

# TITOLAZIONI COMPLESSOMETRICHE (COMPLESSOMETRIA)

Analisi volumetrica per formazione di complessi



I **complessi o composti di coordinazione** sono composti in cui un atomo centrale (normalmente uno ione metallico) forma un numero di legami di tipo  $\sigma$  maggiore del suo numero di ossidazione. ( $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ )

2 componenti distinte: atomo centrale e leganti (atomi donatori).

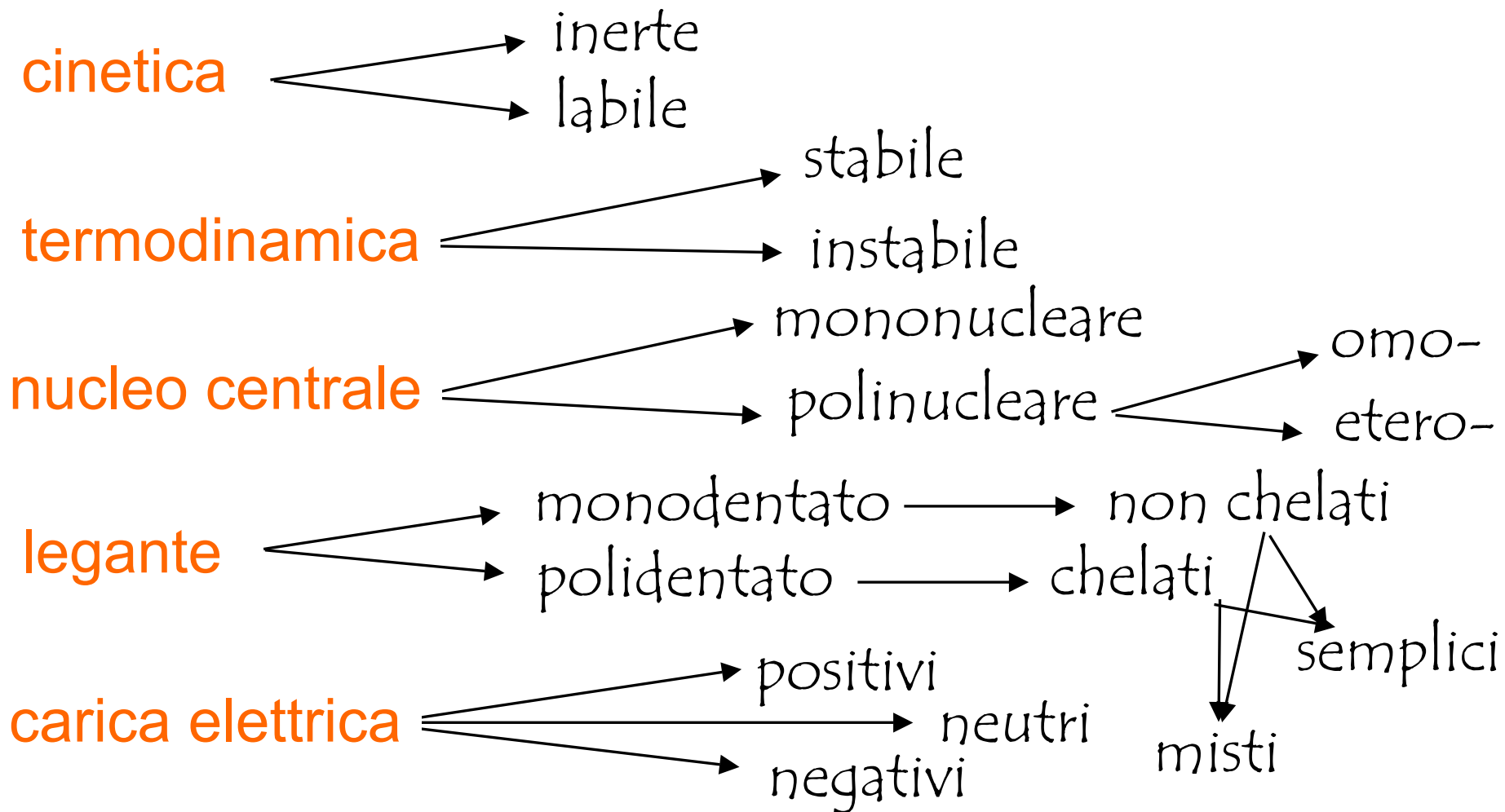
**M** (nucleo centrale) è un “acido di Lewis” (accettore di coppie di elettroni)

**L** (legante) è una “base di Lewis” (donatore di coppie di elettroni)

Il legame “di coordinazione” che si forma è un legame dativo e ogni nucleo centrale ha un suo “numero di coordinazione”

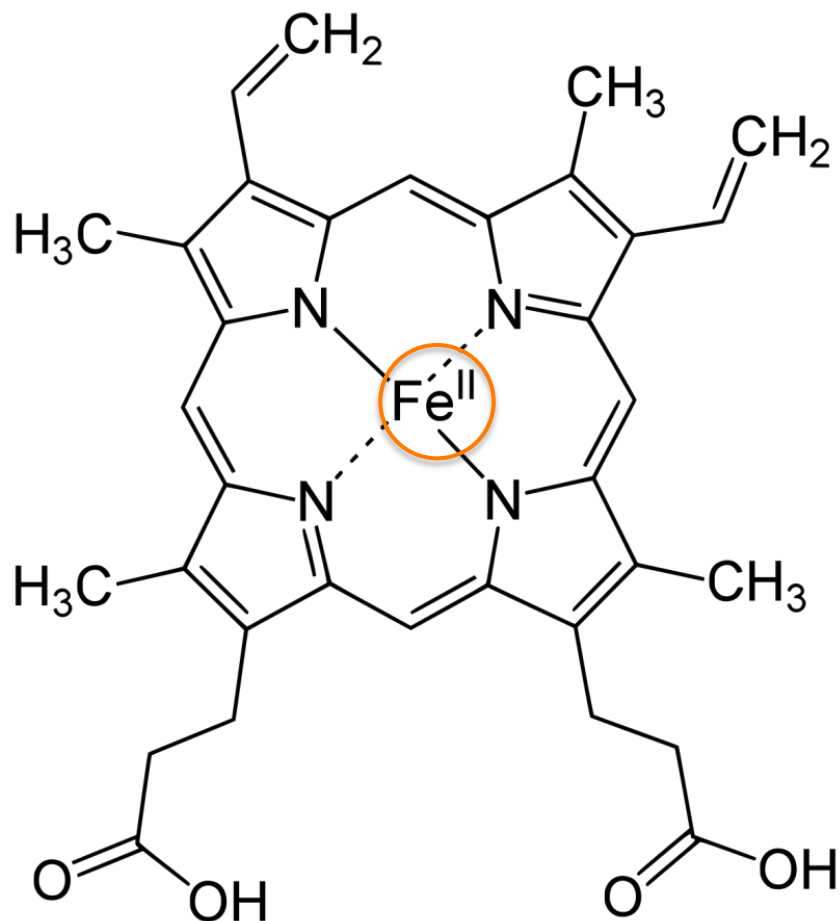
**Numero di coordinazione:** numero di atomi legati all’atomo centrale

# CLASSIFICAZIONE DEI COMPLESSI



# Applicazioni dei COMPOSTI DI COORDINAZIONE

Attività biologica e catalitica

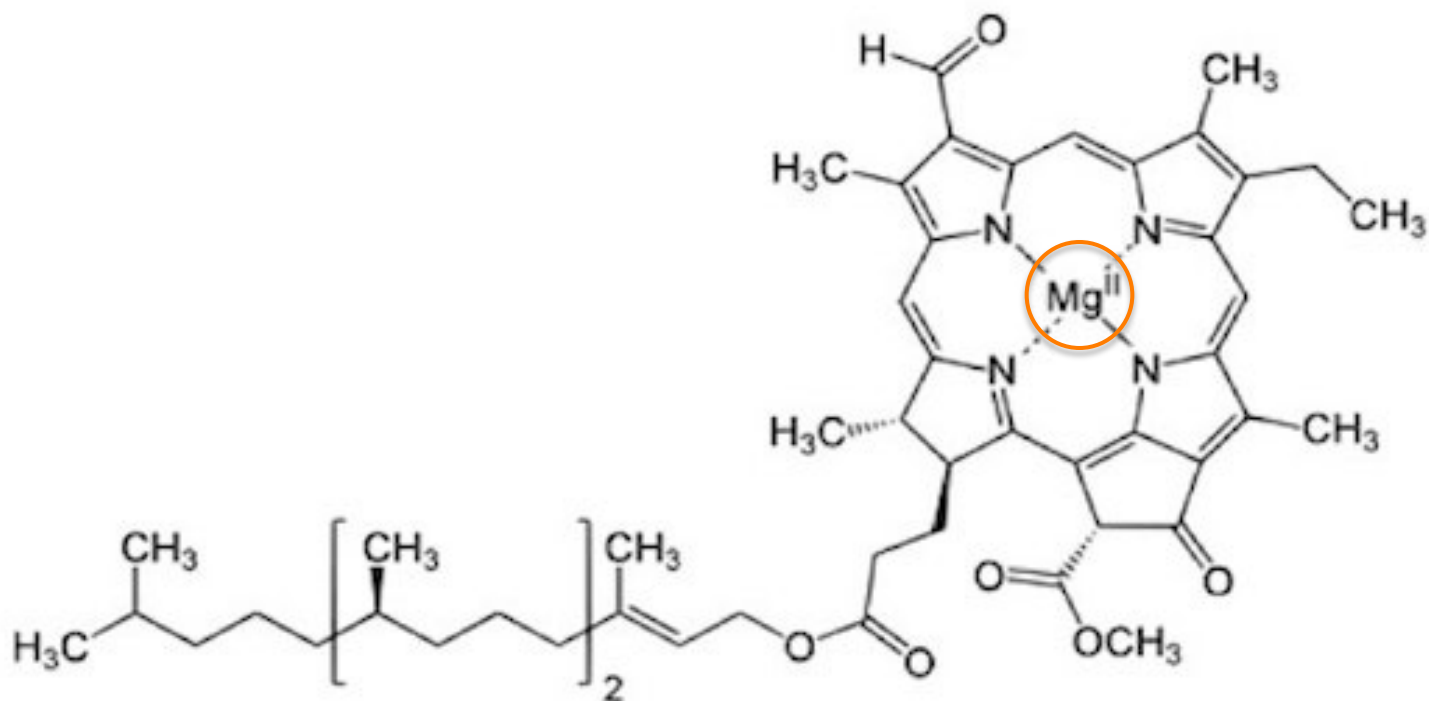


**Gruppo EME**

# Applicazioni dei COMPOSTI DI COORDINAZIONE

Attività biologica e catalitica

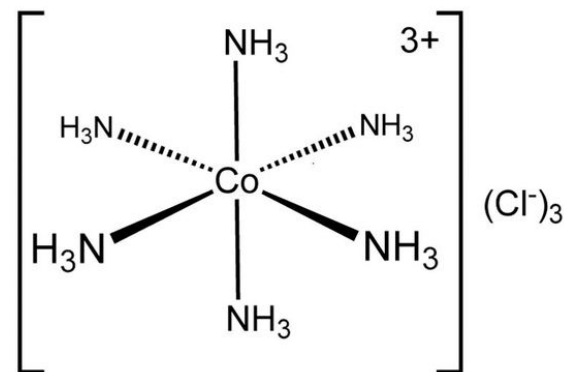
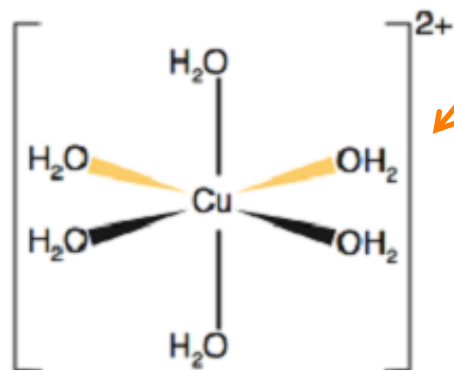
Trasforma la radiazione elettromagnetica (range visibile 680-700 nm) in energia chimica



