

Determinazione della durezza dell'acqua

Scopo: Lo scopo di questo esperimento è quello di fornire agli studenti una esperienza pratica su i) titolazione complessometrica; ii) utilizzo di resine scambiatrici di ioni.

Verranno quindi affrontati i seguenti argomenti: i) analisi quantitativa; ii) titolazione ed uso degli indicatori; iii) scambio ionico in resine scambiatrici; iv) purezza dell'acqua; v) durezza (permanente e temporanea) e addolcimento delle acque; vi) complessi metallici e loro reattività.

Descrizione sommaria dell'esperimento: lo studente dovrà determinare la durezza dell'acqua del rubinetto tramite titolazione con EDTA, quindi ripetere lo stesso esperimento su un secondo campione della stessa acqua precedentemente bollita (per eliminare la durezza temporanea); una terza titolazione sarà eseguita su un campione di acqua distillata. Lo studente preparerà inoltre una micro-colonna impaccata con una resina scambiatrice di ioni sulla quale verrà eluito un campione di acqua del rubinetto, che sarà successivamente titolato con EDTA.

Note: l'esperimento non comporta rischi di alcun tipo per lo studente.

1 Determinazione della durezza dell'acqua mediante titolazione complessometrica

Attraverso la storia la qualità e la quantità dell'acqua disponibile ha determinato la vita dell'uomo sulla terra. La qualità accettabile dell'acqua è determinata dall'uso che se ne vuole fare. Per esempio, acqua con un certo contenuto salino può essere utilizzata per l'irrigazione agricola ma non come acqua potabile. Spesso la quantità di acqua disponibile non è sufficiente per soddisfare i consumi richiesti, e per aumentare i volumi disponibili può essere necessario sottoporre l'acqua a trattamenti specifici.

Dal punto di vista del loro impiego le acque naturali si distinguono in acque potabili e acque industriali.

L'acqua si considera potabile quando è limpida, incolore, insapore ed ha inoltre una serie di caratteristiche chimico-fisiche e batteriologiche ben definite.

Acque non potabili possono essere impiegate per usi industriali (raffreddamento di parti meccaniche, scambiatori di calore ecc.)

Uno degli ioni metallici maggiormente presenti nelle acque è lo ione calcio (Ca^{2+}), spesso presente insieme allo ione magnesio (Mg^{2+}) ed, in misura minore, allo ione ferroso (Fe^{2+}). Questi ioni, che sono generalmente presenti come bicarbonati (HCO_3^-) o solfati (SO_4^{2-}), determinano la **durezza** dell'acqua, cioè tanto più è elevata la concentrazione dei suddetti sali inorganici tanto più è elevata la durezza dell'acqua. Un'elevata durezza dell'acqua è spesso causa di problemi: i sali di Ca^{2+} , Mg^{2+} producono dei precipitati gelatinosi a contatto con detergenti, limitando l'azione sgrassante di questi ultimi.

Un secondo problema determinato dalle acque dure è anche la formazione di depositi calcarei, cioè precipitati di sali minerali che provocano la formazione di incrostazioni che possono compromettere il funzionamento di macchine industriali o domestiche.

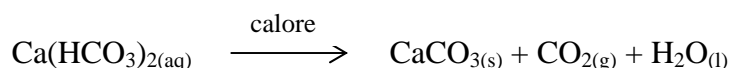
Da non sottovalutare è infine la pericolosità del consumo di acque potabili dure, in relazione all'insorgenza di calcolosi renali.

Da questo si capisce l'importanza della determinazione della durezza dell'acqua e del suo eventuale **addolcimento** (rimozione parziale o totale dei sali di calcio, magnesio e ferro).

