

## Titolazioni chelometriche con EDTA: considerazioni sul grafico di Reilley (\*)

GUIDO CRISPONI (\*\*), VALERIA MARINA NURCHI (\*\*),  
ROSALBA PINNA (\*\*), TIZIANA PIVETTA (\*\*)

**Summary.** *Theory and procedure on which Reilley curve is based are discussed; it defines the minimum pH for an effective metal titration with EDTA. This curve, widely reported in Analytical Chemistry textbooks, was originally presented in an implicit way by Reilley, who assumed a  $10^6$  conditional constant for 0.01 M metal concentration. We report here the conditional constants necessary for 99, 99.9 and 99.99 complex formation percentage at various analytical concentration. An updated Reilley plot is furthermore presented, which takes into consideration all formation constants at 20°C reported till 1998 for EDTA complexes.*

**Riassunto.** *Discutiamo gli assunti su cui è basata ed il procedimento con cui è ricavata la curva di Reilley, che definisce il pH minimo a cui si può effettuare efficacemente la titolazione di un metallo con EDTA. Questa curva, ampiamente riportata nei testi di Chimica Analitica, è stata originariamente presentata da Reilley in modo implicito sulla assunzione di una costante condizionale  $10^6$  per una soluzione 0,01M in metallo. Riportiamo i valori di costanti condizionali necessari perché si abbiano percentuali predeterminate di formazione del complesso (99, 99,9 e 99,99%) a diverse concentrazioni analitiche di legante e di metallo. Presentiamo infine il grafico di Reilley esteso a tutti i metalli le cui costanti di formazione di complessi con EDTA sono state pubblicate al 1998.*

### INTRODUZIONE

Nelle determinazioni volumetriche di ioni metallici in Chimica Analitica vengono largamente utilizzati agenti chelanti che formano complessi stabili di stechiometria 1:1. Tra questi l'EDTA, acido etilendiamminotetracetico, la cui formula è riportata di seguito, è quello che ha trovato la maggiore applicazione fin dal 1946 data in cui

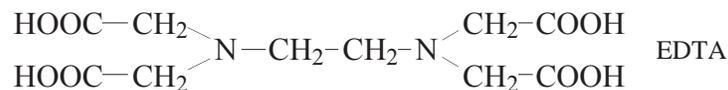
---

(\*) Presentato il 19/12/00.

(\*\*) Dip. Chimica Inorganica e Analitica, Università degli Studi di Cagliari, Cittadella Universitaria, SS 554 km 4,5, Monserrato (CA) (fax: 070/6754478, e-mail: crisponi@unica.it).

SCHWARZENBACH [1] ne propose l'uso. Le sue capacità chelanti per un numero elevatissimo di ioni metallici e le sue proprietà acide consentono, tamponando opportunamente le soluzioni, titolazioni accurate e selettive.

Il grafico di REILLEY [2] riportato in Fig. 1 mostra il valore di pH minimo al quale



ogni singolo ione metallico può essere titolato con «efficacia». Questo grafico può essere osservato sulla maggior parte dei testi di Chimica Analitica, nei quali manca però la spiegazione del significato della curva su cui giacciono le costanti di formazione dei complessi tra l'EDTA ed i diversi ioni metallici e soprattutto manca una definizione quantitativa dei limiti di validità di una «titolazione efficace». Se si risale al lavoro originale di Reilley queste spiegazioni sono date in modo alquanto implicito «*the minimum pH at which metal ions of given stability can be effectively titrated with EDTA was calculated and the results are plotted in Fig. 1. This calculation is based on the somewhat arbitrary restriction that a minimum effective stability constant of  $10^6$  is necessary for a satisfactory titration of 0,01M solution of metal ion*».

