

Corso di

Chimica analitica dei materiali

Prof. Enrico Prenesti

Dipartimento di Scienze, progetto e politiche del territorio

Viale Pier Andrea Mattioli, 39 - Torino

Email: enrico.prenesti@unito.it

Analisi volumetrica

- **Principi generali di volumetria**
- **Curve di titolazione**
- **Titolazioni acido-base**
- **Titolazioni complessometriche**
- **Titolazioni redox**

Analisi volumetrica: i principi

L'analisi volumetrica, o volumetria, è una metodica analitica basata su procedure che consentono di dosare una sostanza tramite la misura del VOLUME di un reagente a concentrazione nota. **Si tratta di un metodo assoluto di analisi.**

La procedura volumetrica più comune è la TITOLAZIONE: procedura di analisi in cui l'analita A è dosato (= determinato quantitativamente) per aggiunta di un reagente B, a concentrazione nota, denominato titolante.

Nel corso della titolazione la concentrazione di A diminuisce progressivamente mentre la concentrazione di B libero rimane molto bassa. Quando è raggiunta l'equivalenza stechiometrica tra il n° di moli di B aggiunte (note) e il n° di moli di A si raggiunge il c.d. PUNTO EQUIVALENTE (p.eq.) della titolazione.

Analisi volumetrica: i principi



Specie	Concentrazione	Volume	Moli
Analita (A)	C_o	V_o	$n_o = C_o V_o$
Titolante (B)	C	V	$n = CV$

Al p.eq.:	$n_o = n$ $C_o V_o = CV$
------------------	-----------------------------

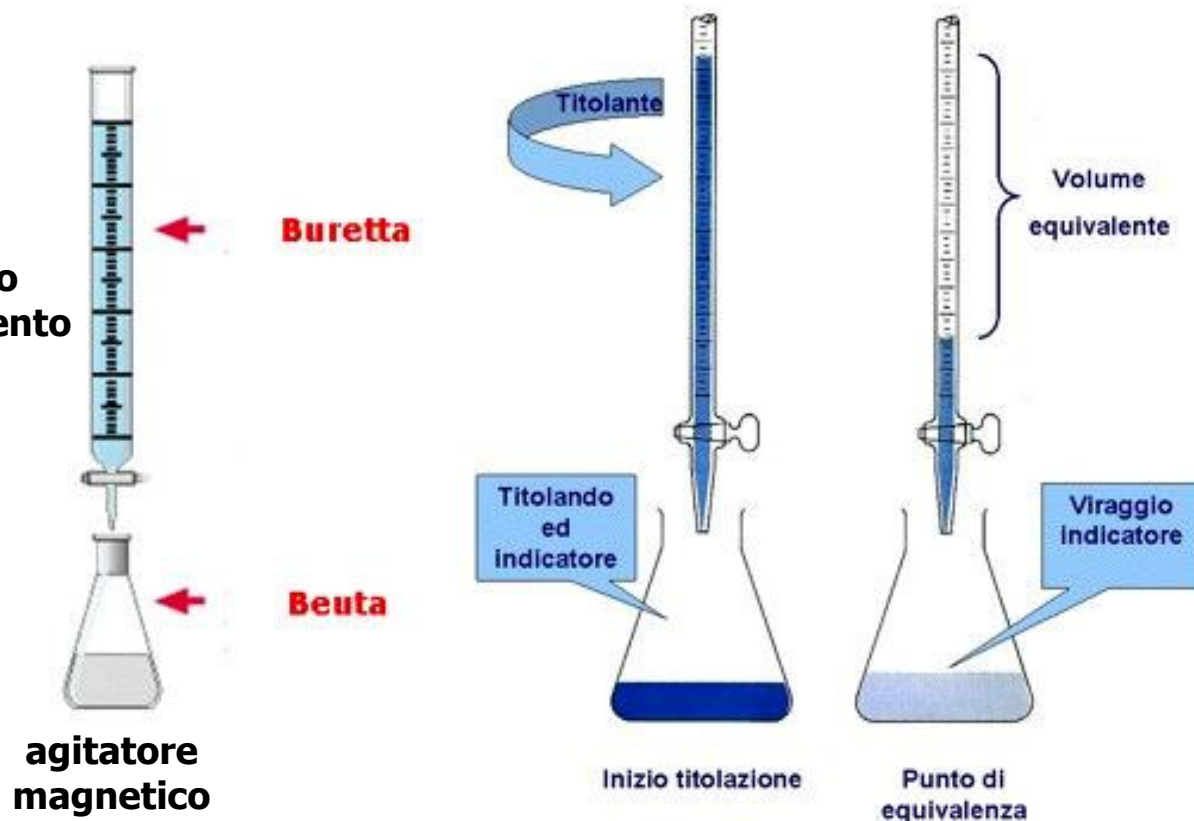
Le concentrazioni sono espresse in MOLARITÀ (mol/l) e l'equivalenza $C_o V_o = CV$ è valida per reazioni in cui titolante e analita reagiscono con rapporto stechiometrico 1:1 (che sono la stragrande maggioranza); nel caso di stechiometrie diverse la relazione scritta resta valida impiegando concentrazioni NORMALI (eq/l).

Analisi volumetrica: l'attrezzatura

Il titolante contenuto nella buretta è fatto gocciolare nella beuta contenente un volume noto della soluzione di analita con un indicatore.

Il completamento della titolazione è segnalato da una variazione apprezzabile di qualche proprietà chimica o fisica, come il colore della miscela che sta reagendo, oppure il colore di una sostanza ausiliaria (l'indicatore) che è stata aggiunta appositamente alla soluzione da titolare.

**buretta: strumento
tarato per svuotamento**



Analisi volumetrica: tipologie e tecniche

TITOLAZIONI	TITOLANTE	CATEGORIE IN BASE AL TITOLANTE
Acido-base	NaOH, KOH HCl, HNO ₃	alcalimetriche acidimetriche
Complessometriche	CN ⁻ , Ag ⁺ , Hg ²⁺ EDTA (suoi sali)	complessometriche chelatometriche
Di precipitazione	Ag ⁺	argentimetriche
Redox	MnO ₄ ⁻ I ₂ Ce ⁴⁺ Cr ₂ O ₇ ²⁻	permanganometriche iodimetriche cerimetriche dicromatometriche

Vi sono svariate **tecniche di titolazione**:

Diretta	Si aggiunge il titolante che reagisce direttamente con l'analita.
Indiretta	Si determinano indirettamente gli anioni che formano composti poco solubili con un metallo M dosando M con EDTA. Si aggiunge M in eccesso noto alla soluzione da titolare e si dosa M rimasto in soluzione con EDTA.
Di ritorno	Si aggiunge un eccesso noto di titolante; si titola poi l'eccesso con un secondo reagente.
Per spostamento	Gli ioni metallici M per cui non esiste un buon indicatore metallocromico (es. Hg) si trattano con Mg(EDTA) ²⁻ e si titola il Mg(II) spostato da M con EDTA.

Analisi volumetrica: rilevamento del p.eq.