Diamo ora alcune definizioni:

$$\text{Durezza totale} = \text{durezza temporanea} + \text{durezza permanente}$$

Durezza temporanea: è dovuta a quei sali solubili (bicarbonati, HCO_3^-) che per ebollizione dell'acqua si trasformano in sali insolubili (carbonati, CO_3^{2-}) che precipitano:



La reazione evidenzia come una molecola di bicarbonato di calcio dia origine, per riscaldamento, ad una molecola di carbonato di calcio (CaCO_3), una molecola di anidride carbonica (CO_2) ed una molecola di acqua. Il pedice (aq) indica che il composto è in soluzione (cioè disciolto in acqua), il pedice (s) indica che il composto è solido (quindi precipita in acqua), il pedice (g) indica che il composto è un gas ed infine il pedice (l) indica che il composto è liquido.

La durezza temporanea dell'acqua può essere determinata portandola all'ebollizione e lasciandola bollire per un certo intervallo di tempo; sulle pareti del recipiente si nota la formazione di un solido bianco costituito da CaCO_3 (derivante dalla reazione chimica sopra descritta) che può quindi essere filtrato e pesato. *N.B. Basta osservare la patina bianca che ricopre le pareti della pentola ove si è fatta bollire l'acqua per la pasta.*

Durezza permanente: è dovuta a sali di calcio e magnesio che non si decompongono per

riscaldamento, come i solfati (SO_4^{2-}) ed i cloruri (Cl^-).

CaSO_4 solfato di calcio

CaCl_2 cloruro di calcio

La durezza permanente deve essere determinata con analisi specifiche che prevedono l'utilizzo di reagenti aventi una elevata affinità con gli ioni Ca^{2+} , Mg^{2+} .

Durezza totale: è la somma della durezza temporanea e di quella permanente. Viene espressa in base al contenuto totale di calcio e magnesio, calcolato come CaCO_3 (scala in gradi francesi °F) o come CaO (ossido di calcio) (scala in gradi tedeschi, °D):

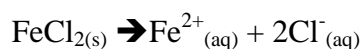
1 grado francese = 10 mg di CaCO_3 / litro di acqua

1 grado tedesco = 10 mg di CaO / litro di acqua

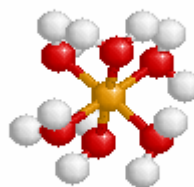
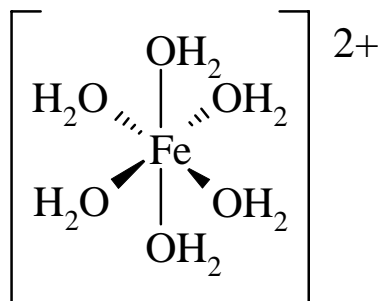
2 Cenni sulla natura dei composti di coordinazione (complessi metallici)

I composti di coordinazione sono specie chimiche costituite da uno ione metallico circondato da un numero variabile di ioni o molecole neutre ad esso legati.

Quando un sale inorganico, per esempio il cloruro ferroso FeCl_2 viene disciolto in acqua, avviene il seguente fenomeno di dissociazione del sale:

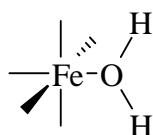


Lo ione ferroso in soluzione acquosa non esiste come tale, ma viene solvatato dalle molecole d'acqua (lo si indica nella forma $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$), formando un esa-acquo-ione avente la stechiometria $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; sei molecole di acqua circondano lo ione metallico, disponendosi ai vertici di un ottaedro:



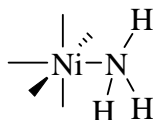
- ↓ Ferro
- ↓ Ossigeno
- ↓ Idrogeno

Le sei molecole di acqua si legano allo ione metallico tramite gli atomi di ossigeno, che vengono definiti donatori (di elettroni), mentre lo ione metallico viene chiamato accettore (di elettroni). Il legame che si viene a formare tra ione metallico ed atomo donatore si chiama legame coordinativo (o di coordinazione). La nuova specie chimica viene chiamata composto di coordinazione o complesso metallico; le sei molecole di acqua si definiscono leganti, mentre la forma geometrica definita dalla coordinazione (ottaedro) si definisce geometria di coordinazione ottaedrica. Dato che vi sono sei legami di coordinazione si dice che il complesso ha numero di coordinazione 6. In particolare l'interazione tra ione e molecola d'acqua è la seguente:



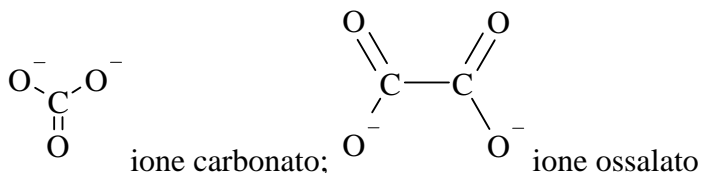
Come si vede il legante utilizza un solo atomo donatore per legarsi al metallo e viene quindi definito legante monodentato (l'atomo di O si chiama anche dente del legante).

La stessa situazione si viene ad avere nel complesso esa-amminonichel(II) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ che presenta nuovamente una geometria di coordinazione ottaedrica, dove le sei molecole di ammoniaca si legano tramite l'atomo di azoto:

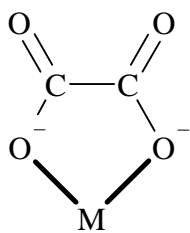


Gli atomi donatori che si incontrano più comunemente nei composti di coordinazione sono: ossigeno (O), azoto (N), zolfo (S), fosforo (P).

Alcune molecole sono dotate di più di un atomo donatore, come per esempio lo ione carbonato (CO_3^{2-}) o lo ione ossalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$):

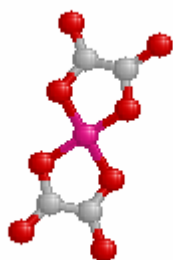


che sono entrambi dei leganti anionici, in grado cioè di donare cariche negative allo ione metallico; gli ossigeni donatori sono quelli portanti le cariche negative. I leganti con almeno due atomi donatori si definiscono agenti chelanti, in quanto nel coordinare uno ione metallico agiscono come le chele del granchio:



effetto chelante dello ione ossalato nei confronti di un generico ione metallico.

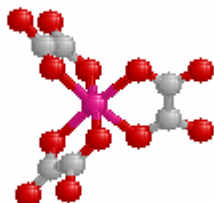
Il legante ossalato forma con lo ione Ni^{2+} il seguente anione complesso di stechiometria



↓ Nichel
↓ Carbonio
↓ Ossigeno

I quattro atomi di ossigeno che circondano il Ni si trovano sullo stesso piano, definendo così una coordinazione planare quadrata.

Diversamente, con lo ione Fe^{3+} il legante ossalato forma il seguente anione complesso di stechiometria $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$:



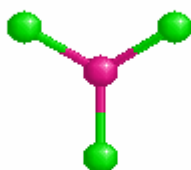
↓ Ferro
↓ Ossigeno
↓ Carbonio

In questo caso la geometria di coordinazione è ottaedrica.

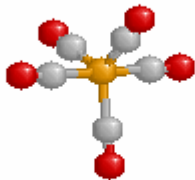
Oltre alla geometria ottaedrica e planare quadrata, le coordinazioni più comunemente incontrate sono:

- trigonale planare, come nel caso dell'anione complesso $[\text{HgCl}_3]^-$

↓ Mercurio
↓ Cloro



- bipiramide trigonale, come nel caso del penta carbonile di Fe $\text{Fe}(\text{CO})_5$

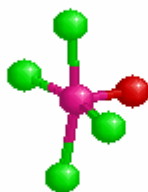


Ferro

Carbonio

Ossigeno

- piramide a base quadrata, come nel caso dell'anione complesso tetracloruro di vanadile $[\text{VOCl}_4]^{2-}$



Vanadio

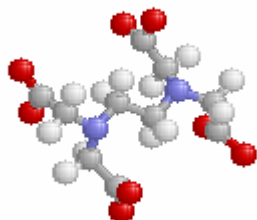


Ossigeno



Cloro

Alcune molecole organiche contengono un numero di atomi donatori maggiore di 2 (anche diversi tra loro) e tali leganti si definiscono leganti polifunzionali. Un esempio è rappresentato dall'acido etilen-diammino-tetra-acetico (**EDTA**):



↓ Carbonio

↓ Ossigeno

↓ Idrogeno

↓ Azoto

Gli atomi donatori sono quelli di ossigeno e quelli di azoto.