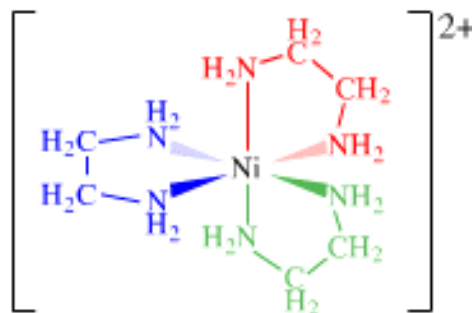
**CLOROFILLA**

# Leganti

Un legante è chiamato **monodentato** se è in grado di donare solo una singola coppia di elettroni ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ , ...).



Un legante è chiamato **bidentato** se è in grado di donare due coppie di elettroni (etilendiammina  $:\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{H}_2\text{N}:$ ) ...).

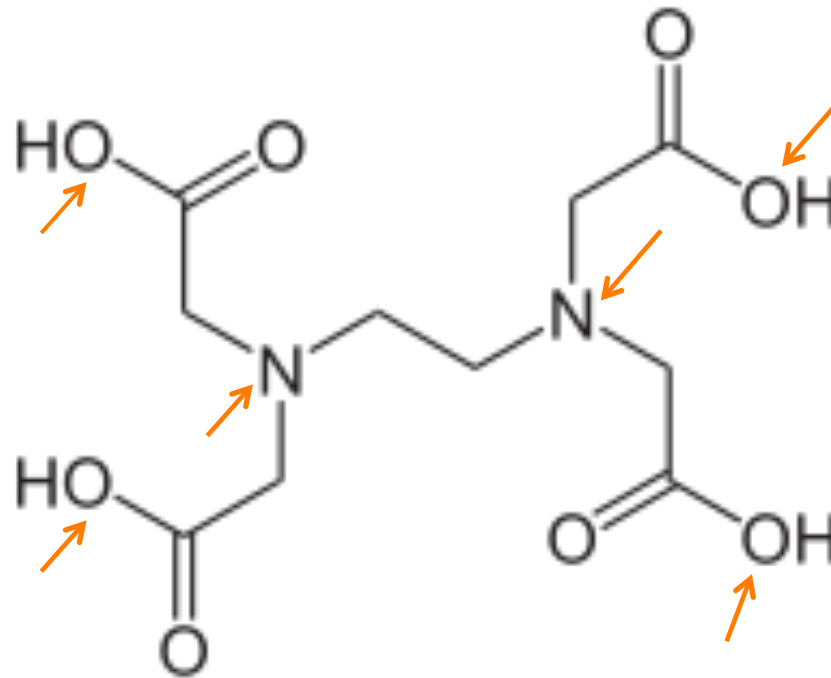


# Leganti

I leganti che possono donare più coppie di elettroni sono chiamati polidentati o chelanti.

L'acido etilendiamminotetracetico (EDTA) è un legante esadentato. Gli atomi donatori sono 4 atomi di O e 2 atomi di N

E' uno dei chelanti più utilizzati



Atomi donatori: 4 O, 2 N

# EQUILIBRI DI COMPLESSAZIONE (in soluz. acquosa)



La tendenza a formare complessi è legata alla costante di equilibrio della reazione tra il metallo M e il legante L

> la costante di formazione  $k_{1,n}$  e  $\beta_{1,n}$  sarà la stabilità del complesso.



$$k_{1,1} = [ML]/([M][L])$$



$$k_{1,2} = [ML_2]/([ML][L])$$

.....

.....



$$k_{1,n} = [ML_n]/([ML_{n-1}][L])$$

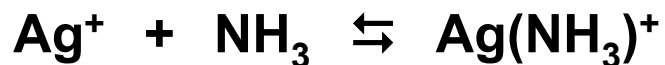
Costante di formazione globale

$$\beta_{1,n} = k_{1,1} k_{1,2} \dots k_{1,n} = [ML_n]/([M][L]_n)$$

Queste costanti non tengono conto di eventuali reazioni collaterali a carico del metallo e/o del legante

NOTA: le molecole di acqua legate e le cariche elettriche sono quasi sempre omesse

# Costanti di formazione del complesso: Esempio del complesso $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$



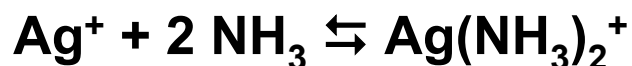
$$K_{f1} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]}$$



$$K_{f2} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+][\text{NH}_3]}$$

$$K_{f1} \times K_{f2} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$$

Reazione totale



$$K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$$

$$K_f = K_{f1} \times K_{f2} = 1.47 \cdot 10^7$$

[ricorda interferenza  $\text{NH}_3$  in titolazione di precipitazione di  $\text{Ag}^+$ ]



# Costanti di formazione dei complessi

## Costanti di formazione di alcuni ioni complessi a 298 K

$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	$1,4 \cdot 10^7$	$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{30}$
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	$1,0 \cdot 10^{21}$	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$5,0 \cdot 10^8$
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$1,0 \cdot 10^{24}$	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$3,3 \cdot 10^9$
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{31}$	$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$	$3,2 \cdot 10^{15}$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$1,3 \cdot 10^5$	$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{17}$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$2,3 \cdot 10^{34}$	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$5,0 \cdot 10^{12}$
$\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{64}$	$\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{28}$
		$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$	$1,0 \cdot 10^7$

# COSTANTI DI FORMAZIONE CONDIZIONALI

Tengono conto delle variabili operative (principalmente pH ma anche presenza di eventuali altri interferenti (altri leganti, agenti precipitanti, ecc.))



$$\beta_{ML} = [ML]/([M][L])$$



$$\beta_{MOH} = [MOH]/([M][OH])$$



$$K_a = ([L][H])/[HL]$$

Conc. condizionale di M

$$[M'] = [M] + [MOH]$$

$$= [M] + \beta_{MOH}[M][OH]$$

$$= [M](1 + \beta_{MOH}[OH])$$

$$= [M]B_M$$

Conc. condizionale di L

$$[L'] = [L] + [HL]$$

$$= [L] + ([L][H])/K_a$$

$$= [L](1 + [H]/K_a)$$

$$= [L]A_L$$



$$\begin{aligned}\beta'_{ML} &= [ML]/([M'][L']) \\ &= [ML]/([M]B_M[L]A_L) \\ &= \beta_{ML}/(B_MA_L)\end{aligned}$$