Il rilevamento del p.eq., a cui corrisponde una forte diminuzione della concentrazione di A e un aumento della concentrazione di B libero in soluzione, può essere:

- **visuale: modifica di colore,**
- **strumentale: modifica di una grandezza fisica misurata con uno strumento.**

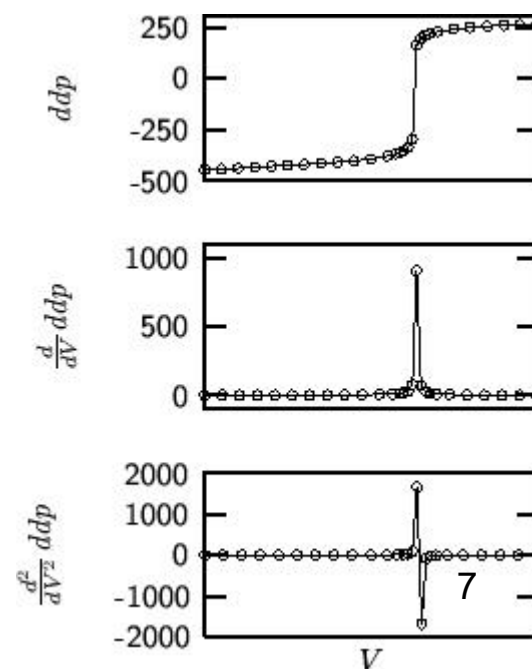
Se la titolazione è seguita strumentalmente è possibile disegnare tutta la curva (anche dopo il p.eq.) e determinare in seguito il p.eq. con metodi grafici o numerici. Se la titolazione è seguita solo visualmente occorre cogliere in modo puntuale il p.eq. al suo repentino presentarsi.

Poiché, in generale, l'erogazione di titolante non è arrestata esattamente in coincidenza con il p.eq. (che è un punto ideale), il volume di titolante aggiunto al termine della titolazione è denominato **punto finale (p.f.)**. La discrepanza tra i due punti fornisce un'idea dell'incertezza associata alla misura volumetrica.

La modifica del colore della soluzione in prossimità del p.eq. di una titolazione, che consente **l'osservazione visuale** di tale punto, è legata alla presenza in soluzione di **molecole colorate**.

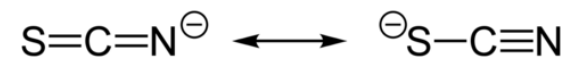
A seconda della tipologia di reazione tra A e B si possono avere **diversi tipi di indicatori del p.eq.**

Se la titolazione è, invece, stata **seguita strumentalmente**, per cui è disponibile una serie di punti rappresentati in un diagramma da una grandezza fisica in ordinata (f.e.m., A_λ , pH, ecc.), correlata con C_A , e il volume di titolante aggiunto in ascissa, il $V_{p.eq.}$, che è il dato analitico d'interesse, si può opportunamente **desumere graficamente dalle curve** corrispondenti alla **derivata prima** o **derivata seconda**.



Analisi volumetrica: rilevamento del p.eq.

TITOLAZIONI	RILIEVO VISUALE DEL P.EQ.
Acido-base	Indicatori acido-base
Complessometriche	- Indicatori specifici (es. SCN^- per Fe^{3+}) - Indicatori metallocromici
Di precipitazione	- Composti colorati (solubili o poco solubili) - Indicatori di adsorbimento
Redox	- Autoindicatori: titolante ione permanganato, MnO_4^- - Indicatori specifici (sostanze che formano complessi con uno degli stati di ossidazione dell'analita, es. ione SCN^- per Fe^{3+} e amido per I_2) - Indicatori redox



Molte tecniche strumentali possono essere impiegate per l'individuazione del punto finale di titolazioni che impiegano uno qualunque degli equilibri descritti.

GRANDEZZE MISURATE

Conduttanza - volume
Potenziale - volume
Corrente - volume
Carica - volume
Assorbanza - volume
Temperatura - volume

TITOLAZIONE

Conduttometrica
Potenziometrica
Amperometrica
Coulombometrica
Fotometrica
Termometrica

Quindi, gli indicatori visuali sono specifici per ogni singolo tipo di equilibrio, mentre una tecnica strumentale può utilmente essere impiegata per individuare il punto finale di titolazioni che impiegano equilibri diversi.

Condizioni di titolabilità

La reazione chimica utilizzata per la titolazione deve provocare la trasformazione *quantitativa* dell'analita A nel prodotto AB. Se assumiamo che la reazione si può dire *quantitativa* quando al p.eq. la concentrazione residua dell'analita è uguale allo 0,1% della concentrazione iniziale, ovvero $[A]_{p.eq.} = 10^{-3}C_0$, possiamo calcolare quali valori devono avere le costanti d'equilibrio e C_0 , per i singoli tipi di equilibri utilizzati, al fine di soddisfare la predetta condizione (supponiamo di essere nelle condizioni adatte per poter trascurare il fattore di diluizione).

TITOLAZIONE

Acido forte - base forte

Acido debole - base forte

Base debole - acido forte

Complessometriche

Di precipitazione

Di ossido-riduzione

Legenda

$$K_a = [A^-] \cdot [H^+] / [AH]$$

$$K_b = [OH^-] \cdot [HA] / [A^-]$$

$$K^c = [ML] / [M] \cdot [L]$$

$$K_{ps} = [M^{n+}] \cdot [B^{n-}]$$

n e m

CONDIZIONE DI TITOLABILITÀ

$$C_0 \geq 10^{-4}$$

$$K_a \cdot C_0 \geq 10^{-8}$$

$$K_b \cdot C_0 \geq 10^{-8}$$

$$K^c \cdot C_0 \geq 10^6$$

$$1/K_{ps} \geq 10^6/C_0^2$$

$$K_{eq} \geq 10^{3n+3m}$$

$$f.e.m. \geq (3n+3m)0,05916/m \cdot n \quad (a \ 25 \ ^\circ C)$$

$$[A]_{p.eq.} = 10^{-3}C_0$$

costante acida di un acido debole

costante basica di una base debole

costante di complessazione condizionale

prodotto di solubilità

coefficienti stechiometrici della reazione di ossido-riduzione

Fattore di diluizione

Fattore di diluizione

All'analita A di concentrazione C_0 e volume V_0 si aggiunge il titolante B di concentrazione C ; dopo l'aggiunta di V ml di titolante le concentrazioni di A e di B nella soluzione da titolare cambiano per effetto della diluizione:

$C'_0 = C_0 \frac{V_0}{V + V_0}$	Concentrazione corretta dell'analita
$C' = C \frac{V}{V + V_0}$	Concentrazione corretta del titolante
$\frac{V_0}{V + V_0}$	Fattore di diluizione dell'analita
$\frac{V}{V + V_0}$	Fattore di diluizione del titolante

Al p.eq. l'effetto di diluizione può essere calcolato usando unicamente le concentrazioni. Per esempio, per l'analita:

$$C_0 V_0 = CV \quad \text{da cui} \quad V_0 = \frac{CV}{C_0}$$

$$\frac{V_0}{V + V_0} = \frac{CV / C_0}{V + CV / C_0} = \frac{CV}{V(C_0 + C)} = \frac{C}{C_0 + C}$$

<i>Fattori di diluizione al peq</i>	
$\frac{C}{C + C_0}$	Dell'analita
$\frac{C_0}{C + C_0}$	Del titolante

L'effetto di diluizione è praticamente trascurabile se $C \geq 20C_0$. In queste condizioni si ha che $V \ll V_0$ (il titolante è molto concentrato e quindi se ne consumerà poco).