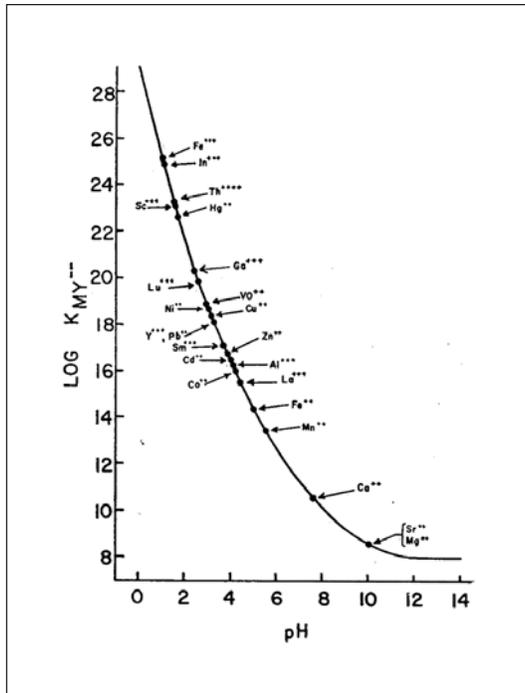


Figura 1. Grafico originale di REILLEY [2] che mostra il valore minimo di pH per una titolazione efficace di diversi ioni metallici con EDTA.

Per questo motivo riportiamo qui una presentazione delle assunzioni su cui si basa tale grafico ed i limiti di validità in funzione della concentrazioni del metallo.

## DISCUSSIONE

Se si usa un legante  $L$  per titolare uno ione metallico occorre che il complesso che si forma secondo la reazione (1) sia stabile,



in modo tale che l'equilibrio sia spostato completamente a destra. Qual'è il valore che si ritiene necessario per considerare che una reazione all'equilibrio sia completa? Per rispondere a tale quesito in Tab. 1 riportiamo i valori delle costanti di formazione necessari perché al punto equivalente si abbiano rispettivamente il 99%, il 99,9% ed il 99,99% di prodotto  $LMe$  a tre diverse concentrazioni analitiche di metallo. I valori delle costanti sono ottenuti dalla relazione di equilibrio per la reazione (1):

$$(2) \quad K = \frac{[LMe]}{(L_0 - [LMe])(Me_0 - [LMe])}$$

Ponendo la condizione  $L_0 = Me_0$ , verificata al punto di equivalenza e indicando con

$$f = \frac{[LMe]}{L_0} = \frac{[LMe]}{Me_0}$$

la frazione di legante e metallo sotto forma di complesso  $LMe$

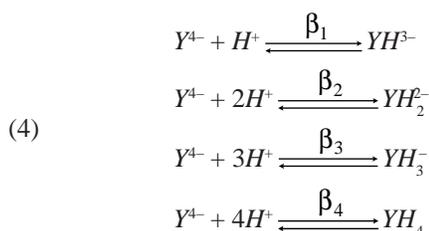
all'equilibrio, la (2) può essere espressa nella forma semplificata che permette il calcolo dei valori in Tab. 1:

**Tabella 1. Valori di costanti di formazione per complessi di stechiometria 1:1 necessari perché alle diverse concentrazioni nella prima colonna si abbiano le frazioni di metallo, sotto forma di complesso al punto equivalente, riportate nella prima riga.**

$L_0$ (mol/L)	$f$	0,99	0,999	0,9999
0,1		$10^5$	$10^7$	$10^9$
0,01		$10^6$	$10^8$	$10^{10}$
0,001		$10^7$	$10^9$	$10^{11}$

$$(3) \quad K = \frac{f \cdot L_0}{[L_0 \cdot (1-f)]^2}$$

Per avere il 99% di complesso al punto equivalente, con una indeterminazione dell'1% nella sua valutazione, si devono avere costanti comprese tra  $10^5$  per soluzioni 0,1 M e  $10^7$  per soluzioni 0,001 M; questi valori aumentano di due ordini di grandezza per il 99,9% e di quattro ordini per il 99,99% di complesso. Il valore  $f = 0,999$  è quello a cui bisogna mirare per avere misure accurate, anche se dal punto di vista pratico un errore dell'1% ( $f = 0,99$ ) può essere tollerabile. Quanto abbiamo esposto è valido per la reazione (1) nella quale non è implicata la competizione del metallo col protone per gli stessi siti di legame. Nel caso dell'EDTA si devono tenere presenti i quattro equilibri di protonazione



e l'equilibrio di formazione del complesso  $YMe$ , trascurando possibili complessi protonati,