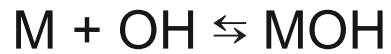


$$\log \beta'_{ML} = \log \beta_{ML} - \log B_M - \log A_L$$

# ESEMPIO DI VARIAZIONE DI $\beta'_{ML}$ IN FUNZIONE DEL pH



$$\log \beta_{ML} = 10$$

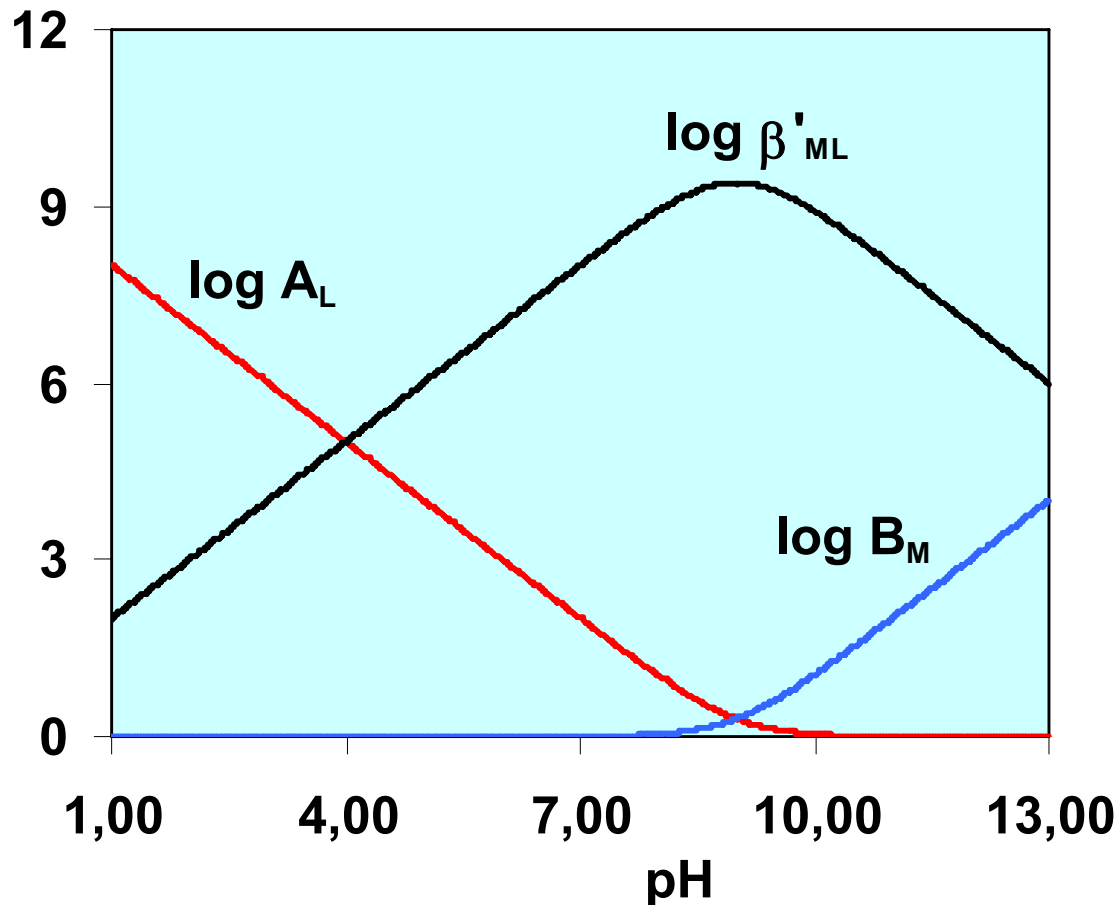


$$\log \beta_{MOH} = 5$$



$$pK_a = 9$$

$$\log \beta'_{ML} = \log \beta_{ML} - \log B_M - \log A_L$$

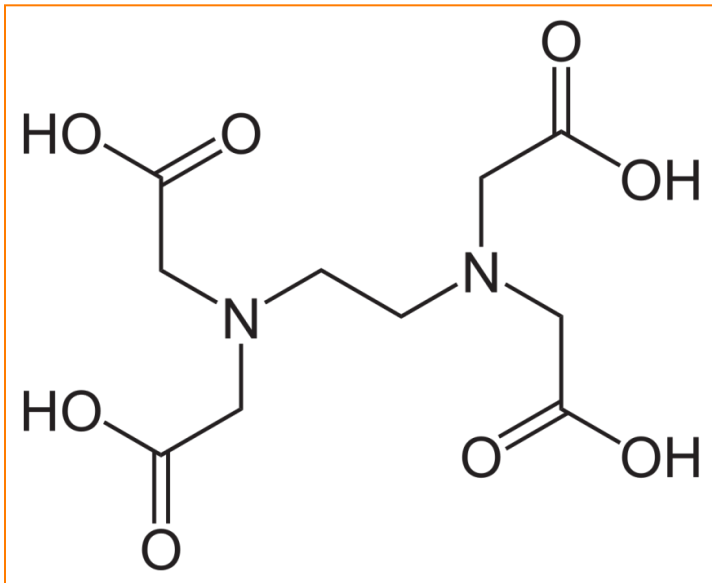


# COMPLESSOMETRIA

Determinazione della **concentrazione di ioni metallici** sfruttando le reazioni di complessazione con leganti **polidentati**

Tra le “infinite” reazioni di complessazione soltanto poche hanno i requisiti necessari per essere utilizzate ai fini dell’analisi volumetrica

Per avere una reazione di complessazione “univoca” e “completa” sono sintetizzati “speciali” leganti organici polidentati che possono formare “chelati” molto stabili con una sola molecola legata allo ione centrale



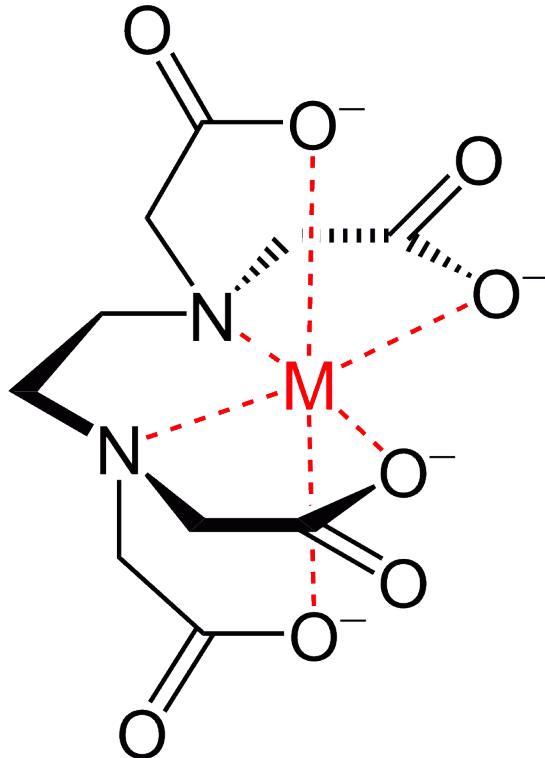
Uno dei leganti più utilizzati è **l'EDTA (acido etilendiamminotetracetico)**, un aminoacido **tetraprotico**

**EDTA** [[2-(Bis-carboxymethyl-amino)-ethyl]-carboxymethyl-amino] acetic acid

# EDTA

L'EDTA è reperibile in commercio ed utilizzato nelle titolazioni come sale bisodico ( $\text{Na}_2\text{EDTA}$ ).

Forma complessi con tutti i cationi (con eccezione dei metalli alcalini) quando è nella forma completamente deprotonata. Il rapporto di complessazione è sempre 1:1.

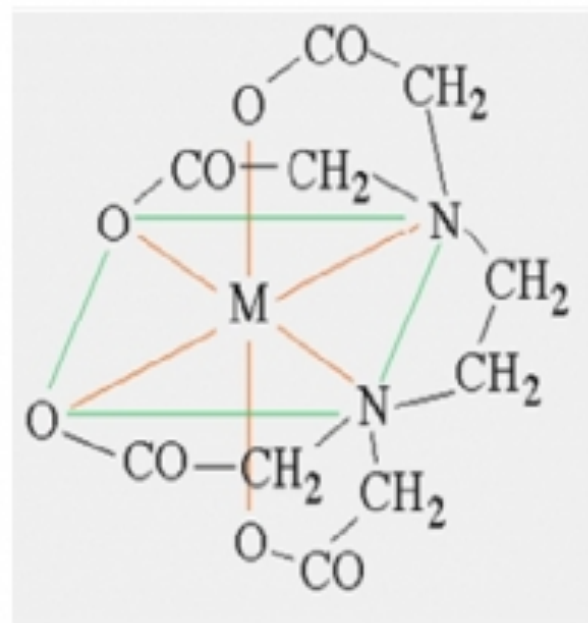


L'elevata stabilità dei complessi è dovuta alla formazione di anelli a 5 termini nel complesso

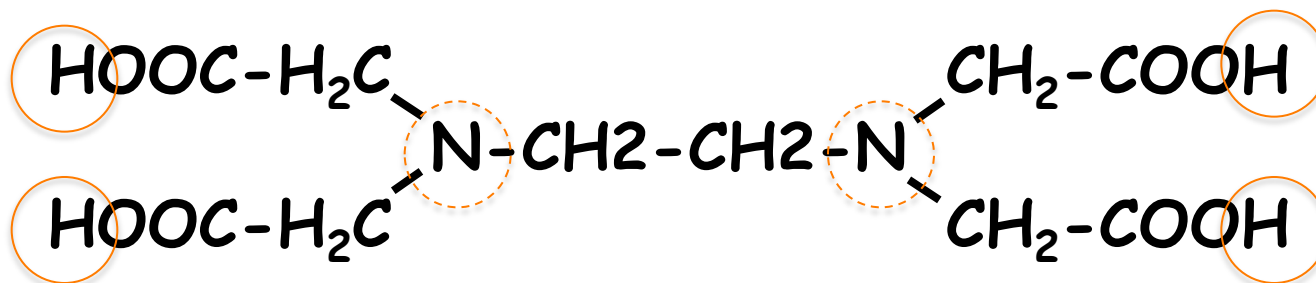
# EDTA

## Costanti di formazione complessi metallo-EDTA

Metallo	logK
Fe <sup>3+</sup>	25,1
Hg <sup>2+</sup>	21,7
Cu <sup>2+</sup>	18,8
Pb <sup>2+</sup>	18,0
Zn <sup>2+</sup>	16,5
Al <sup>3+</sup>	16,3
Fe <sup>2+</sup>	14,3
Ca <sup>2+</sup>	10,7
Mg <sup>2+</sup>	8,8
Na <sup>+</sup>	1,7
K <sup>+</sup>	0,8

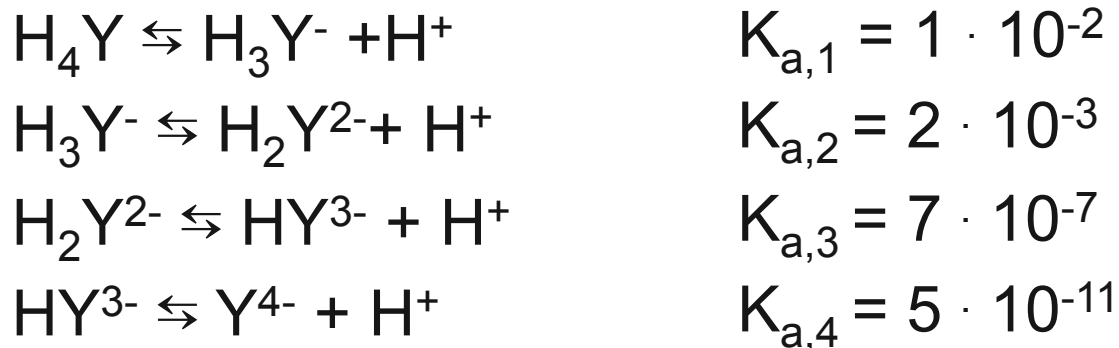


# EDTA

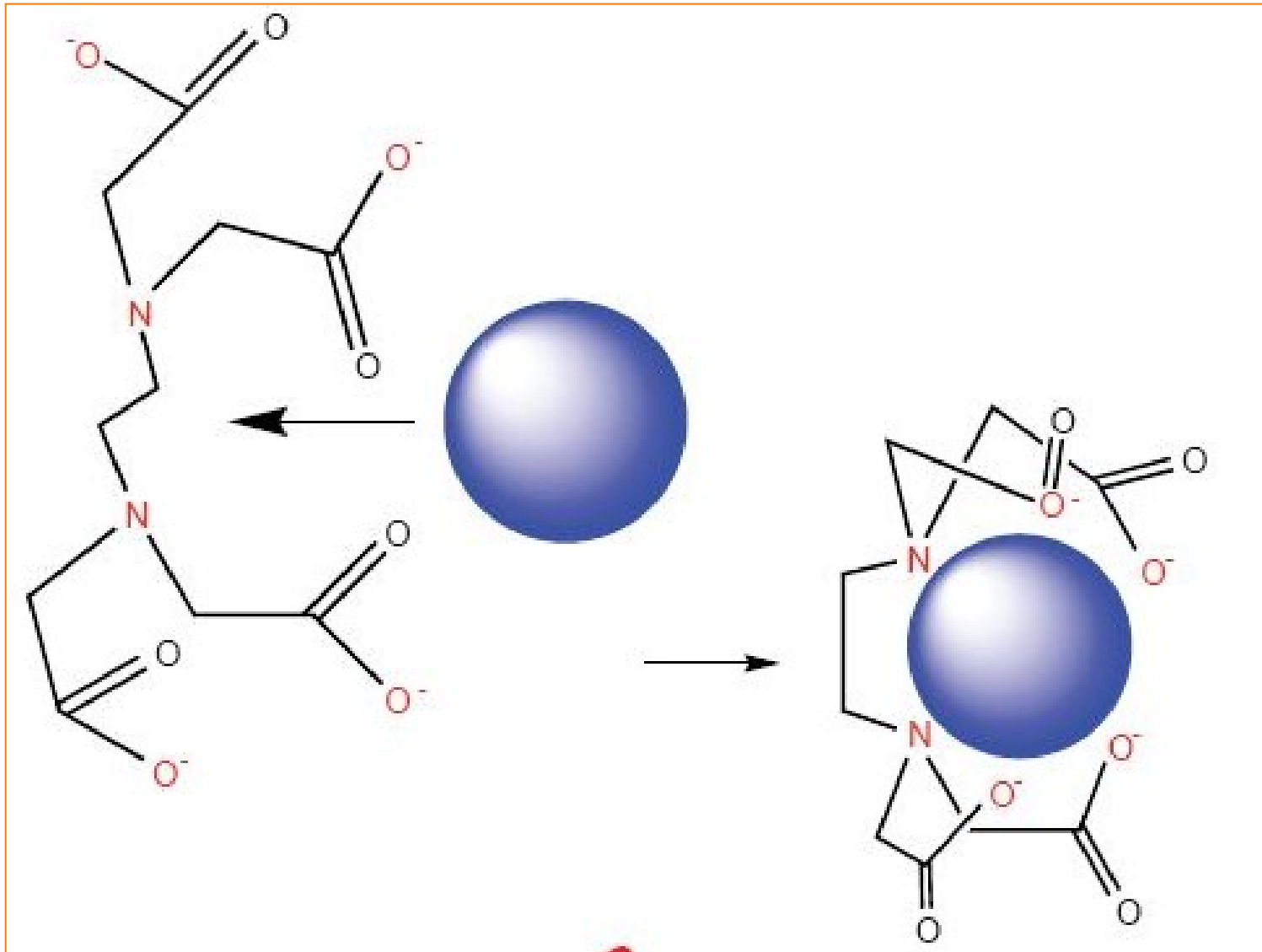


Acido tetraprotico debole

(ma a pH < 2 sono parzialmente protonati anche i due atomi di N)