TITOLAZIONI ACIDO-BASE

Curve di titolazione acido-base

La **curva di titolazione di un acido (o di una base)** riporta il **valore del pH in ordinata** e il **valore del volume di titolante aggiunto (o della frazione titolata) in ascissa**. È notevolmente importante cogliere che **i valori di ascissa e ordinata al p.eq. hanno due significati distinti**:

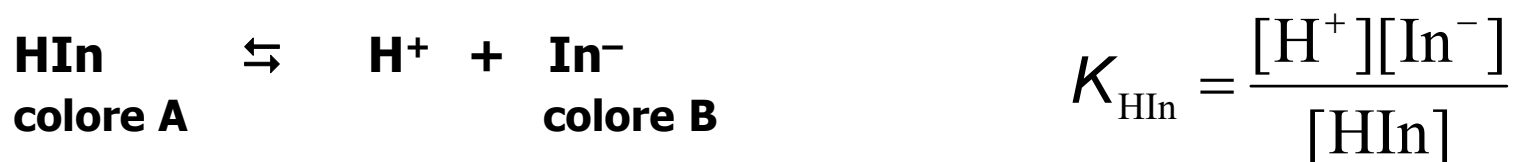
- **il valore dell'ascissa** ($V = V_{\text{peq}}$) è il **dato analitico** che consente di risalire alla concentrazione dell'acido (o della base);
- **il valore dell'ordinata** è un **dato chimico-fisico** conseguente alla forza acido-base caratteristica della sostanza che è stata titolata in certe condizioni.

È fondamentale tenere presente fin d'ora che solo quando si titola un acido forte con una base forte, oppure un acido debole con una base debole tali da avere $\text{p}K_{\text{a}} = \text{p}K_{\text{b}}$, si realizza la condizione di coincidenza del punto equivalente con la neutralità della soluzione (ovvero, pH 7 a 25 °C e $I = 0$).

In generale, il pH al punto equivalente di una titolazione acido-base è quello riferibile alla soluzione acquosa del SALE che è stato formato.

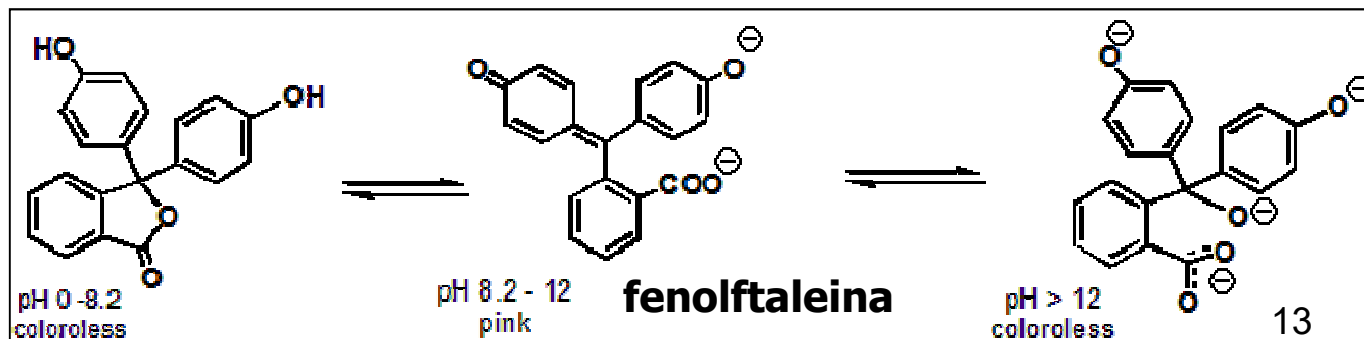
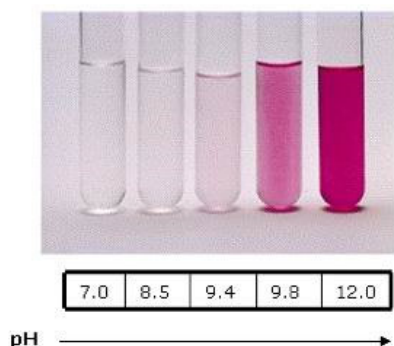
Indicatori acido-base

Alcuni acidi e basi organiche deboli assumono, in soluzione acquosa, **COLORAZIONE** diversa a seconda del grado di protonazione e possono pertanto essere impiegati come indicatori visuali della concentrazione degli ioni H^+ . Rappresentando il generico indicatore acido-base con il simbolo HIn , l'equilibrio tra le forme acida (HIn) e basica (In^-) è:



Il viraggio avviene quando in soluzione si raggiunge la condizione:

$$[HIn] = [In^-]$$



Indicatori acido-base

L'occhio umano non può distinguere un colore se è presente in quantità inferiore a un decimo rispetto a un altro colore, quindi **si può vedere chiaramente la FORMA ACIDA (colore A) quando:**

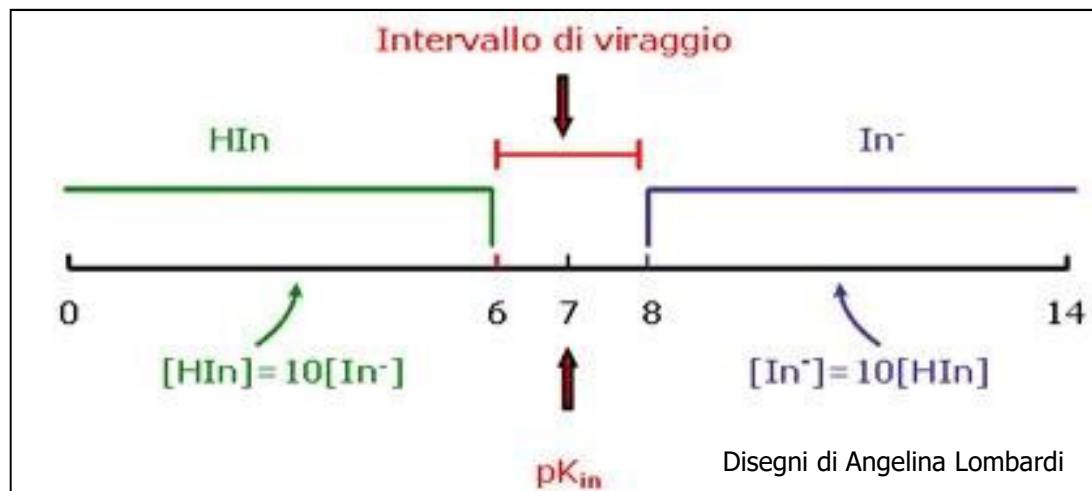
$$[\text{HIn}] = 10[\text{In}^-]$$

$$K_{\text{HIn}} = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{10[\text{In}^-]}$$

$$-\log K_{\text{HIn}} = -\log[\text{H}^+] - \log 10^{-1}$$

$$\text{p}K_{\text{HIn}} = \text{pH} + 1$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}} - 1$$