L'importanza dei composti di coordinazione è dovuta al fatto che le proprietà da essi presentate sono diverse sia da quelle dei leganti che dello ione metallico libero; diversi principi attivi farmacologici devono la loro azione a composti di coordinazione, così come alcuni processi industriali sono promossi da composti di coordinazione.

3 Titolazione

La **titolazione** è una procedura che serve per determinare la concentrazione di una determinata sostanza (detta analita) in una soluzione. Titolare una soluzione significa determinare la concentrazione dell'analita in essa disciolto, quindi **titolo** è sinonimo di concentrazione.

Titolare una soluzione di HCl (acido cloridrico) significa determinare la concentrazione (peso/volume) dell'HCl in soluzione.

Determinare la durezza di un'acqua significa determinare il titolo di Ca^{2+} dell'acqua, esprimendolo come carbonato di calcio ($^{\circ}\text{F}$) o ossido di calcio ($^{\circ}\text{D}$).

In base al tipo di reazione chimica che si sfrutta si distinguono diversi tipi di titolazione:

- 1) **Titolazione acido-base**: sfrutta una reazione di neutralizzazione tra un acido ed una base
- 2) **Titolazione ossidimetrica**: sfrutta una reazione di ossidoriduzione (o red-ox)
- 3) **Titolazione gravimetrica**: sfrutta la formazione di un sale (o composto) insolubile
- 4) **Titolazione complessometrica**: sfrutta la formazione di un composto di coordinazione

In una titolazione vi è una soluzione titolante a titolo noto (della quale cioè si conosce la concentrazione) che viene introdotta in una buretta (tubo in vetro della capacità di 25 ml, munito di tacche graduate che consentono la lettura di circa 0.05 ml; nella estremità inferiore vi è un rubinetto che consente il lento svuotamento della buretta mediante sgocciolamento); questa viene lentamente aggiunta (goccia a goccia) alla soluzione a titolo incognito. Lo sgocciolamento continua sino al raggiungimento del cosiddetto **punto di equivalenza (pto eq.)**, al quale vale la seguente relazione:

numero di equivalenti di titolante = numero di equivalenti di analita

Il punto di equivalenza individua la fine della titolazione. Sempre al pto eq. valgono le seguenti relazioni:

$n^{\circ} \text{ equivalenti titolante} = (\text{ml di titolante sgocciolati sino al pto eq.}) \times (\text{normalità del titolante})$

$n^{\circ} \text{ equivalenti analita} = (\text{ml di soluzione dell'analita}) \times (\text{normalità dell'analita})$

e quindi:

$(\text{ml di titolante sgocciolati sino al pto eq.}) \times (\text{normalità del titolante}) = (\text{ml di soluzione dell'analita}) \times (\text{normalità dell'analita})$

quindi se indichiamo con 1 il titolante e con 2 l'analita si può scrivere:

$$V_1 N_1 = V_2 N_2$$

Dove N è la normalità (equivalente /litro) delle soluzioni. V_1 lo si legge sulla buretta, N_1 e V_2 sono

noti e quindi si può ricavare N_2 .

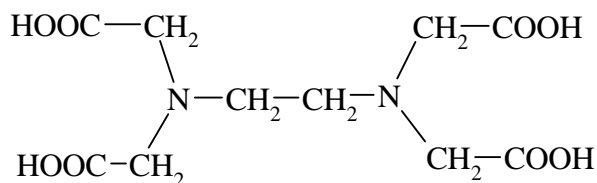
L'individuazione del punto di equivalenza risulta quindi fondamentale in una titolazione; a questo scopo si possono utilizzare degli indicatori, delle sostanze cioè che provocano una netta variazione della colorazione della soluzione una volta soddisfatta una certa condizione.