Considerando la relazione di conservazione di massa

$$(6) \quad [Y_{tot}] = [Y^{4-}] + [YH^{3-}] + [YH_2^{2-}] + [YH_3^{-}] + [YH_4] + [YMe^{(4-n)-}]$$

e sostituendo ai termini  $[YH_x^{(4-x)-}]$  le relazioni calcolate dagli equilibri di protonazione (4), si ottiene

$$(7) \quad [Y_{tot}] = [Y^{4-}] \cdot (1 + \beta_1[H] + \beta_2[H]^2 + \beta_3[H]^3 + \beta_4[H]^4) + [YMe^{(4-n)-}]$$

Questa relazione permette di esprimere la costante  $\beta_{YMe}$  nella forma

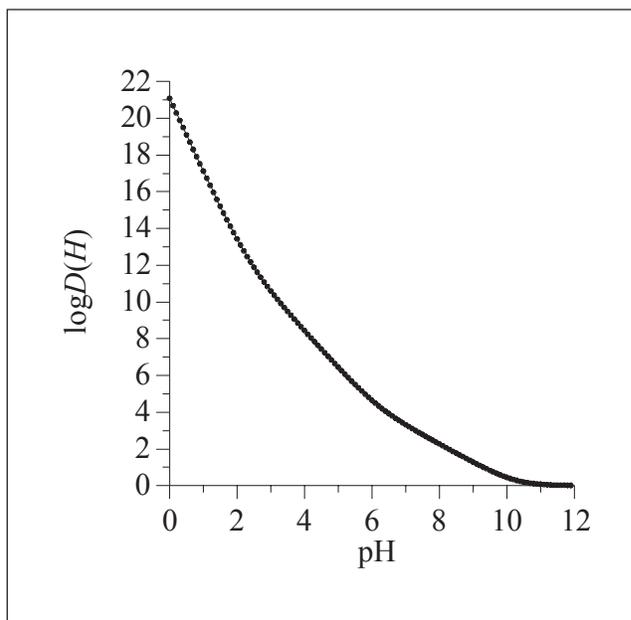
$$(8) \quad \beta_{YMe} = \frac{[YMe^{(4-n)-}]}{[Y^{4-}][Me^{n+}]} = \frac{[YMe^{(4-n)-}]}{\frac{(Y_{tot} - [YMe^{(4-n)-}])}{D(H)} (Me_{tot} - [YMe^{(4-n)-}])}$$

dove  $Me_{\text{tot}}$  e  $Y_{\text{tot}}$  sono rispettivamente le concentrazioni analitiche di metallo e di EDTA, ed il termine  $D(H)$  è dato dalla relazione  $1 + \beta_1[H] + \beta_2[H]^2 + \beta_3[H]^3 + \beta_4[H]^4$ . La (8) può essere trasformata nella relazione (9) che esprime la costante condizionale

$$(9) \quad \beta_{\text{cond}} = \frac{\beta_{YMe}}{D(H)} = \frac{[YMe^{(4-n)^-}]}{(Y_{\text{tot}} - [YMe])(Me_{\text{tot}} - [YMe^{(4-n)^-})]}$$

Ad un valore definito del pH la  $\beta_{\text{cond}}$  è formalmente identica alla costante espressa dalla relazione (2) e quindi le considerazioni fatte prima sulla percentuale di formazione del complesso necessarie per l'individuazione del punto equivalente sono valide quando riferite alla  $\beta_{\text{cond}}$ . Le costanti condizionali sono largamente usate in Chimica Analitica ed hanno un andamento caratteristico in funzione del pH che dipende dalle costanti di acidità del legante, e sono equivalenti alle «*effective stability constants*» di cui si parla nel lavoro di Reilley [2] citato nell'introduzione.