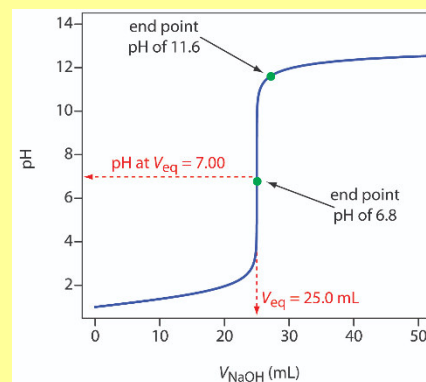


Di contro, si può vedere chiaramente al FORMA BASICA (colore B) quando $[\text{In}^-] = 10[\text{HIn}]$. Quindi, l'intervallo di viraggio è:

$$\text{pH}_{\text{viraggio}} = \text{p}K_{\text{HIn}} \pm 1$$

Indicatori acido-base: esempi

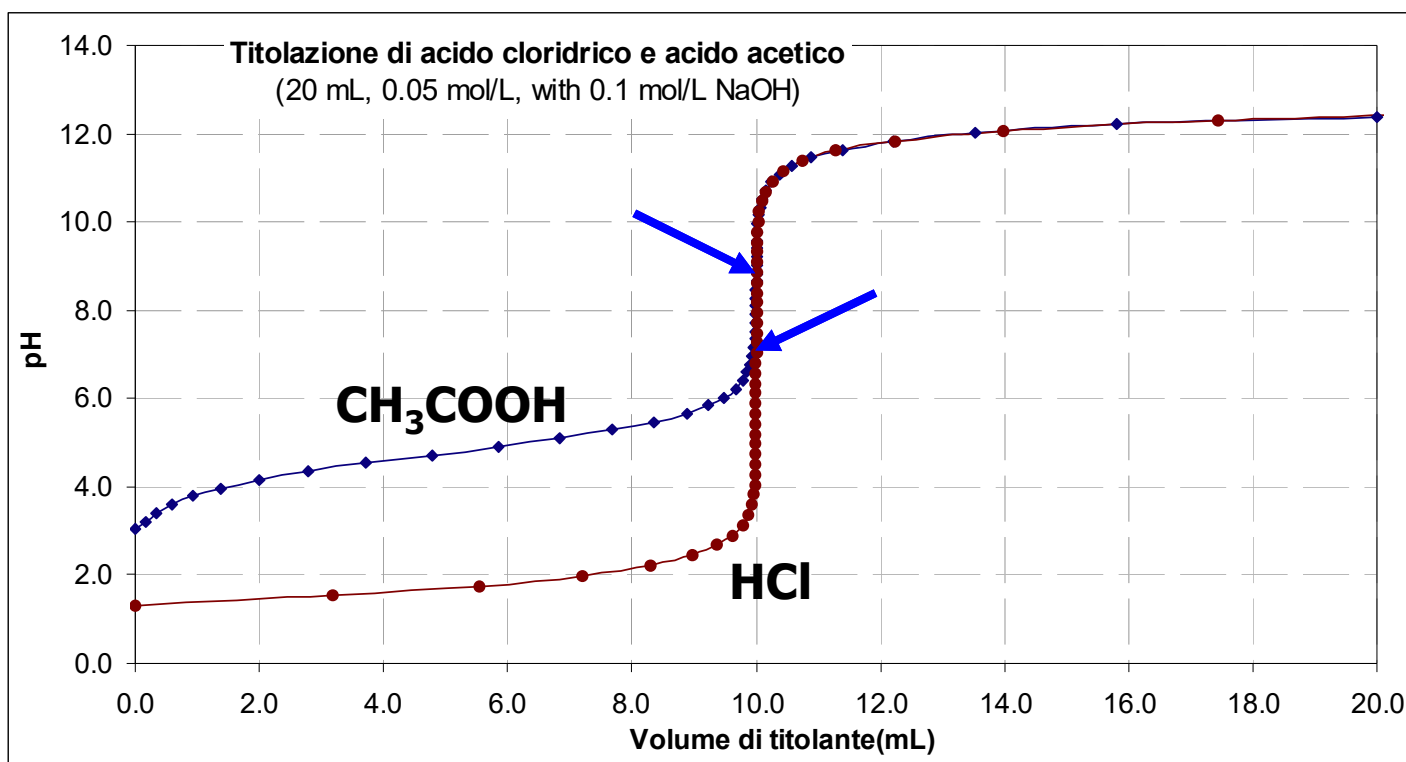
Nome commerciale	Colore forma acida	Colore forma basica	Intervallo di viraggio
Rosso cresolo	Rosso	Giallo	0,2 - 1,8
Tropeolina 00	Rosso	Giallo	1,3 - 3,0
Metilarancio	Rosso	Giallo	3,1 - 4,4
Verde bromocresolo	Giallo	Blu	3,8 - 5,4
Rosso metile	Rosso	Giallo	4,2 - 6,3
Blu bromotimolo	Giallo	Blu	6,0 - 7,6
Rosso fenolo	Giallo	Rosso	6,8 - 8,4
Blu timolo	Giallo	Blu	8,0 - 9,6
Fenolftaleina	Incolore	Rosso	8,6 - 10,2
Timolftaleina	Incolore	Blu	9,3 - 10,5



La scelta dell'indicatore più opportuno deve essere operata in base al valore del pH che la soluzione da titolare assume al p.eq.; tale valore di pH deve essere compreso all'interno dell'intervallo di viraggio affinché il cambiamento di colore abbia luogo ad un valore della frazione titolata il più possibile prossimo a uno.