La titolazione viene quindi eseguita sgocciolando lentamente la soluzione di titolante nella soluzione da titolare, sino al cambiamento di colore (viraggio) della soluzione che equivale al pt eq..

*Nella presente esperienza ci interesseremo alla titolazione **complessometrica**.*

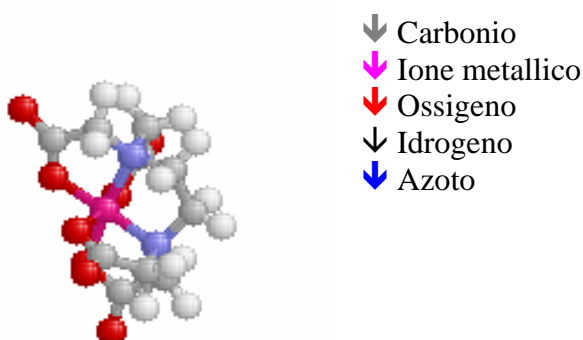
Una **titolazione complessometrica** sfrutta la formazione di un complesso metallico: la soluzione titolante contiene una molecola legante ad elevata affinità con lo ione o gli ioni analiti, ed una volta a contatto con essi forma un complesso metallico ad elevata stabilità. Se nel complesso così formatosi si ha un rapporto metallo/legante di 1:1, conoscendo il numero di equivalenti di legante sgocciolati si può facilmente ricavare il numero di equivalenti di ione analita presenti.

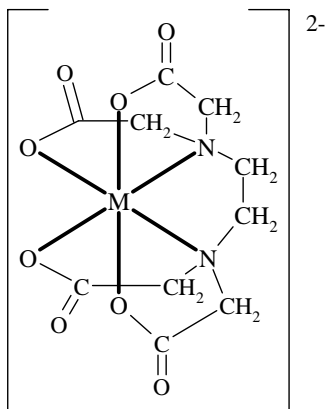
Per la determinazione della durezza dell'acqua si utilizza come soluzione titolante una soluzione acquosa di EDTA (acido etilen-diammino-tetra-acetico, vedi figura sottostante)



EDTA

L'EDTA è una molecola organica (costituita da atomi di C, N, O ed H) avente una elevata affinità con lo ione Ca^{2+} e Mg^{2+} (indicati con M nello schema seguente), cioè quando viene introdotta in una soluzione contenente tali ioni (come l'acqua del rubinetto) tende a reagire immediatamente con essi, formando complessi del tipo





Se osserviamo la molecola dell'EDTA notiamo che vi sono quattro gruppi carbossilici (-COOH) che sono delle vere e proprie funzioni acide, cioè i quattro protoni legati ad essi sono quattro protoni acidi; la molecola dell'EDTA è quindi un acido tetra-protico che può essere indicato come H_4L . Dato che nella forma tetraprotica l'EDTA non è molto solubile in acqua, lo si utilizza sottoforma di sale di-sodico, Na_2H_2L . La reazione che avviene tra Na_2H_2L e lo ione metallico è la seguente:

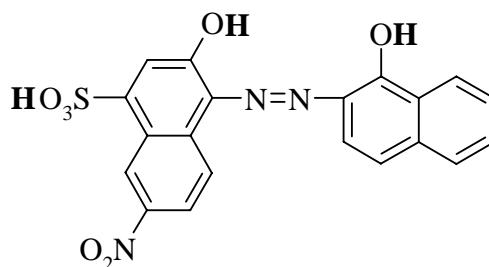


La nuova specie chimica che si forma è il complesso $[M(L)]^{2-}$. I due reagenti (EDTA e ione metallico) interagiscono tra di loro, e più precisamente l'EDTA coordina (cioè lega) lo ione metallico tramite gli atomi di azoto e gli atomi di ossigeno dei gruppi carbossilici; i legami che ne derivano si chiamano legami di coordinazione o coordinativi. Il complesso $[M(EDTA)]^{2-}$, risulta essere una entità molto stabile, cioè si forma molto velocemente, ed una volta formatosi non tende a modificarsi nel tempo, non si hanno cioè fenomeni di rilascio di ioni metallici in soluzione. In altre parole la reazione



non avviene. L'affinità dell'EDTA nei confronti degli ioni Ca^{2+} e Mg^{2+} è talmente alta che se la quantità di EDTA è sufficiente, dopo il trattamento, tali ioni sono del tutto assenti nell'acqua trattata. Si parla di effetto sequestrante e l'EDTA si definisce un agente sequestrante.