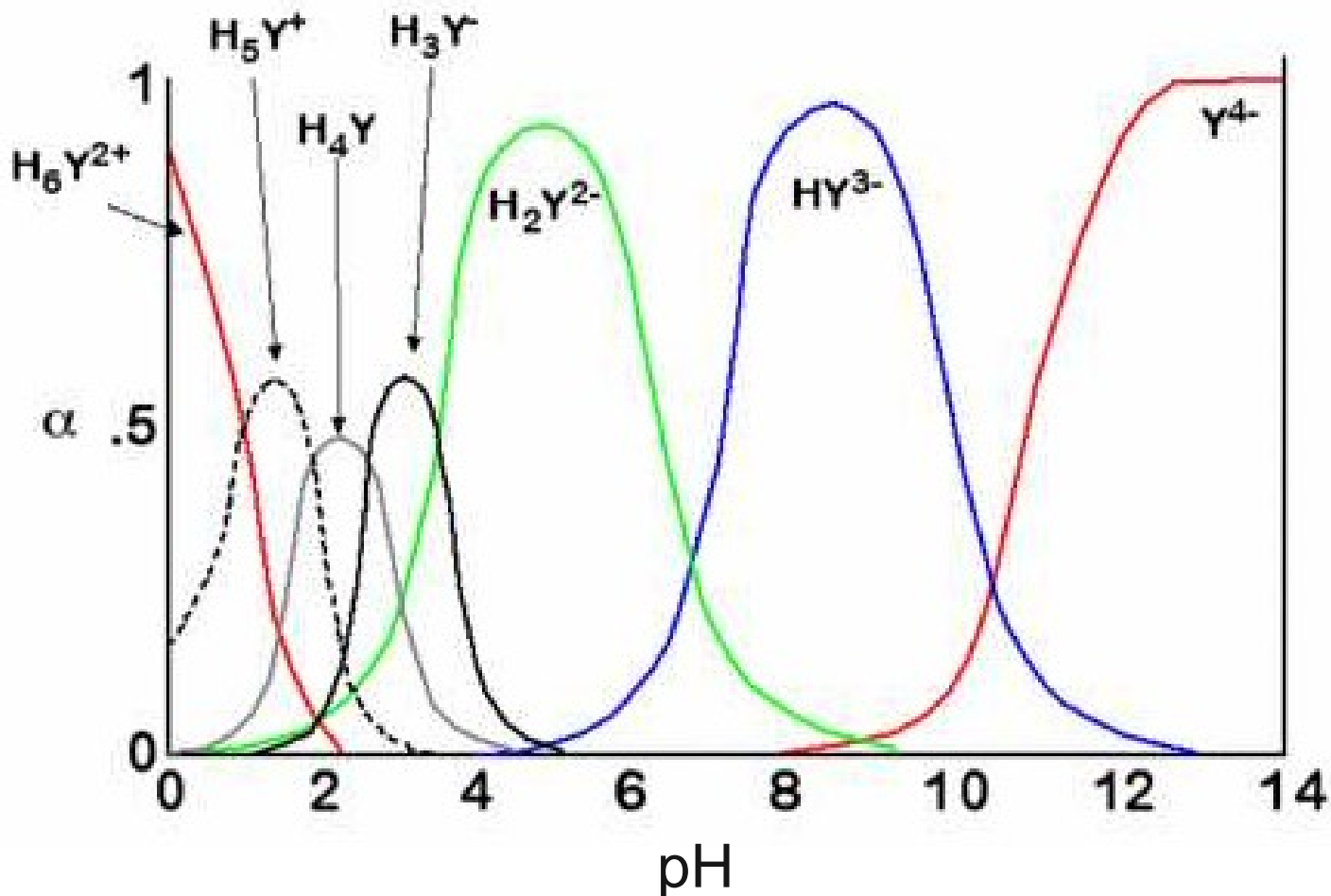
# EDTA





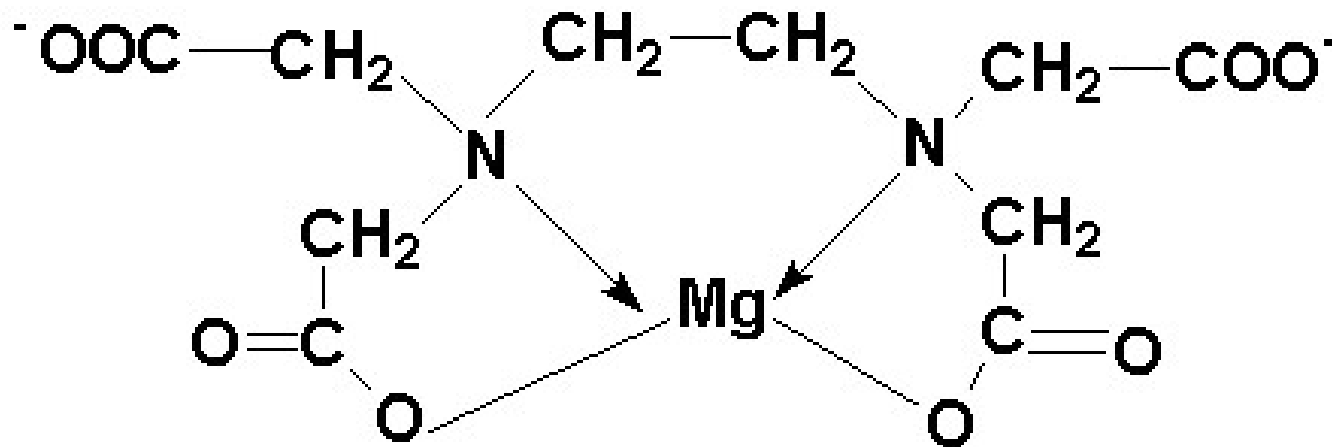
# EDTA

Curve di distribuzione delle varie specie di EDTA in funzione del pH  
( $\alpha$  = frazione molare della singola specie)



# EDTA

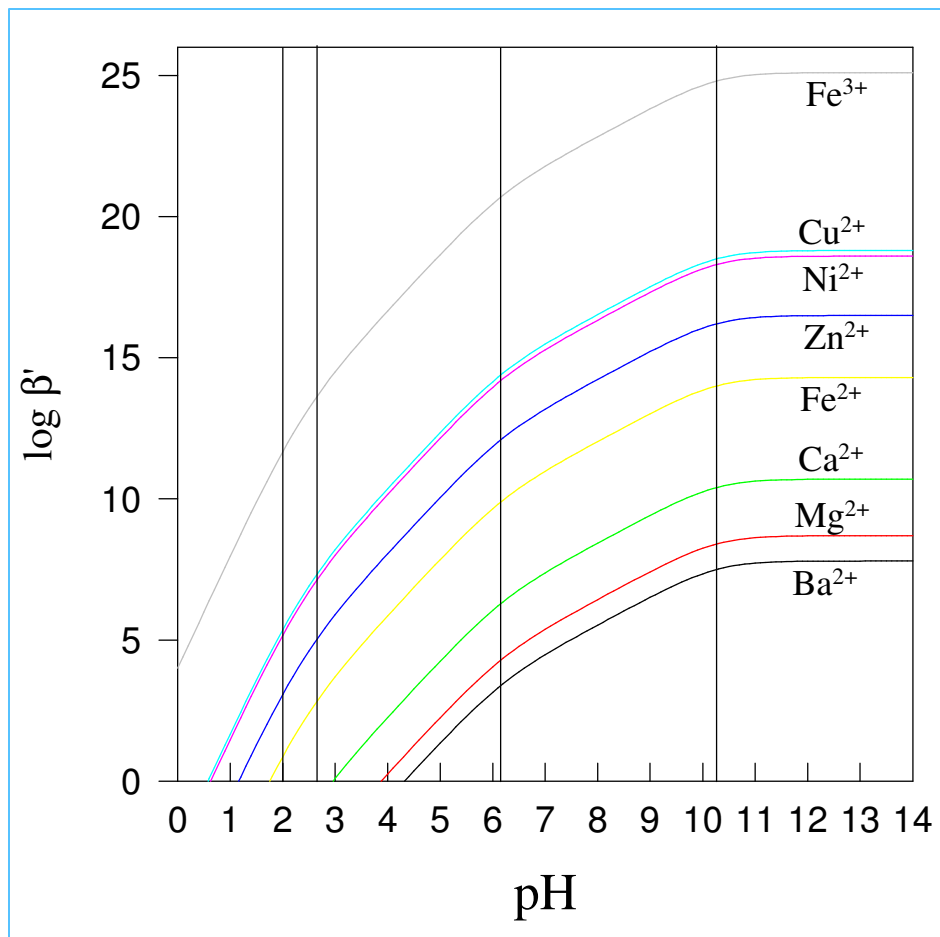
Legante esadentato che forma chelati stabili con molti ioni di metalli  
in **rapporto stechiometrico 1:1**



Poiché a forma  $Y^{4-}$  è quella che ha la massima capacità legante la “reale” stabilità dei suoi complessi dipenderà dal pH della soluzione

# EDTA

Andamento delle costanti condizionali di vari complessi metallo-EDTA.