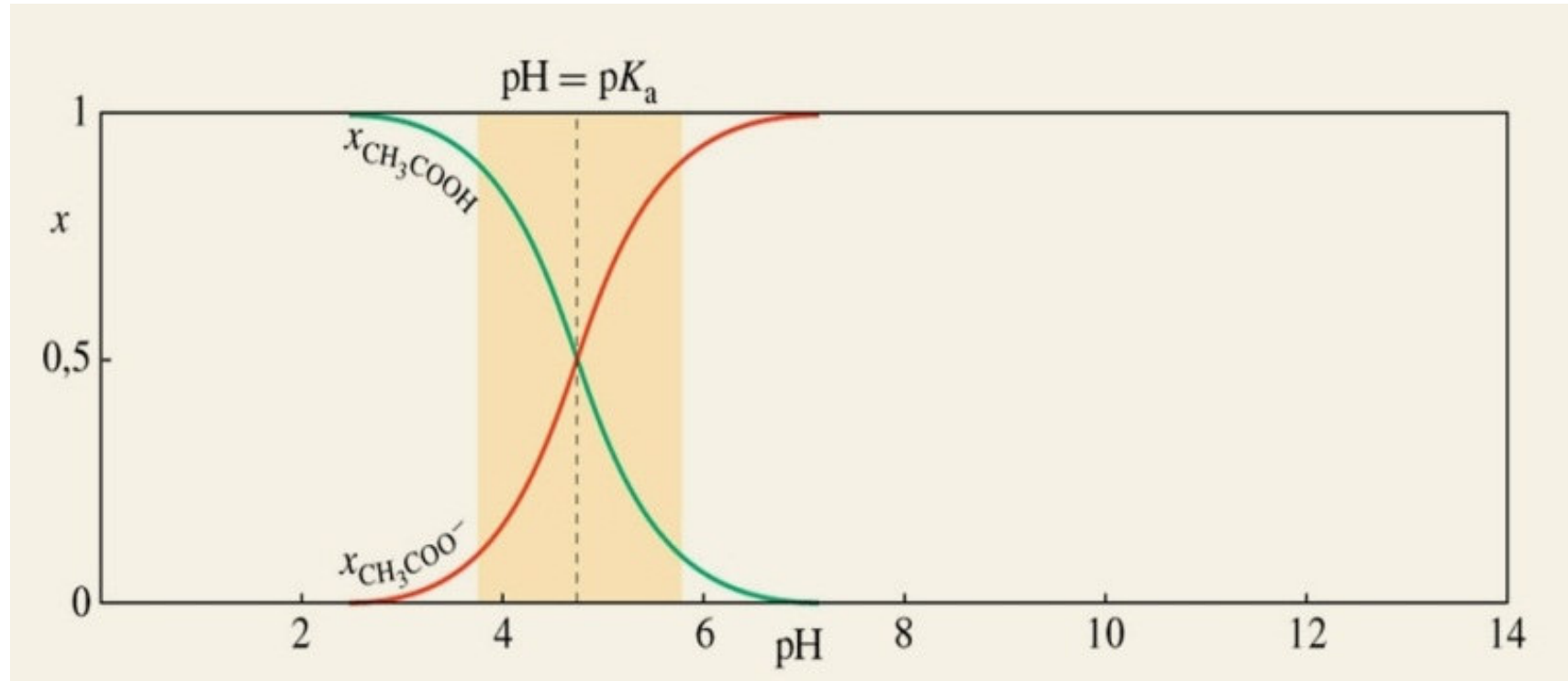
Titolazioni acido-base: esempi

Titolazione di un acido monoprotico con soluzione a titolo noto di NaOH.



Ad una soluzione acquosa di acido monoprotico si aggiunge, in aliquote successive mediante buretta, la soluzione del titolante. In prossimità del punto equivalente si registra un netto salto di pH.

Titolazioni acido-base: esempi



Nel caso dell'acido debole monoprotico HA, al volume di emi-titolazione ($V_{p.eq.}/2$) il pH della soluzione è uguale alla pK_a dell'acido che si sta titolando. In tale punto, $[HA] = [A^-]$ e, secondo l'equazione di Henderson – Hasselbalch, si ha $pH = pK_a$.

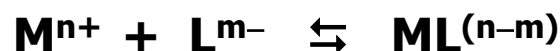
TITOLAZIONI COMPLESSOMETRICHE

Titolazioni complessometriche

Rivestono un ruolo piuttosto importante nel laboratorio analitico e l'introduzione dei **leganti multidentati poliamminocarbossilici** (titolazioni chelatometriche) ne ha consentito la grande diffusione attuale.

Gli **acidi poliamminocarbossilici** hanno il vantaggio di formare **complessi ad elevata stabilità** con numerosi cationi metallici e consentono lo sviluppo di procedure accurate di determinazione volumetrica; presentano, tuttavia, il difetto di una **scarsa selettività**: per l'esecuzione di titolazioni complessometriche in campioni reali occorre allora sopperire alla mancanza di selettività con opportune strategie (mascheramento, separazioni) o con tecniche particolari di titolazione.

Reazione generica di titolazione:



Sovente $L = Y^{4-} = \text{EDTA}$ nella forma completamente deprotonata.

Le curve di titolazione complessometriche si rappresentano nel piano cartesiano pM , $V_{\text{titolante}}$; il simbolo pM indica la grandezza $-\log[M]$.

Titolazioni complessometriche

Le condizioni operative prevedono, generalmente, la presenza di soluzioni da titolare contenenti:

- **un tampone per il pH,**
- **un sistema indicatore per cogliere il p.eq.,**
- **un complessante ausiliario.**

Il **complessante ausiliario** – che può, talora, fungere anche da tampone per il pH (es. il **tampone ammoniacale**) – è addizionato alla soluzione da titolare per **prevenire la precipitazione del catione metallico come idrossido.**

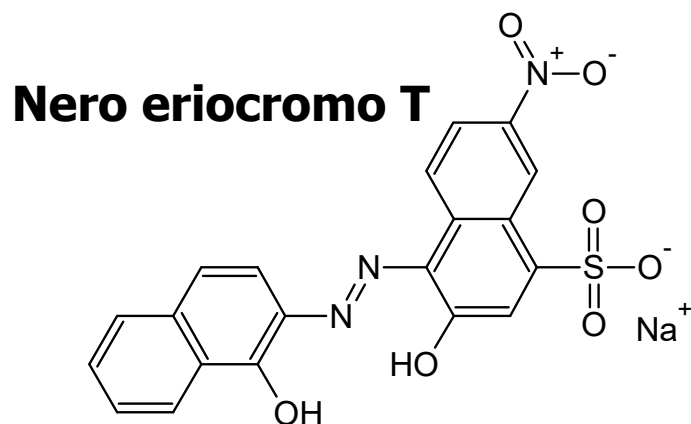
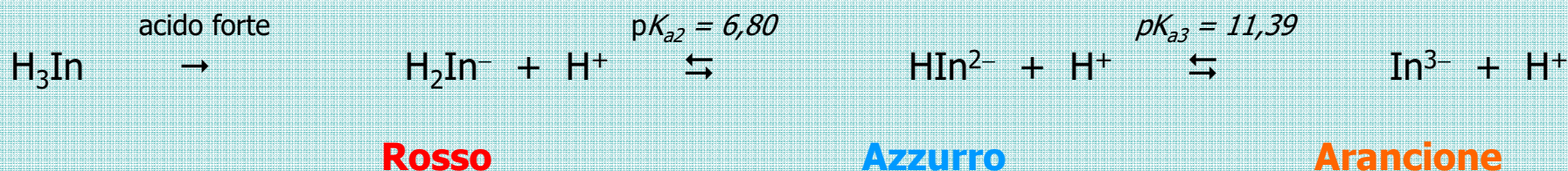
Gli **indicatori visuali** impiegati per individuare il punto finale delle titolazioni complessometriche sono denominati **indicatori METALLOCROMICI**: si tratta di **sostanze organiche con proprietà leganti** le quali assumono un colore diverso a seconda che si trovino nella forma libera (L) o nella forma complessata (ML).