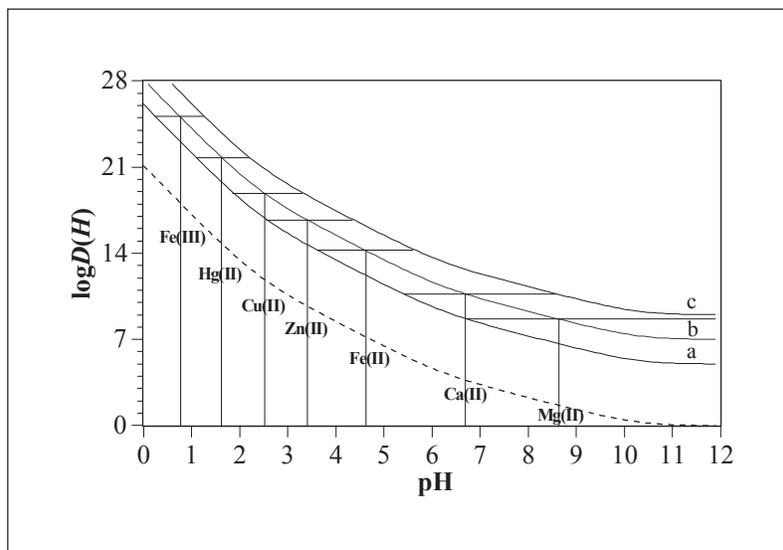
Per un dato metallo, conoscendo dalla letteratura  $\log\beta_{YMe}$ , si può ricavare facilmente il valore della  $\log\beta_{\text{cond}}$  a qualsiasi valore di pH dal grafico  $\log D(H)$  vs pH riportato in Fig. 2, utilizzando la relazione  $\log\beta_{\text{cond}} = \log\beta_{YMe} - \log D(H)$ . Questo grafico è stato ottenuto utilizzando i valori di SCHWARZENBACH [3]  $\log\beta_1 = 10,26$ ,  $\log\beta_2 = 16,42$ ,  $\log\beta_3 = 19,09$ ,  $\log\beta_4 = 21,08$ , relativi agli equilibri (4) a 20°C. Se vogliamo riprodurre la curva di



**Figura 2.** Logaritmo decimale del coefficiente di trasformazione ( $\beta_{YMe} \rightarrow \beta_{\text{cond}}$ ) per l'EDTA a 20°C in funzione del pH.

Reilley secondo quanto riporta l'autore, dovremmo sommare al  $\log D(H)$  riportato in Fig. 2 il valore 6, corrispondente al  $\log \beta_{\text{cond}}$  proposto. In realtà per riprodurre il grafico va aggiunto il valore 8, corrispondente al logaritmo della costante condizionale necessaria per una percentuale di complesso al punto di equivalenza del 99,9% per una soluzione 0,01M (vedi Tab. 1). I vari testi esaminati non rilevano la discrepanza tra il valore dichiarato  $10^6$  e quello  $10^8$  realmente utilizzato nel grafico, ad eccezione di HARRIS [4] che nell'ultima edizione del testo *Elementi di Chimica Analitica* nella didascalia della Fig. 15.4 afferma «Il valore di pH è stato scelto in modo tale che la formazione del complesso sia completa al 99,9% al punto di equivalenza per la titolazione di una soluzione 0,01 M dello ione metallico».

Nella Fig. 3 riportiamo oltre al  $\log D(H)$  (curva tratteggiata) lo stesso valore sommato a 5, 7 e 9 (curve continue a, b e c rispettivamente), dove la costante condizionale  $10^5$  corrisponde ad una formazione del complesso al punto di equivalenza del 99% per una soluzione 0,1M, fino a  $10^9$  che corrisponde al 99,9% per una soluzione 0,001M. Su queste curve sono stati riportati come segmenti orizzontali i valori di letteratura a 20°C dei  $\log \beta_{YMe}$  del Fe(III), Hg(II), Cu(II), Zn(II), Fe(II), Ca(II) e Mg(II). Le ascisse corrispondenti ai valori  $\log \beta_{YMe}$  individuano il pH minimo a cui può essere fatta la titolazione con l'incertezza connessa al valore di formazione dei complessi delle curve a, b e c rispettivamente. Le dimensioni dei segmenti orizzontali che corrispondono alle differen-



**Figura 3.** Il valore  $\log D(H)$  è riportato come curva tratteggiata; la curva a rappresenta  $\log D(H) + 5$ , la b  $\log D(H) + 7$  e la c  $\log D(H) + 9$ . Sono riportati come segmenti orizzontali tra le curve a e c i valori di  $\log \beta_{YMe}$  per Fe(III), Hg(II), Cu(II), Zn(II), Fe(II), Ca(II) e Mg(II).