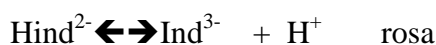
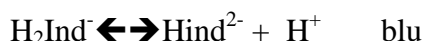
Resta ora da spiegare come si individua il punto di equivalenza della titolazione. A questo scopo si fa uso di indicatori, che sono delle sostanze che presentano colori diversi in funzione della presenza o assenza in soluzione, di ioni Ca^{2+} o Mg^{2+} . L'indicatore che si utilizza in questa esperienza è il nero di eriocromo T (nome commerciale), che è una molecola organica piuttosto complicata, che verrà indicato come H_3Ind (è un acido tri-protico).



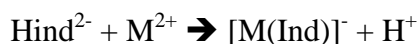
Nero di eriocromo T

I protoni in grassetto sono protoni acidi.

In funzione del valore di pH della soluzione acquosa si possono avere i seguenti equilibri di deprotonazione



La titolazione dell'esperienza viene eseguita ad un valore di pH di circa 10 (ottenuto tramite tampone ammoniacale) al quale la forma prevalente dell'indicatore è quella blu (HInd^{2-}). L'indicatore viene quindi aggiunto al campione di acqua da titolare **prima** di iniziare ad aggiungere l'EDTA; in presenza di ioni M^{2+} l'indicatore forma con essi dei composti di coordinazione, in base alla seguente reazione:



conferendo quindi alla soluzione una colorazione rosa (in realtà tende al rosso), come indicato nella **FASE I** della figura sottostante. Sarebbe a dire che gli ioni calcio e magnesio sono inizialmente complessati dall'indicatore, ed il campione di acqua si presenterà di colore rosa-rosso.

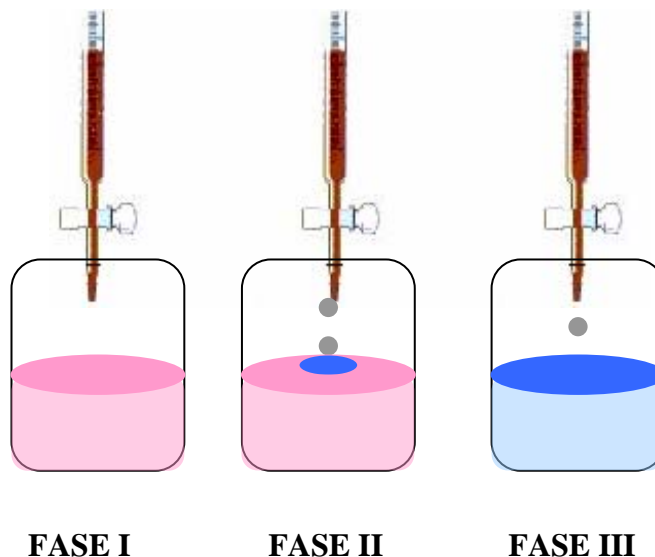
Nel campione di acqua da analizzare gli ioni M^{2+} possono trovarsi nelle seguenti forme:

M^{2+} liberi (sottoforma di acquo-complessi a stechiometria non definita del tipo $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_x]^{2+}$), $[\text{M}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$ (complessi ammoniacali a stechiometria non definita, dovuti alla presenza del tampone ammoniacale), $\text{M}(\text{OH})_2$ (idrossido di calcio e di magnesio che si formano a causa dell'elevato pH della soluzione), $[\text{M}(\text{Ind})]^-$.