In alcuni casi, si utilizzano **indicatori SPECIFICI**: composti incolori che formano però composti colorati con alcuni analiti con cui reagiscono in modo selettivo. Ad esempio, lo ione tiocianato (SCN^-) forma il complesso **FeSCN^{2+}** con il catione Fe^{2+} .

Indicatori metallocromici

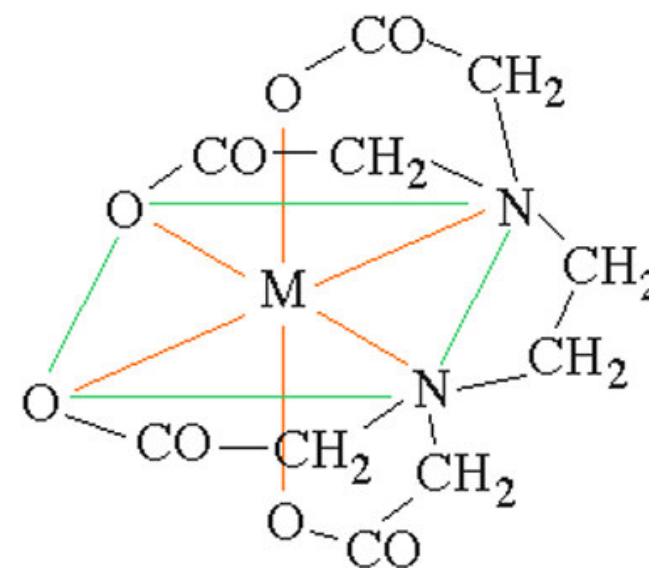
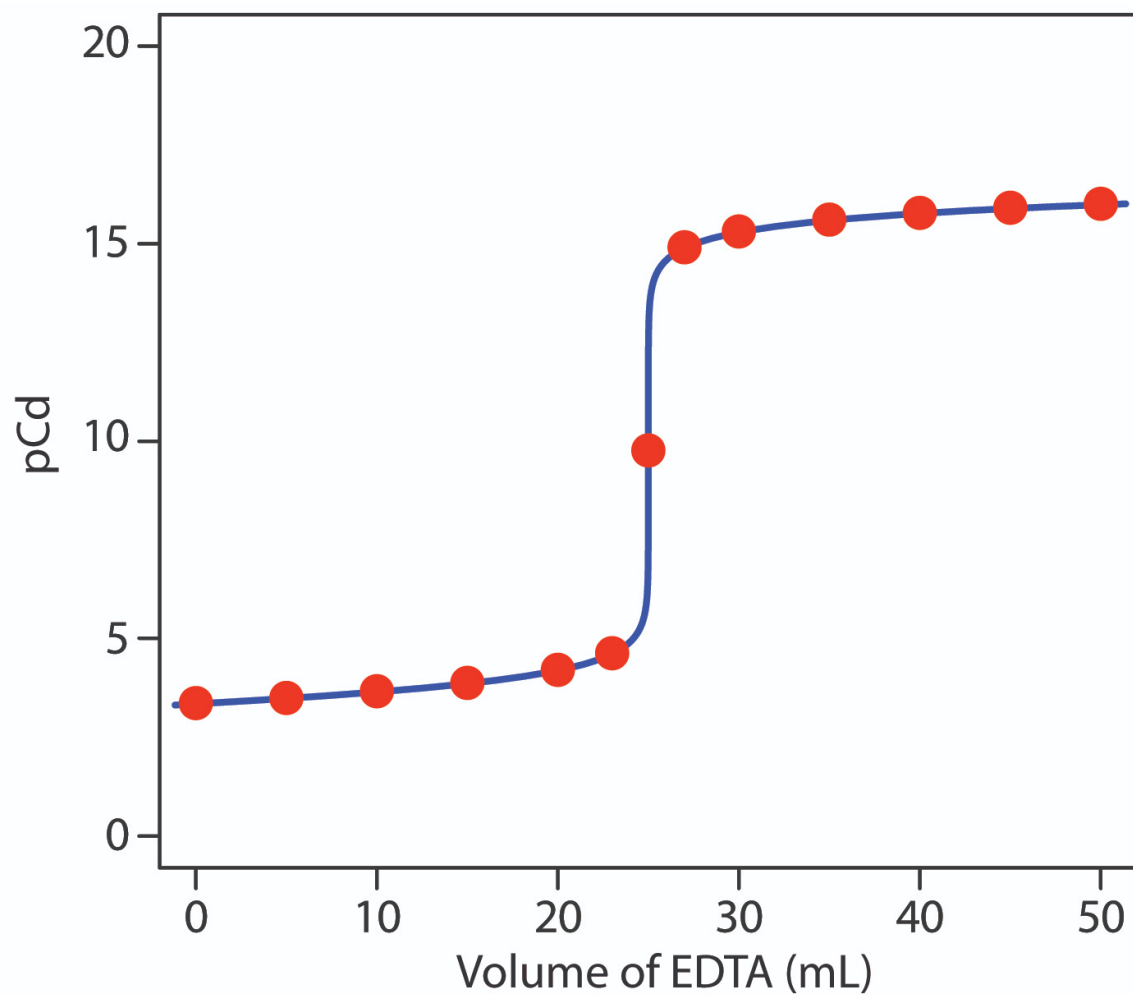
L'impiego degli indicatori metallocromici è fortemente condizionato dal valore del pH della soluzione; infatti, gli indicatori metallocromici sono sostanze dotate di proprietà acido-base, oltreché di potere complessante, per cui la disponibilità dei gruppi donatori può dipendere dal pH.

Per esempio, il **Nero eriocromo T (NET)** è un **acido triprotico H_3In** che **presenta diverse colorazioni delle varie forme** (pK_a a $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $I = 0,1\text{ M}$).



Poiché il colore dell'indicatore dipende dal pH, la maggior parte degli indicatori metallocromici può essere impiegato efficacemente solo in un determinato intervallo di pH. In particolare, il Nero eriocromo T forma complessi con numerosi ioni metallici tra pH 7 e 11 dove predomina la forma azzurra HIn^{2-} .

Titolazione del catione Cd^{2+} con EDTA



Durezza dell'acqua

Durezza totale dell'acqua: esprime la concentrazione totale di sali di calcio e magnesio presenti nell'acqua. Normalmente è espressa in **gradi francesi, °f**. Il °f esprime la concentrazione di sali di calcio e magnesio come la concentrazione ad essi corrispondente in termini di **grammi di CaCO_3 in 100 litri di acqua (10 mg/l di CaCO_3)**.

Si distingue:

- **durezza temporanea:** dovuta agli idrogenocarbonati,
- **durezza permanente:** dovuta agli altri sali di calcio e magnesio (solfati, cloruri, nitrati),
- **durezza totale:** è la somma di durezza temporanea e permanente.