Le verticali corrispondono ai valori delle quattro pK di EDTA.

$$K_{a,1} = 1 \cdot 10^{-2} \quad K_{a,2} = 2 \cdot 10^{-3}$$
$$K_{a,3} = 7 \cdot 10^{-7} \quad K_{a,4} = 5 \cdot 10^{-11}$$

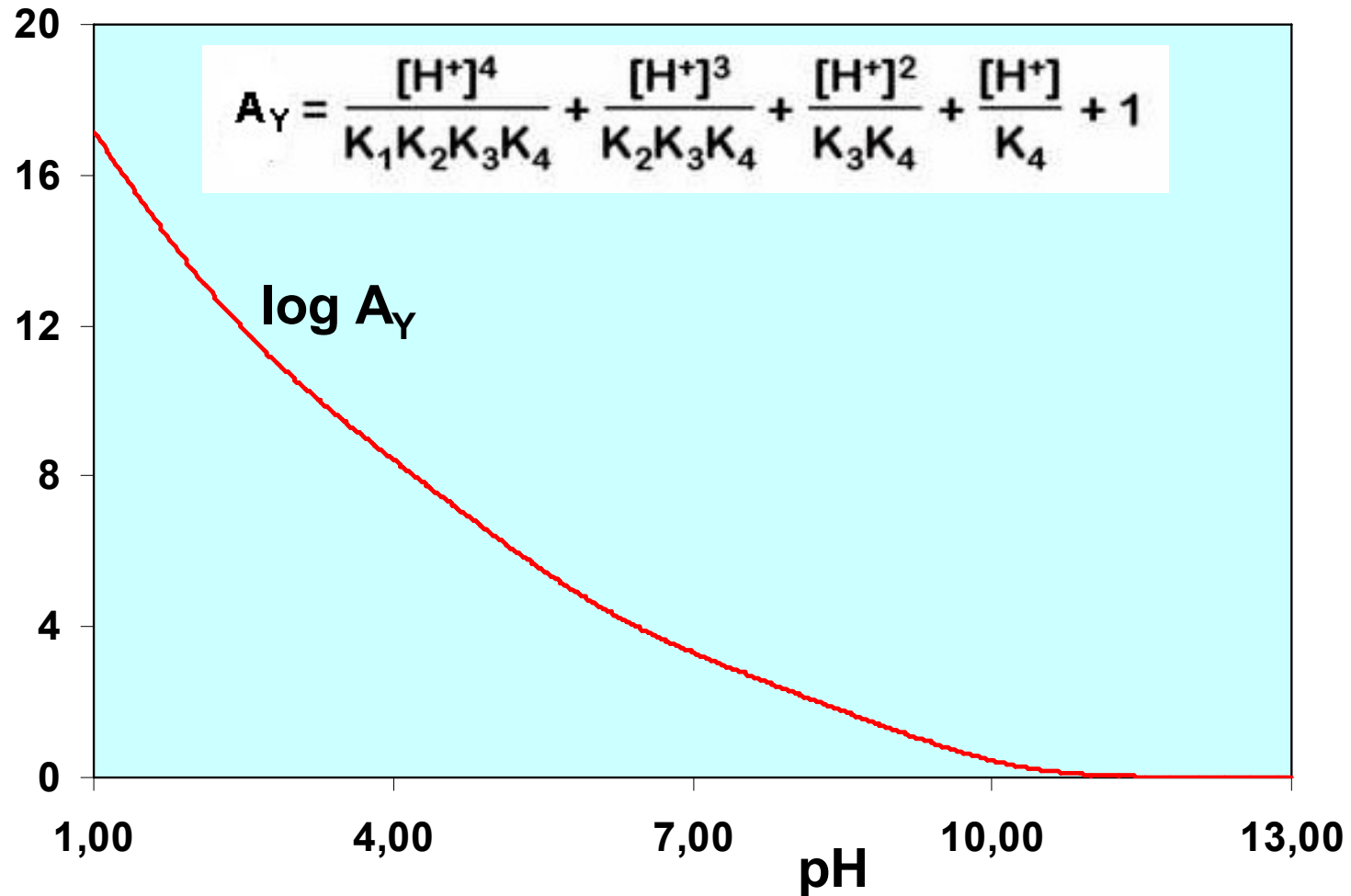
Si notano 5 zone in cui la pendenza è progressivamente minore fino a divenire nulla.

Queste corrispondono al **diverso numero di protoni** rilasciati nella formazione del **complesso tra  $M^{n+}$  ed EDTA** variamente protonato

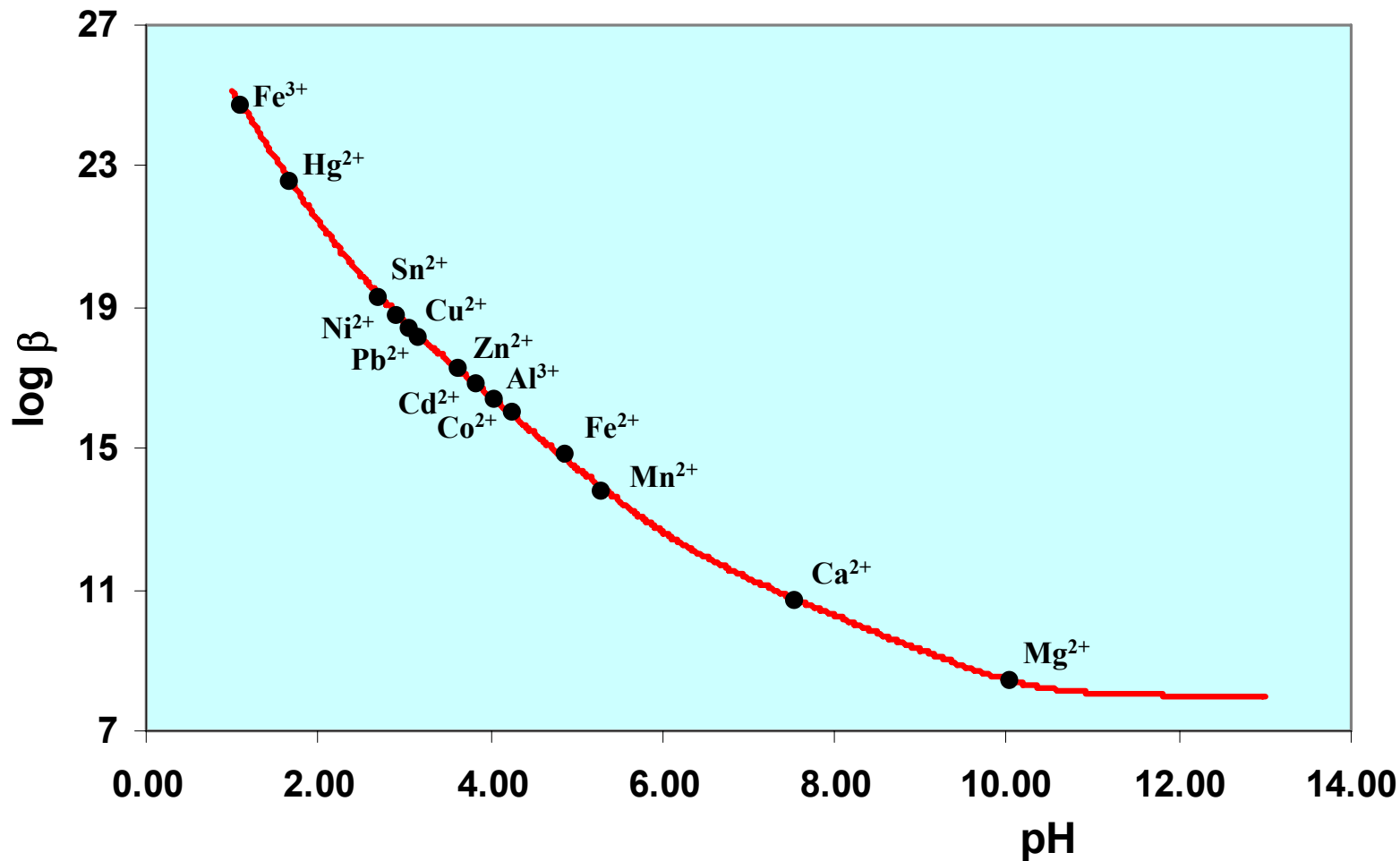


in ambiente fortemente acido la pendenza è “alta” mentre in ambiente alcalino la pendenza è 0. In questa zona **costante condizionale  $\beta'$**  e la **costante termodinamica  $\beta$**  coincidono.

# Variazione del coefficiente di reazione collaterale dell'EDTA in funzione del pH



# Valori di pH minimo per titolazioni con EDTA ( $\log \beta'_{MY} > 8$ )



# Calcolo della curva di titolazione teorica

$$pM' = f(V_Y)$$



$$\beta'_{MY} = \frac{[MY]}{[M'][Y']}$$

$$C_M = [M'] + [MY]$$

$$C_Y = [Y'] + [MY]$$

$$\text{se } 0 \leq V_Y < V_e$$

$$[M'] = \frac{C_M V_M - C_Y V_Y}{V_M + V_Y}$$

$$\text{se } V_Y = V_e$$

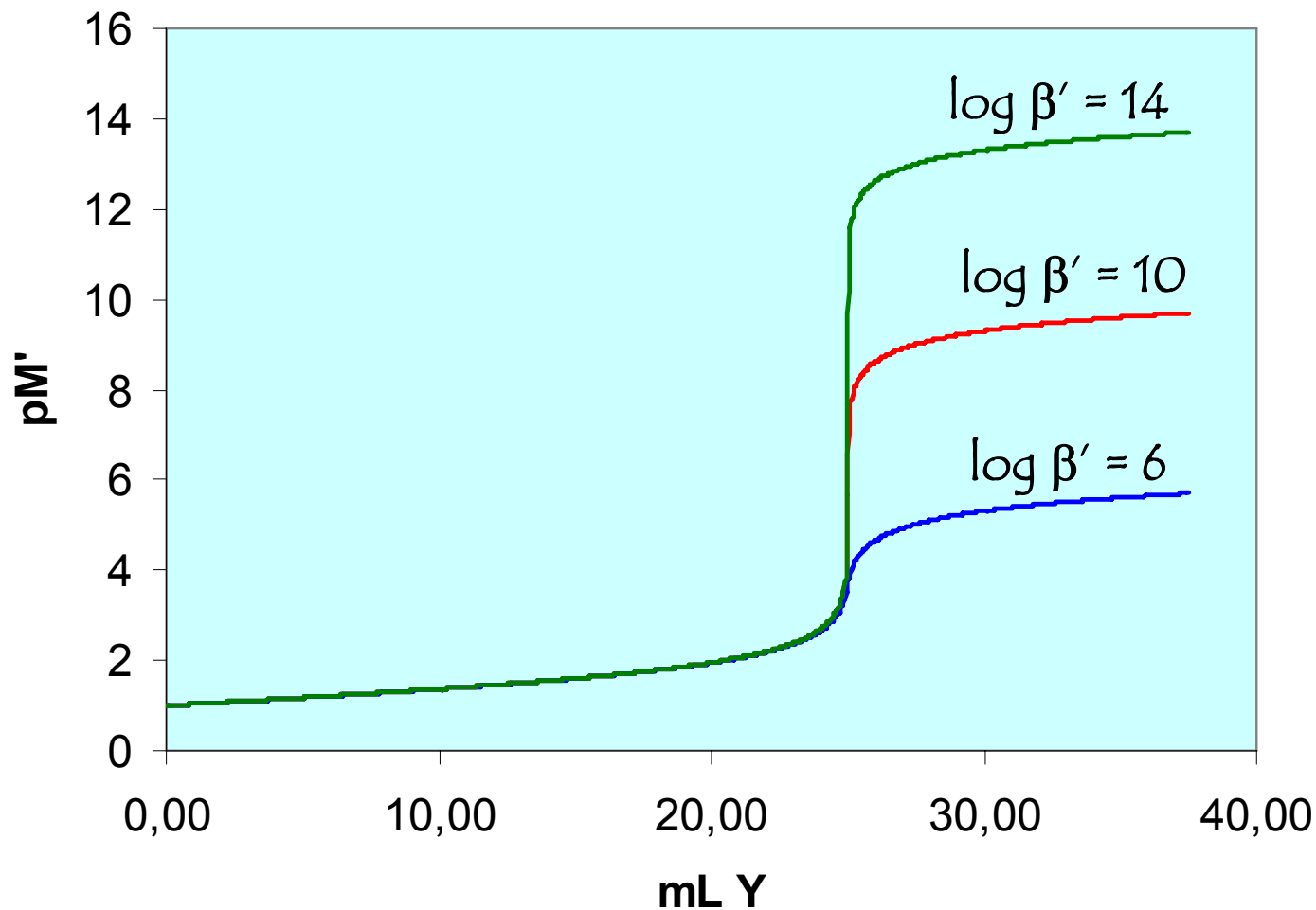
$$[M'] = \sqrt{\frac{C_M V_M}{(V_M + V_Y)\beta'_{MY}}}$$