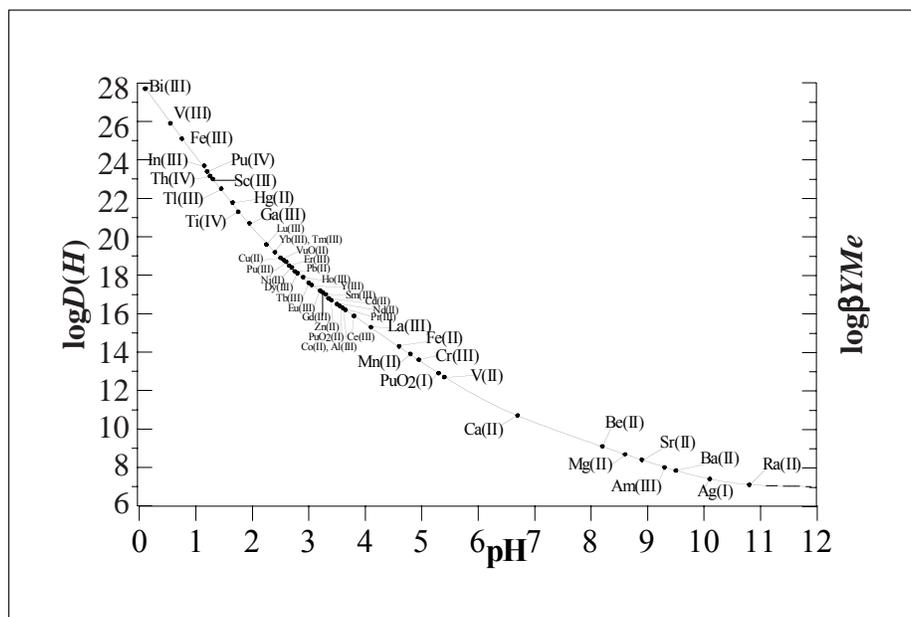


Figura 4. Valore minimo di pH per una titolazione efficace, con costante condizionale  $10^7$ , di diversi ioni metallici con EDTA (dati a  $20^\circ\text{C}$  in letteratura aggiornata al 1998 [5]).

ze di pH su queste tre curve per un dato valore di  $\log\beta_{YMe}$  aumentano notevolmente col pH.

Nella Fig. 4 presentiamo il grafico di Reilley, per una costante condizionale  $10^7$ , esteso a tutti gli ioni metallici i cui dati a  $20^\circ\text{C}$  sono reperibili nel *Database* [5] della IUPAC aggiornato al 1998. Abbiamo fatto ricorso ai dati a  $20^\circ\text{C}$  perché le costanti di protonazione dell'EDTA a questa temperatura sono pressoché uguali dal 1947 [3] al 1981 [6], e quindi i valori  $\log\beta_{YMe}$  non sono influenzati da deviazioni nelle costanti di protonazione. I dati a  $25^\circ\text{C}$  mostrano invece una grande variabilità, soprattutto nel  $\log K_1$  (con un range di circa una unità) e nei  $\log K_3$  e  $\log K_4$  (range di 0,5 unità), diversamente dal  $\log K_2$ . Questa variabilità, attesa per valori di  $\log K$  maggiori di 9 e minori di 3 da misure potenziometriche, influenza in modo notevole sia l'andamento di  $\log D(H)$  che la valutazione dei  $\log\beta_{YMe}$  quando non si sappia con quali costanti di protonazione sono stati calcolati.

#### RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- [1] G. SCHWARZENBACH, W. BIEDERMANN, F. BANGERTER, *Helv. Chim. Acta.* 19, 811 (1946).
- [2] C.N. REILLEY, R.W. SCHMID, *Anal. Chem.* 30, 947 (1958).
- [3] G. SCHWARZENBACH, C.K. HACKERMANN, *Helv. Chim. Acta.* 30, 1798 (1947).
- [4] D.C. HARRIS, *Elementi di Chimica Analitica*, Zanichelli, Bologna 1999, pag. 277, dall'edizione inglese *Exploring Chemical Analysis*, W.H. Freeman and Co. (1997).
- [5] L.D. PETTIT, K.J. POWELL, *IUPAC Stability Constants Database.* (1998).
- [6] L. SIROTKOVA, M. KALINA et al., *Chem. Zvesti.* 35, 339 (1981).