La **durezza temporanea è eliminabile per semplice ebollizione** ed è responsabile della formazione delle incrostazioni che si possono osservare nella vita quotidiana (il calcare nella lavastoviglie, per esempio) o che possono provocare danni negli impianti industriali che operano a temperature elevate: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2(\text{aq}) + \text{calore} \rightleftharpoons \text{CaCO}_3(\text{s})\downarrow + \text{CO}_2(\text{g})\uparrow + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Classificazione delle acque minerali

Acqua	Durezza (°f)
Molto dolce	< 4
Dolce	4-8
Media	8-12
Dura	12-30
Molto dura	> 30

La durezza di un'acqua è misurata attraverso una titolazione complessometrica apposita.

Titolazione della durezza dell'acqua

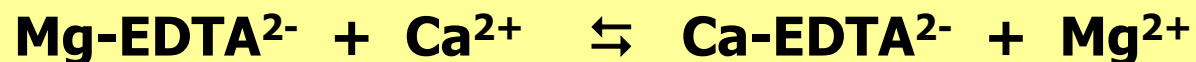
La durezza dell'acqua è misurata titolando il campione con una soluzione di EDTA a concentrazione nota in presenza di Nero eriocromo T (NET) come indicatore.

Titolante: soluzione titolata del reattivo $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$, acido etilendiamminotetracetico, sale disodico).

All'interno di un intervallo di valori di pH ben definito, l'EDTA forma con gli ioni Mg^{2+} un complesso molto stabile e più stabile di quello con il Nero eriocromo T. Il pH è portato al valore ottimale di 10 per aggiunta di una soluzione di tampone ammoniacale. Per il catione Ca^{2+} è indisponibile un buon indicatore: per questo motivo si lavora in presenza di **complesso Mg-EDTA** (disponibile in polvere). Si esegue, perciò, una **TITOLAZIONE PER SPOSTAMENTO**.

Titolazione della durezza dell'acqua

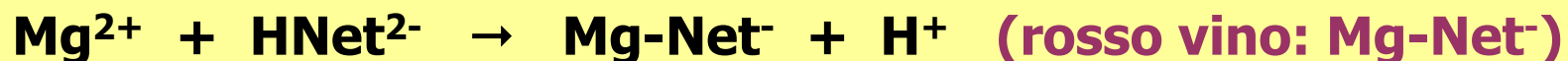
Secondo questo metodo, è **titolato unicamente il catione Mg^{2+}** per il quale il NET è un buon indicatore. **Il viraggio è da rosso vino ad azzurro.** Il complesso Mg-EDTA è, infatti, aggiunto per dar luogo al seguente equilibrio (il Ca^{2+} sposta totalmente il Mg^{2+}):



che permette di titolare il catione magnesio del campione più quello stechiometricamente corrispondente al catione calcio del campione. Si titola, di fatto, solo il catione magnesio.

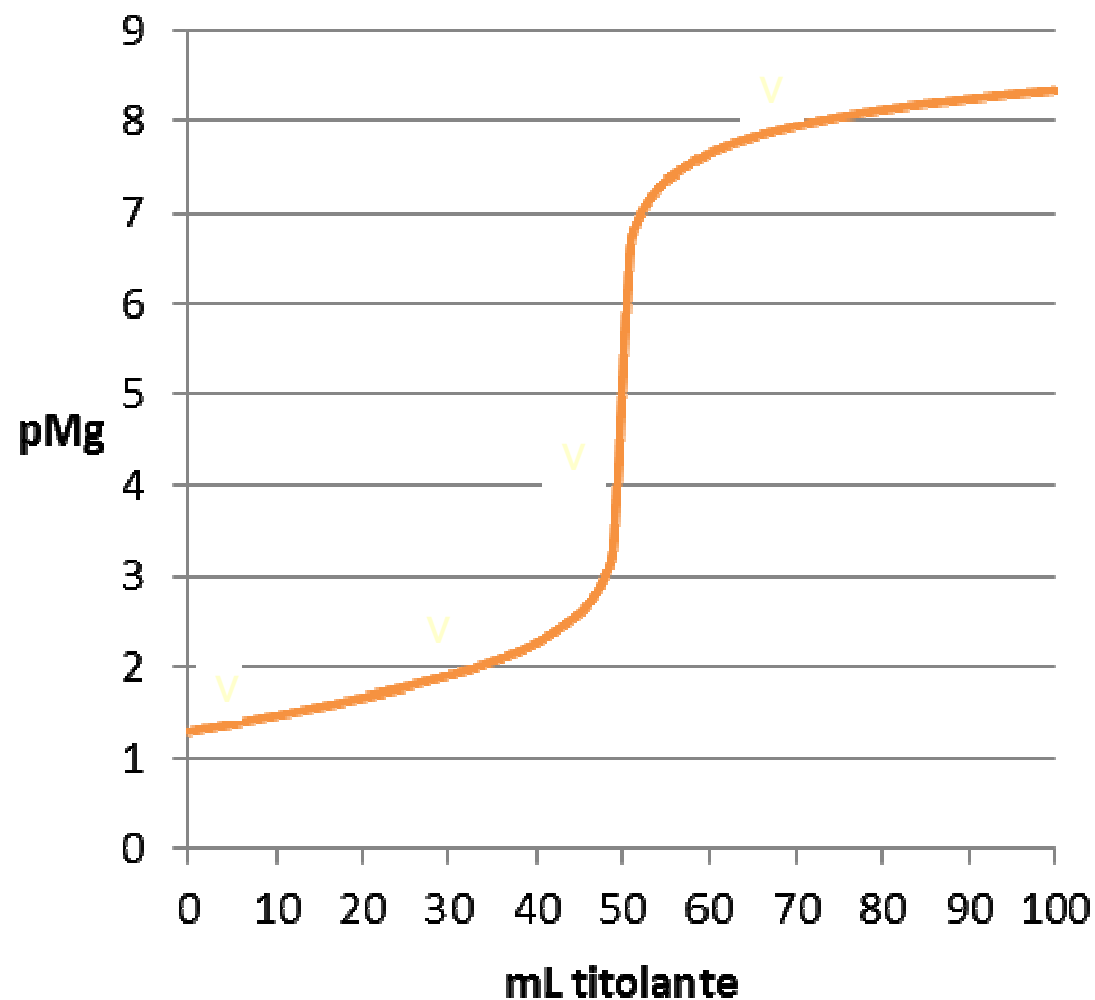


Lo schema delle reazioni a pH 10 è il seguente:



Titolazione del catione Mg^{2+} con EDTA

Titolazione Mg-EDTA

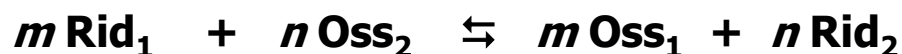


TITOLAZIONI

REDOX

Titolazioni redox

Un equilibrio redox, per poter essere impiegato in una procedura volumetrica di determinazione, deve risultare, come gli altri equilibri, pressoché quantitativo (requisito termodinamico) e rapido (requisito cinetico).



Questo equilibrio è il risultato dei semi-processi di ossidazione e di riduzione:



ognuno caratterizzato da un determinato potenziale E^0 .