Quando l'EDTA viene lentamente aggiunto al campione di acqua, questo “va a caccia” di ioni M^{2+} ; i primi ad essere complessati sono quelli liberi quindi, continuando nell'aggiunta, viene sequestrato il calcio sottoforma di idrossido, quello dei complessi ammoniacali e per ultimo quello del complesso $[\text{M}(\text{Ind})]^-$; si possono cioè individuare le seguenti reazioni consecutive:

- $\text{M}^{2+} + \text{Na}_2\text{H}_2\text{L} \rightarrow [\text{M}(\text{L})]^{2-} + 2\text{Na}^+ + 2\text{H}^+$
- $\text{M}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{H}_2\text{L} \rightarrow [\text{M}(\text{L})]^{2-} + 2\text{Na}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$
- $[\text{M}(\text{NH}_3)_x]^{2+} + \text{Na}_2\text{H}_2\text{L} \rightarrow [\text{M}(\text{L})]^{2-} + 2\text{Na}^+ + 2\text{NH}_4^+ + (x-2)\text{NH}_3$
- $[\text{M}(\text{Ind})]^- + \text{Na}_2\text{H}_2\text{L} \rightarrow [\text{M}(\text{L})]^{2-} + 2\text{Na}^+ + \text{HInd}^{2-} + \text{H}^+$

La forma protonata dell'indicatore presenta una colorazione azzurro-blu, che durante la fase intermedia della titolazione si evidenzierà nel punto di caduta della goccia di EDTA (**FASE II**). Al punto di equivalenza tutto il calcio è stato rimosso dall'indicatore; la soluzione sarà quindi azzurra (**FASE III**).



La colorazione della soluzione di EDTA (normalmente incolore) è dovuta ad esigenze grafiche

4 Esecuzione dell'esperienza

Determinazione della durezza totale: 50 ml di acqua del rubinetto vengono diluiti con 50 ml di acqua distillata e trattati con 4 ml di una soluzione tampone ottenuta sciogliendo 5.4 g di NH_4Cl in 60 ml di acqua distillata e 35 ml di soluzione di ammoniaca concentrata. Si aggiungono poi due gocce di nero di eriocromo T in soluzione metanolica all'1%. Si scalda la soluzione a 40-50 °C e si titola con EDTA bisodico 0.01 M (molare) fino al viraggio della soluzione.

La stessa procedura sarà ripetuta su di un campione di acqua del rubinetto precedentemente bollita e filtrata (*determinazione della durezza permanente*), quindi su di un campione di acqua distillata (la concentrazione dei sali di calcio è trascurabile), nonché su di un campione di acqua del rubinetto percolata su di una microcolonna impaccata con una resina scambiatrice di ioni (rimozione quasi totale degli ioni calcio).

I quattro differenti risultati saranno quindi oggetto di discussione.

5 Calcoli

Dato che il risultato finale viene espresso come CaCO_3 , è sufficiente parlare dello ione Ca^{2+} ,

considerandolo come l'unico ione metallico presente nell'acqua. Il complesso $[\text{Ca}(\text{EDTA})]^{2-}$ è costituito da una mole di ione calcio e da una mole di EDTA; conoscendo il numero di mole di EDTA sgocciolate è possibile sapere quante moli di ione calcio sono state complessate per arrivare al pto eq.:

n° mole di EDTA sgocciolate: (ml di EDTA sgocciolati) x (M) = n° mole di Ca^{2+} = n° mole di CaCO_3 .

Questo calcolo consente di determinare le moli di CaCO_3 presenti in 50 ml di acqua del rubinetto. Si moltiplica per 20 per ottenere le moli di CaCO_3 presenti in un litro di acqua del rubinetto, quindi sapendo che

n° moli = grammi / P.M. (peso molecolare)

basta moltiplicare le moli di CaCO_3 per il P.M. del CaCO_3 (~100) e quindi per mille per ottenere i mg di CaCO_3 presenti in 1 l di acqua (°F). Gli stessi calcoli riferiti all'ossido di calcio forniscono la durezza espressa in °D.