$$\text{se } V_Y > V_e$$

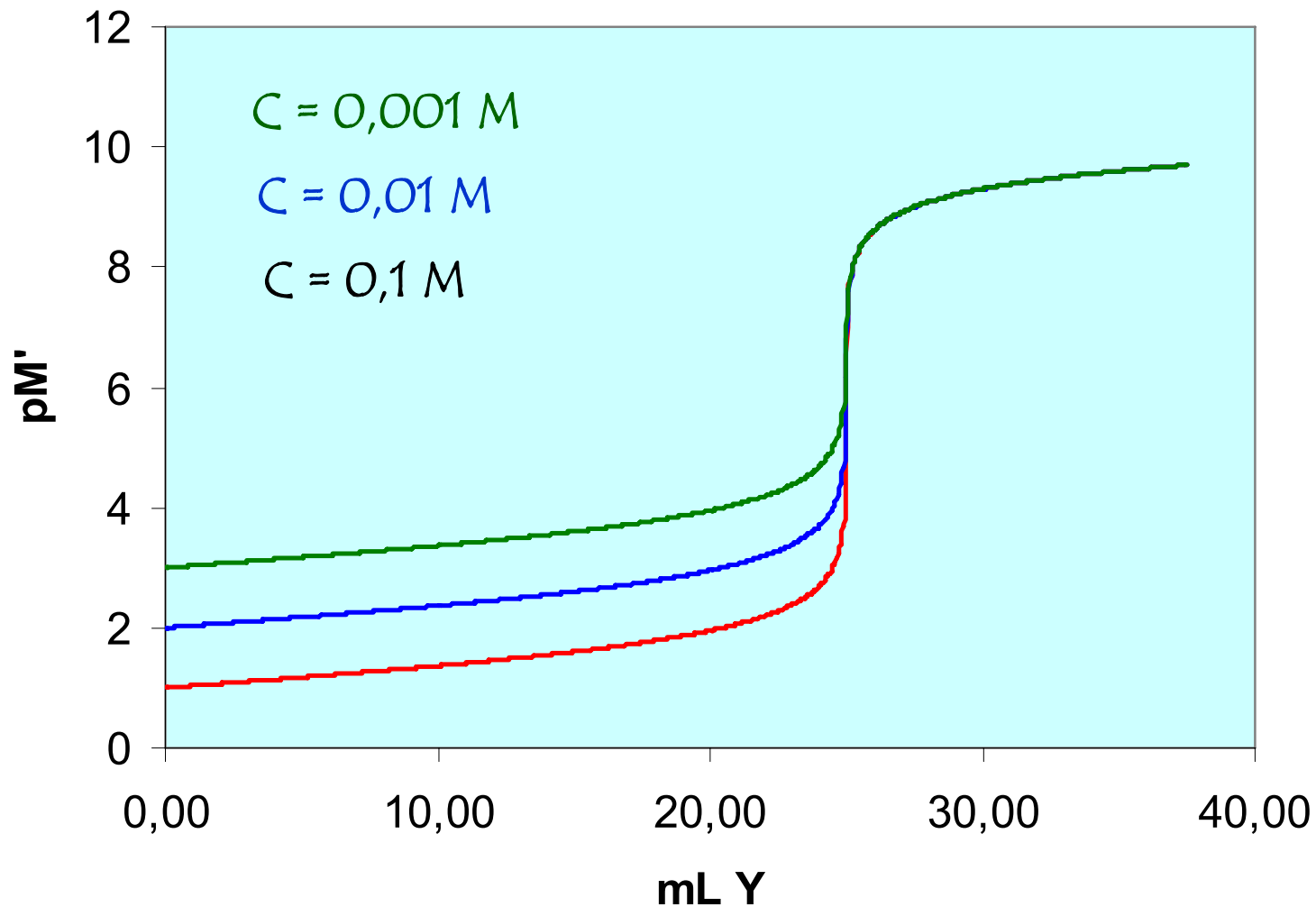
$$[M'] = \frac{C_M V_M}{(C_Y V_Y - C_M V_M)\beta'_{MY}}$$

# Effetto del $\log \beta'_{MY}$ sulla curva di titolazione

$C_M = C_Y = 0.1 \text{ M}$  ;  $V_M = 25 \text{ mL}$



# Effetto della concentrazione sulla curva di titolazione ( $\log \beta' = 10$ ; $V_M = 25\text{mL}$ )





# INDICATORI METALLOCROMICI

Gli indicatori metallocromici sono agenti chelanti che cambiano “nettamente” colore passando dalla forma “libera” a quella “legata” al metallo

Hanno le seguenti caratteristiche:

- una **propria colorazione**
- devono essere in grado di chelare il catione da titolare e il complesso deve avere un **colore differente dall'indicatore libero**
- il complesso indicatore-metallo deve essere meno **stabile** del complesso EDTA-metallo: il rapporto ottimale tra le rispettive  $K_f$  deve essere almeno pari a  $10^4$

# INDICATORI METALLOCROMICI

Equilibrio di complessazione degli indicatori



Al punto di viraggio:  $[MIn] = [In']$

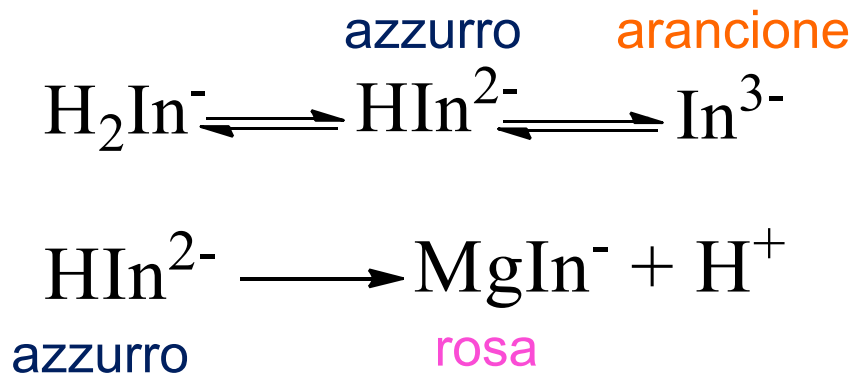
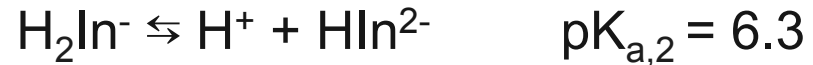
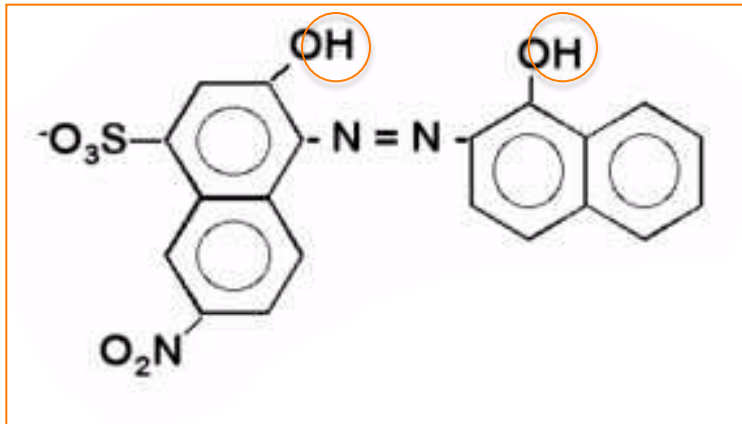
E quindi:  $\log \beta'_{MIn} = pM'$

Perché il viraggio avvenga vicino al punto di equivalenza, l'indicatore deve essere scelto con un  $\log \beta'$  vicino al  $pM'_{eq}$

Il **pH della "titolazione"** condiziona la scelta dell'indicatore:

- 1) influisce sul valore di  $\beta'_{Min}$  ( $Hin \rightleftharpoons H + In$ )
- 2) influisce sul **colore** della sua **forma libera** ( $Hin \rightleftharpoons H + In$ )

# NERO ERIOCROMO T (NET)



forma libera      forma complessata



Altri indicatori metallocromici di uso comune sono: Muresside (tra pH 6 e 12), Calcon (pH 13), Arancio Xilenolo, Piridilazonaftolo (PAN), Tiron, Metalftaleina, Violetto Pirocatecolo, etc.

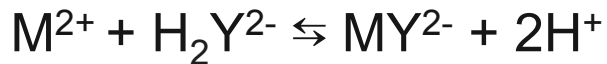


# Titolazioni con EDTA a pH costante

Il pH della titolazione deve essere scelto tenendo conto di:

- 1) valore di  $\log \beta'_{MY}$  (massimo possibile)
- 2) indicatore ( $\log \beta'_{MIn} = pM'_{eq}$ ; variazione cromatica ben visibile)
- 3) tampone di pH

L'uso del tampone è necessario per evitare variazioni del pH della soluzione durante la titolazione a causa della reazione:

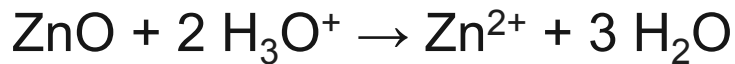


Le soluzioni di EDTA sono preparate a partire dal sale disodico (per motivi di solubilità)

# STANDARDIZZAZIONE EDTA

L'EDTA si trova in commercio come **sale disodico diidrato** ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )  
Sebbene sia simile a uno standard primario, si preferisce standardizzare le sue soluzioni con **ossido di zinco**  $\text{ZnO}$ , che è uno standard primario.