I fattori moltiplicativi m per la reazione di ossidazione e n per la reazione di riduzione consentono di ottenere il bilancio elettronico della reazione che rappresenta il processo globale. **Lo scambio elettronico nel generico esempio citato coinvolge $n \cdot m$ elettroni.** Le coppie $\text{Oss}_1/\text{Rid}_1$ e $\text{Oss}_2/\text{Rid}_2$ si denominano coppie redox.

Titolazioni redox

Il decorso di una titolazione di ossido–riduzione è tanto più quantitativo quanto maggiore è la differenza tra i potenziali standard (o, nelle condizioni operative reali, tra i potenziali formali) delle due semi-reazioni coinvolte: infatti, al crescere di tale differenza si dimostra che risulta più alto il valore di $\log K_{\text{eq}}$.

Esempi di reazioni redox utilizzabili per titolare il catione Fe^{2+} :

- il Fe^{2+} (Rid_1) può essere titolato con Ce^{4+} , con MnO_4^- oppure con $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (Oss_2).



Vi sono equilibri redox che dipendono dalla concentrazione di ione H^+ (quindi dal valore del pH della soluzione); occorre, pertanto, notare che la reazione redox generica (slide precedente) va intesa come un'espressione di equilibrio redox ma non è, in effetti, in grado di rappresentare tutti i possibili casi reali, i quali devono essere esaminati singolarmente.

Titolazioni redox: indicatori

Gli indicatori visuali impiegati per individuare il punto finale delle titolazioni redox si dividono in **GENERICI** e **SPECIFICI**.

Indicatori redox GENERICI: sono sostanze organiche, come il **blu di metilene** o la **ferroina** (complesso del Fe^{2+} con il legante 1,10-fenantrolina), che **presentano differenti colorazioni per le forme ossidata e ridotta** e per le quali l'equilibrio di ossido-riduzione è particolarmente veloce.

La semi-reazione responsabile del cambiamento di colore della soluzione da titolare è:



Applicando l'equazione di Nernst (a 25 °C) alla semi-reazione dell'indicatore si ottiene:

$$E = E_{\text{In}}^{\text{o}'} - \frac{0,05916}{n} \log \frac{[\text{In}_{\text{Rid}}]}{[\text{In}_{\text{Oss}}]}$$

$E_{\text{In}}^{\text{o}'}$ = potenziale formale dell'indicatore

Titolazioni redox: reattivi

Ossidanti		Riducenti	
<i>Nome</i>	<i>Formula</i>	<i>Nome</i>	<i>Formula</i>
Ione permanganato	MnO_4^-	Cromo(II)	Cr^{2+}
Ione dicromato	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Ferro(II)	Fe^{2+}
Cerio(IV)	Ce^{4+}	Stagno(II)	Sn^{2+}
Ione bromato	BrO_3^-	Ione tiosolfato	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
Ione periodato	IO_4^-	Acido ascorbico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$
Iodio	I_2 (I_3^-)	Idrochinone	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$
Bromo	Br_2	Idrazina	N_2H_4

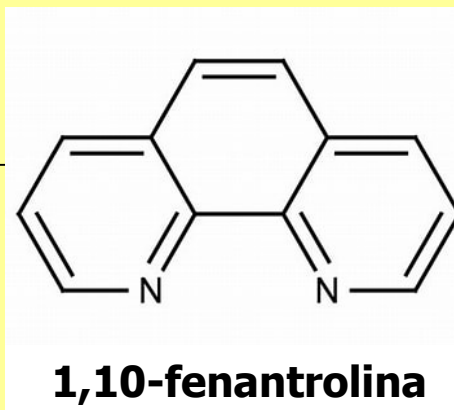
Le titolazioni che impiegano lo **ione permanganato** (intensamente colorato in viola) come titolante possono essere eseguite senza alcun sistema indicatore: il p.f. è rivelato dalla comparsa di una debole colorazione rosa della soluzione dovuta a un lievissimo eccesso di titolante. Le specie titolabili più comuni:

- **Fe^{2+} , ione ossalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), perossido di idrogeno (H_2O_2).**

Titolazioni redox: indicatori generici

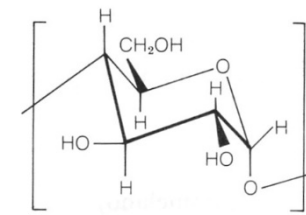
Indicatore	Colore di In _{Oss}	Colore di In _{Rid}	E (V)	Ambiente
5-Nitroferroina (*)	Azzurro pallido	Violetto	+1,25	H ₂ SO ₄ 1 M
Ferroina (^)	Azzurro pallido	Rosso	+1,11	H ₂ SO ₄ 1 M
5-Metilferroina (°)	Azzurro pallido	Rosso	+1,02	H ₂ SO ₄ 1 M
Acido difenilamminosolfonico	Rosso-viola	Incolore	+0,85	Acido diluito
Difenilammina	Viola	Incolore	+0,76	Acido diluito
Blu di metilene	Blu	Incolore	+0,53	Acido 1 M
Indaco tetrasolfonato	Blu	Incolore	+0,36	Acido 1 M
Fenosafranina	Rosso	Incolore	+0,28	Acido 1 M

(*) Complesso del Fe²⁺ con 5-nitro-1,10-fenantrolina.
 (^) Complesso del Fe²⁺ con 1,10-fenantrolina.
 (°) Complesso del Fe²⁺ con 5-metil-1,10-fenantrolina.



Titolazioni redox: indicatori specifici

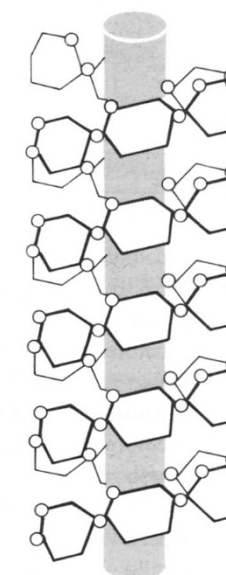
Struttura dell'unità di ripetizione (α -D-glucosio) del polisaccaride amilosio



Gli INDICATORI SPECIFICI segnalano il p.f. della titolazione con un viraggio non dovuto a una reattività di tipo redox.

Si tratta di composti come l'**amido** – la frazione di amido analiticamente utile nelle titolazioni redox è comunemente indicata con il nome di **salda d'amido** ed è costituita da β -**amilosio** – per lo I_2 il quale, in soluzione acquosa, è prevalentemente presente nella forma di **ione triioduro**, I_3^- . In presenza di amido e ioduro le molecole di iodio formano catene di ioni I_5^- che si inseriscono nel centro della spirale dell'amilosio. **L'amido forma un complesso blu scuro con lo ione triioduro.**

Altro esempio è quello dello ione SCN^- (il reattivo usato è il sale potassico, KSCN) per la titolazione del catione Fe^{3+} . Lo ione tiocianato forma con il Fe^{3+} un complesso rosso sangue.



Struttura schematica del complesso amido-iodio, la catena di amilosio è disposta a spirale attorno alla catena dello iodio.