vincoli opposti: a pH troppo basso la costante condizionale $K' = \alpha_4 \cdot K_{MY}$ diventa insufficiente e la reazione non è quantitativa (metalli con complessi fortissimi come Fe^{3+} si titolano già a pH 2-3, ma Ca^{2+} e Mg^{2+} richiedono pH 10); a pH troppo alto i metalli precipitano come idrossidi. L'apparente mancanza di selettività dell'EDTA si governa proprio con il pH e, quando serve, con gli agenti mascheranti.

3.3 Gli indicatori metallocromici: il nero eriocromo T

Gli indicatori delle titolazioni con EDTA sono coloranti organici che formano chelati colorati con gli ioni metallici. Il più impiegato è il nero eriocromo T (NET): i suoi complessi metallici sono generalmente rossi, mentre la forma libera HIn^{2-} a pH intorno a 10 è blu. Durante la titolazione l'indicatore complessa una piccola parte dello ione metallico e la soluzione è rossa; al punto equivalente, esauriti gli ioni liberi, il primo leggero eccesso di EDTA sposta il metallo anche dal complesso con l'indicatore secondo la reazione $MIn^- + HY^{3-} \rightarrow HIn^{2-} + MY^{2-}$, e la soluzione vira al blu. Perché il viraggio sia netto la costante del complesso metallo-indicatore deve essere abbastanza grande da dare colore visibile, ma sensibilmente più piccola di quella del complesso metallo-EDTA: altrimenti l'indicatore resta bloccato e il viraggio è ritardato o assente.

3.4 La durezza dell'acqua

La durezza è la concentrazione complessiva di cationi Ca^{2+} e Mg^{2+} disciolti nell'acqua. I due cationi sono essenziali per l'uomo, ma il loro controllo nelle acque potabili e industriali è importante per le conseguenze pratiche: calcio e magnesio formano con l'anione carbonato composti insolubili, cumulativamente detti calcare, che incrostano elettrodomestici, tubazioni e impianti di raffreddamento riducendone l'efficienza; un'acqua troppo ricca di calcio fa inoltre precipitare i saponi, riducendo il potere schiumogeno dei detersivi.

Si distinguono: la durezza totale, misurabile per titolazione diretta del campione; la durezza permanente, dovuta ai sali (cloruri, solfati, nitrati) che restano in soluzione nonostante l'ebollizione prolungata, misurabile titolando l'acqua bollita e filtrata; e la durezza temporanea, dovuta ai bicarbonati che con l'ebollizione si decompongono secondo $Ca^{2+} + 2HCO_3^- \rightarrow CaCO_3\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$ (equilibrio spostato a destra dall'allontanamento della CO_2 gassosa), calcolata per differenza tra totale e permanente. La durezza si esprime in gradi francesi: 1 °F corrisponde a 10 mg di $CaCO_3$ per litro. La classificazione convenzionale delle acque va da molto dolci (fino a 7 °F) a dolci (7-14), mediamente dure (14-22), discretamente dure (22-32), dure (32-54) e molto dure (oltre 54 °F).

3.5 La determinazione complessometrica della durezza

La durezza totale si determina titolando il campione con EDTA a pH 10, mantenuto con tampone ammoniaca/ammonio: il pH alcalino serve a rendere quantitativa la complessazione di Ca^{2+} e Mg^{2+}, e il tampone impedisce anche che il pH scenda durante la titolazione (l'EDTA disodico libera protoni complessandosi). Come indicatore si usa il nero eriocromo T, che forma con una piccolissima parte degli ioni Mg^{2+} un complesso rosso vino (il complesso del calcio con il NET è troppo debole per dare un viraggio netto: è il magnesio a rendere netto il punto finale, e se il campione ne è privo si aggiunge una piccola quantità di complesso Mg-EDTA, che non altera il risultato); al punto di equivalenza, complessati tutti gli ioni liberi, l'ulteriore aggiunta di EDTA sposta il magnesio dal complesso con l'indicatore, che liberato assume la colorazione blu cobalto.

La definizione del grado francese rende i calcoli immediati: titolando 100 mL di acqua con EDTA 0,01 M, i mL impiegati coincidono numericamente con la durezza in gradi francesi (1 mL = 0,01 mmol = 1 mg di $CaCO_3$ su 100 mL = 10 mg/L). Nell'esempio della lezione, 19,0 mL di EDTA 0,0100 M su 100 mL corrispondono a 0,190 mmol di Ca^{2+}+Mg^{2+}, cioè 19,0 mg di $CaCO_3$ (PM 100,09) in 100 mL: durezza 19 °F, pari a 190 mg/L di $CaCO_3$, acqua mediamente dura. Bollendo la stessa acqua per 30 minuti, riportandola al volume iniziale con acqua distillata, filtrando e titolando, si impiegano 12,4 mL: durezza permanente 12,4 °F, da cui per differenza una durezza temporanea di 6,6 °F. Il valore ottenuto per ebollizione sottostima leggermente la durezza dovuta ai bicarbonati, perché i carbonati di calcio e soprattutto di magnesio conservano una piccola solubilità residua. Si noti che il risultato esprime convenzionalmente come $CaCO_3$ la somma dei due cationi; per distinguere calcio e magnesio si titola una seconda aliquota a pH 12-13, dove l'idrossido di magnesio precipita e si titola il solo calcio, ottenendo il magnesio per differenza; a questo pH il nero eriocromo T non è utilizzabile e si impiegano indicatori specifici per il calcio, come la muresside o l'acido calconcarbossilico.