In ambiente acido  $\text{ZnO}(\text{s})$  si scioglie quantitativamente con produzione di ioni  $\text{Zn}^{2+}$  che poi vengono titolati:



La prima costante acida del NET è quella di un acido forte, le altre due valgono  $K_2 = 10^{-6.3}$  e  $K_3 = 10^{-11.6}$

I colori associati alle tre forme presenti in soluzione acquosa sono:  
**rosso** ( $\text{H}_2\text{In}^-$ ), **blu** ( $\text{HIn}^{2-}$ ) ed **arancione** ( $\text{In}^{3-}$ ).



Poiché l'indicatore **in forma complessata è rosso**, per poter osservare un viraggio netto il pH durante la titolazione deve essere tra **6.3 e 11.6**, dove l'indicatore in forma libera ha un colore molto diverso da quello della forma complessata (**blu vs. rosso**).

# STANDARDIZZAZIONE EDTA

Il complesso  $ZnY^{2-}$  ha una stabilità sufficientemente elevata a  $pH > 4$ . A valori inferiori il valore della costante condizionale  $\beta'_{ZnY}$  (vedi slide precedenti) diviene troppo basso per effetto della competizione delle reazioni acido-base dell'EDTA, e la titolazione non può più essere eseguita.

L'intervallo di pH richiesto dall'indicatore (6.3 - 11.6) è adatto per garantire la **quantitatività della reazione tra  $Zn^{2+}$  ed  $Y^{4-}$** .

Problema specifico di questa titolazione:

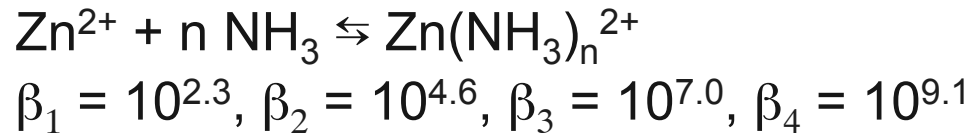
$Zn^{2+}$  in assenza di EDTA riprecipita come ossido (o idrossido  $Zn(OH)_2$ ) ai pH necessari per la titolazione.

Di conseguenza la titolazione con EDTA verrebbe eseguita in presenza di un solido. I dati termodinamici prevedono che l'EDTA sia in grado di disciogliere  $ZnO(s)$  con formazione del complesso  $ZnY^{2-}$ ; ma il processo di ridissoluzione è molto lento e renderebbe impossibile l'esecuzione di titolazioni sufficientemente rapide.



# STANDARDIZZAZIONE EDTA

Per tale motivo  $\text{Zn}^{2+}$  viene mantenuto in soluzione utilizzando ammoniaca, che forma dei complessi  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_n^{2+}$



Tali complessi hanno una stabilità sufficiente da impedire la precipitazione dell'ossido, ma non tale da impedire poi la formazione del complesso con EDTA e di quello con NET.

L'ammoniaca viene aggiunta in soluzione sotto forma di tampone  $\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$  in modo da ottenere anche la regolazione del pH (di solito si preferisce un pH pari a 10).

Inoltre, se la soluzione di partenza contenente  $\text{Zn}^{2+}$  fosse troppo acida, l'aggiunta del tampone potrebbe non essere sufficiente a neutralizzare l'eccesso di acido; a tale scopo la soluzione di  $\text{Zn}^{2+}$  viene approssimativamente neutralizzata prima dell'aggiunta del tampone.



# Tipi di titolazioni con EDTA

## 1. Titolazione diretta

Esempio: dosaggio di  $\text{Mg}^{2+}$  ( $C = 0.01\text{M}$ )

pH = 10 (tampone ammoniacale)

$\text{Mg}^{2+} + \text{Y}^{4-} \rightleftharpoons \text{MgY}^{2-}$ ;  $\log \beta'_{\text{MgY}} = 8.2$  ;  $\text{pM}'_{\text{eq}} = 5.3$

Indicatore: Nero Eriocromo T ( $\log \beta'_{\text{MgIn}} = 5.4$ )

## 2. Titolazione per spostamento

Esempio: dosaggio di  $\text{Ca}^{2+}$  ( $C = 0.01\text{M}$ )

pH = 10 (tampone ammoniacale)

$\text{Ca}^{2+} + \text{Y}^{4-} \rightleftharpoons \text{CaY}^{2-}$ ;  $\log \beta'_{\text{CaY}} = 10.2$  ;  $\text{pM}'_{\text{eq}} = 6.1$

Indicatore : Nero Eriocromo T ( $\log \beta'_{\text{CaIn}} = 3.8$ )

Aggiungendo una sufficiente quantità di MgY il viraggio dell'indicatore si avvicinerà a quello di equivalenza

(vedi figura 17-9 Skoog West)

# Tipi di titolazioni con EDTA

## 2. Titolazione per spostamento

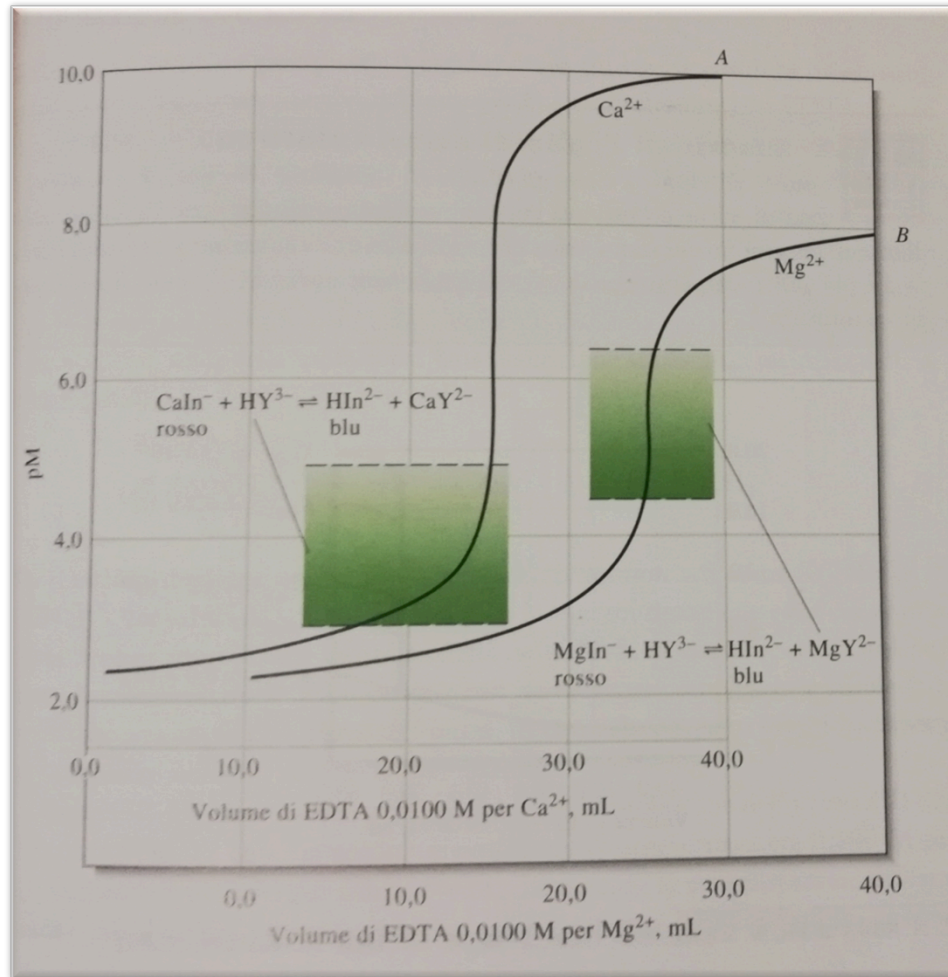


figura 17-9 Skoog West

# Titolazioni con EDTA

## 3. Titolazione di ritorno

Utile quando: a) non disponibile un indicatore efficace, b) per cationi che reagiscono lentamente con EDTA, es. Co(III) e Cr(III).

Viene aggiunto eccesso noto di soluzione standard di EDTA. Quando la reazione è completa, l'eccesso di EDTA viene retrotitolato con soluzione standard di  $Mg^{2+}$  o  $Zn^{2+}$  usando NET.

Requisito necessario: ioni  $Mg^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  devono formare complesso con EDTA che sia meno stabile del corrispondente complesso con analita.

Esempio: dosaggio di  $Bi^{3+}$  (in presenza di  $Cl^-$ )

pH = 2.5; Indicatore: **Violetto di pirocatechina**

già a pH = 2.5  $\rightarrow Bi^{3+} + Cl^- + H_2O \rightleftharpoons BiOCl \downarrow + 2H^+$

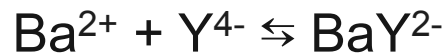
questa reazione non avviene se  $Bi^{3+}$  è in forma  $BiY$

L'eccesso di EDTA è retrotitolato con soluzione standard di  $Bi^{3+}$

# Titolazioni con EDTA

## 4. Titolazione indiretta

Esempio : dosaggio di  $\text{SO}_4^{2-}$



pH = 10 (tampone ammoniacale); Indicatore: **metalfaleina**

# Selettività titolazioni con EDTA

l'EDTA è un titolante “**scarsamente**” **selettivo** (forma complessi stabili con molti ioni di metalli)

La sua selettività può essere aumentata facendo diminuire il valore di  $\log \beta'$  delle specie interferenti (scelta del **pH** e/o aggiunta di un **complessante ausiliario**)

Esempi

- **Ca<sup>2+</sup> + Mg<sup>2+</sup>** titolazione diretta (pH=10; indicatore NET )

Ca<sup>2+</sup> titolazione diretta (pH=13; indicatore Calcon ) → (Mg(OH)<sub>2</sub> ↓)

Si sfrutta **precipitazione** idrossido di Mg

- **Cd<sup>2+</sup> + Zn<sup>2+</sup>** titolazione diretta (pH=10; indicatore NET )

Zn<sup>2+</sup> titolazione diretta (pH=10; indicatore NET) dopo “**mascheramento**”

di Cd<sup>2+</sup> con legante ausiliario (I<sup>-</sup>)  $\text{Cd}^{2+} + 4 \text{I}^{-} \rightleftharpoons \text{CdI}_4^{2-}$

# DETERMINAZIONE DELLA DUREZZA DELLE ACQUE

I cationi  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  sono essenziali per l'uomo e per gli organismi viventi, ma il controllo della loro concentrazione nelle acque potabili o per uso industriale è comunque di notevole importanza, date le conseguenze pratiche prodotte dalla loro presenza.

Entrambi i cationi formano composti insolubili con l'anione carbonato, cumulativamente denominati "calcare":



## Determinazione della conc. degli ioni $\text{Ca}^{2+}$ e $\text{Mg}^{2+}$ presenti nell'acqua

A **pH = 10** in presenza di NET, l'EDTA  $\text{Y}^{4-}$  reagisce prima con il  $\text{Ca}^{2+}$ , poi con il  $\text{Mg}^{2+}$  libero e infine con il  $\text{Mg}^{2+}$  legato al NET

A **pH = 12** in presenza di Calcon, il  $\text{Mg}^{2+}$  precipita tutto come  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  e l'EDTA  $\text{Y}^{4-}$  reagisce solo con il  $\text{Ca}^{2+}$



Conoscendo il volume di EDTA, la sua concentrazione e il volume di acqua usato per titolare, è possibile calcolare la durezza dell'acqua dai dati delle due titolazioni

# DETERMINAZIONE DELLA DUREZZA DELLE ACQUE

La durezza viene correntemente indicata in **gradi francesi**.

In genere, le acque vengono classificate in base alla loro durezza come segue:

fino a 4°F: molto dolci

da 4°F a 8°F: dolci

da 8°F a 12°F: mediamente dure

da 12°F a 18°F: discretamente dure

da 18°F a 30°F: dure

oltre 30°F: molto dure.

un grado francese corrisponde a **1 g di carbonato di calcio contenuto in 100 L d'acqua**, ossia 0.01 g/L di  $\text{CaCO}_3$

# EDTA E BENZENE IN BEVANDE

Le **bibite gassate e i succhi di frutta** possono contenere una sostanza altamente cancerogena, teratogena ed immunodepressiva, che è il **benzene** (presente nell'aria inquinata, dal fumo di sigaretta, dai vapori dell'asfalto fresco e della benzina).

Il benzene in questo caso non deriva dalla contaminazione delle materie prime, ma si **forma spontaneamente** nelle bevande durante il lungo periodo di conservazione.



Il benzene si può formare quando vengono aggiunti conservanti quali sali dell'acido benzoico e la vitamina C (o il suo stereoisomero, l'acido Eritorbico E 315) che, reagendo (acido benzoico + vitamina C) formano benzene.

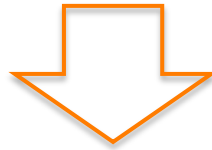
Quindi, quando leggiamo in etichetta la presenza di sali di acido benzoico e vitamina C, è probabile che nella bevanda si è formato un po' di benzene.



# EDTA E BENZENE IN BEVANDE

Attenzione! È importante tranquillizzare il consumatore che la quantità di benzene che si può formare nelle bevande è trascurabile; se ne inala di più passeggiando in mezzo al traffico cittadino o fumando una sigaretta, che con un litro di bevanda gassata!

La formazione di benzene viene accelerata se le confezioni vengono esposte alla **luce del sole** o a **fonti di calore**; Inoltre la presenza di ioni metallici come il ferro e il rame, accelera la formazione di benzene;



Esistono fortunatamente delle sostanze che ostacolano la formazione di benzene nelle bevande e succhi:

**zuccheri, polifosfati, EDTA, calcio e magnesio.**

**L'EDTA e i polifosfati, chelando il ferro e rame, rallentano la reazione chimica che porta alla formazione di benzene.**

# EDTA IN BEVANDE ANALCOLICHE: ESEMPIO DI CALCOLO

TABELLA 9.8 Frazioni calcolate di EDTA<sup>4-</sup> in funzione del pH a 25°C\*

pH	Frazione di EDTA in forma di EDTA <sup>4-</sup> ( $\alpha_{Y^{4-}}$ ) <sup>a</sup>
0	1.54 x 10 <sup>-23</sup>
1	2.15 x 10 <sup>-18</sup>
2	3.82 x 10 <sup>-14</sup>
3	2.95 x 10 <sup>-11</sup>
4	4.24 x 10 <sup>-9</sup>
5	4.16 x 10 <sup>-7</sup>
6	2.64 x 10 <sup>-5</sup>
7	5.64 x 10 <sup>-4</sup>
8	6.33 x 10 <sup>-3</sup>
9	6.06 x 10 <sup>-2</sup>
10	0.392
11	0.866
12	0.985
13	0.998
14	1.00

\*Questi risultati sono stati calcolati utilizzando i valori di  $K_a$  riportati in Tabella 9.9

<sup>a</sup>I numeri sottolineati rappresentano le cifre di guardia. Quando nei calcoli si utilizzano i valori di queste frazioni, bisognerebbe sempre considerare due cifre significative per ciascuno di essi.

## Effetto del pH sull'EDTA

Una nota bibita analcolica contiene EDTA come agente chelante.

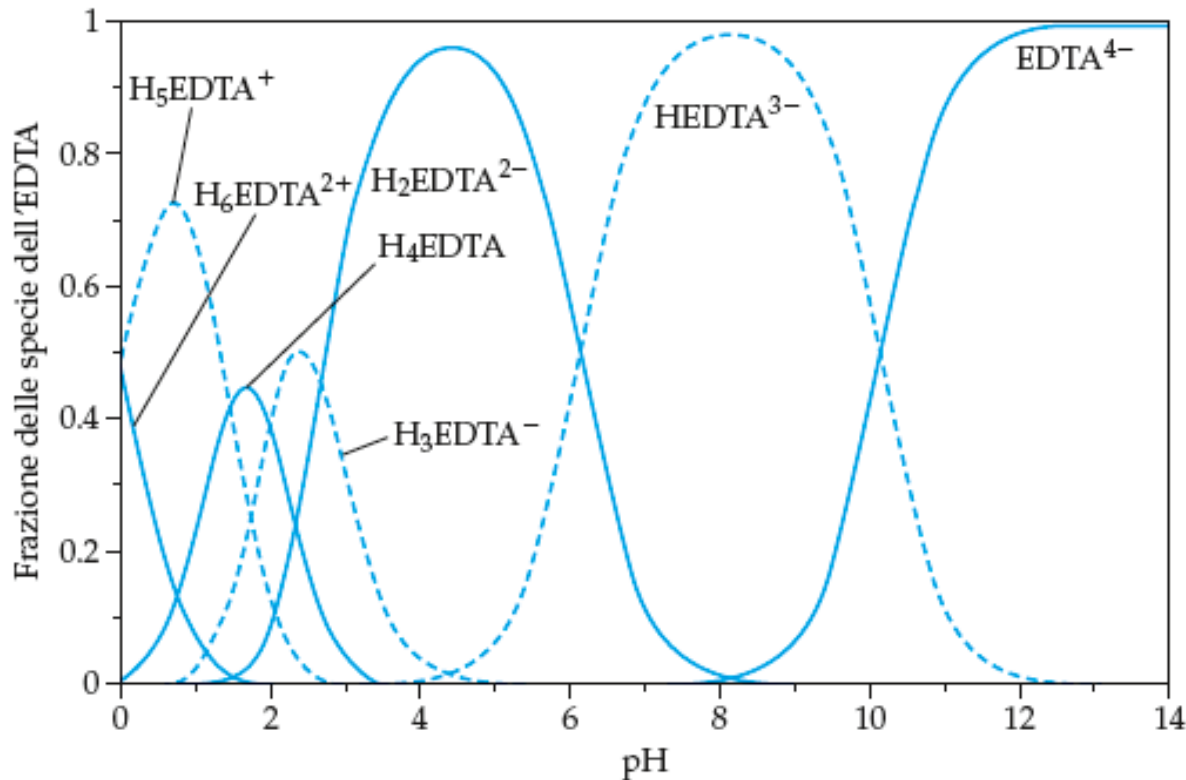
Il pH è 3.22.

Quale sarà la frazione di EDTA presente all'equilibrio sotto forma di EDTA<sup>4-</sup>?

Quale sarà la forma prevalente di EDTA a questo pH?



# EDTA IN BEVANDE ANALCOLICHE: ESEMPIO DI CALCOLO



Dalla distribuzione delle frazioni delle diverse forme acido-basiche di EDTA in funzione del pH (figura a sinistra), si può vedere che la forma EDTA<sup>4-</sup> è presente solo a elevati valori di pH.

La frazione di EDTA che sarà presente all'equilibrio come EDTA<sup>4-</sup>, può essere calcolata nel seguente modo (acidi poliprotici):

$$\alpha_{\text{EDTA}^{4-}} = \frac{K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{a4} K_{a5} K_{a6}}{[\text{H}^+]^6 + K_{a1}[\text{H}^+]^5 + K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+]^4 + K_{a1}K_{a2}K_{a3}[\text{H}^+]^3 + K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}[\text{H}^+]^2 + K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}K_{a5}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}K_{a5}K_{a6}}$$

# EDTA IN BEVANDE ANALCOLICHE: ESEMPIO DI CALCOLO

Sostituendo nell'equazione:

$$\alpha_{\text{EDTA}^{4-}} = \frac{K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{a4} K_{a5} K_{a6}}{[\text{H}^+]^6 + K_{a1}[\text{H}^+]^5 + K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+]^4 + K_{a1}K_{a2}K_{a3}[\text{H}^+]^3 + K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}[\text{H}^+]^2 + K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}K_{a5}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}K_{a5}K_{a6}}$$

i valori di  $K_{ai}$  (vedi tabella sotto) e  $[\text{H}^+] = 10^{-3.22} = 6.03 \times 10^{-4} \text{ M}$

si ricava:  $\alpha_{\text{EDTA}^{4-}} = 9.5 \times 10^{-11}$

Questo risultato indica che a pH 3.22 meno di 0.1 parti per miliardo di EDTA è presente nella forma tetrabasica.

La forma prevalente è quella dibasica  $\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$ , che rappresenta circa il 77% dell'EDTA a questi valori di pH.

TABELLA 9.7 Valori di  $pK_a$  per l'EDTA\*

Reazione acido-base	$K_a$ (a 25°C)	$pK_a = -\log(K_a)$
$\text{H}_6\text{EDTA}^{2+} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_5\text{EDTA}^+$	$1.0 \times 10^0$	$pK_{a1} = 0.0^b$
$\text{H}_5\text{EDTA}^+ \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_4\text{EDTA}$	$3.2 \times 10^{-2}$	$pK_{a2} = 1.5$
$\text{H}_4\text{EDTA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_3\text{EDTA}^-$	$1.02 \times 10^{-2}$	$pK_{a3} = 1.99$
$\text{H}_3\text{EDTA}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$	$2.14 \times 10^{-3}$	$pK_{a4} = 2.67$
$\text{H}_2\text{EDTA}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HEDTA}^{2-}$	$6.92 \times 10^{-7}$	$pK_{a5} = 6.16$
$\text{HEDTA}^{3-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{EDTA}^{4-}$	$6.46 \times 10^{-11}$	$pK_{a6} = 10.19^d$

<sup>b</sup>Questo valore di  $pK_a$  è valido per una soluzione con una forza ionica di 1.0 M. Tutti gli altri valori elencati sono invece validi per una forza ionica di 0.10 M.

<sup>d</sup>Questo valore è stato determinato utilizzando  $\text{K}^+$  come elettrolita di supporto. È stato riportato anche un valore di  $pK_{a6}$  pari a 9.52 utilizzando come elettrolita di supporto  $\text{Na}^+$ .