

## **VALORACIONES DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS (T-7)**

### **I. Introducción**

Requisitos de una valoración complexométrica. Ligandos quelatantes. Complexometrías.

### **II. Curvas de valoración complexométricas.**

Efecto de la constante de formación del complejo y del pH.  
Efecto de complejantes auxiliares.  
Cálculos para el trazado de las mismas

### **III. Detección del punto final**

Indicadores visuales: indicadores metalocrómicos  
Indicadores instrumentales

### **IV. Error de valoración**

### **V. Técnicas de valoración complexométricas**

Valoración directa. Valoración por retroceso.  
Valoración por desplazamiento. Valoración indirecta.

### **VI. Aplicaciones**

Las reacciones de formación de complejos se utilizan en el análisis cuantitativo desde hace mucho tiempo.

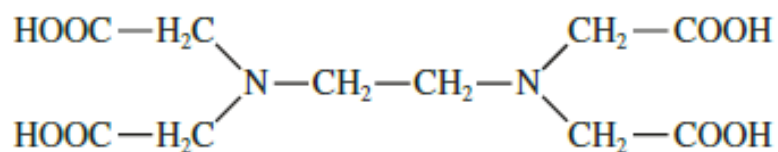
**REQUISITOS** para que una reacción de este tipo pueda ser utilizada en análisis volumétrico:

- \*La reacción **debe ser rápida**
- \*La reacción debe tener una **estequiometría bien definida**
- \*El complejo debe ser **suficientemente estable**
- \* La reacción debe tener un **punto final fácilmente perceptible**

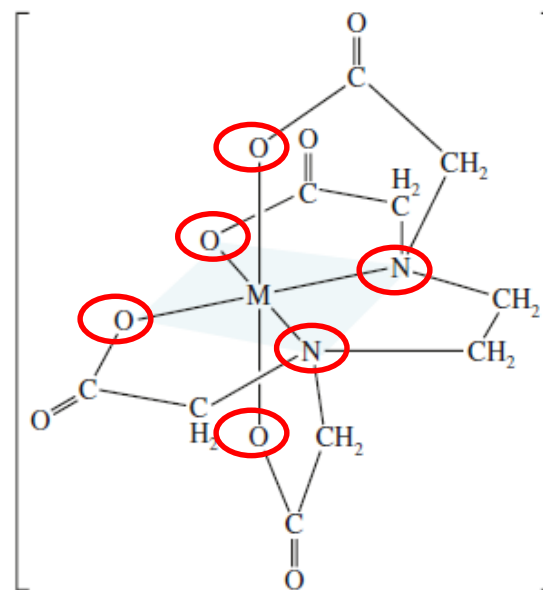


Los **ácidos aminocarboxílicos** ( **EDTA, EGTA, NTA, DCTA, HEDTA**) como **ligandos polidentados o quelantes** cumplen perfectamente estos requisitos.

Los **ácidos aminocarboxílicos** forman quelatos de gran estabilidad con numerosos iones metálicos de estequiometría perfectamente conocida (generalmente 1:1) siendo el **EDTA** es el más importante de los mismos.



Fórmula estructural del EDTA



Estructura de un complejo metal/EDTA  
Ligando hexadentado. 6 puntos de potenciales de enlace con el ion metálico

**QUELATO:** Un ion metálico se combina con dos (o más) grupos dadores de un único ligando para formar un complejo cíclico de cinco o seis eslabones.

Schwarzenbach (químico suizo), et al. reconocieron el potencial de los ligandos polidentados como reactivos analíticos en 1945. En 1948, publicaron el primer método basado en la valoración con un ligando polidentado (EDTA) para determinar  $\text{Ca}^{2+}$  y Mg.

Desde ese momento, este tipo de valoraciones **denominadas complexometrías** constituyen el **método volumétrico por excelencia en la determinación de iones metálicos**.

**COMPLEXONAS:** *Ligandos polidentados que forman complejos tipo quelato con iones metálicos*

**Los complejos tipo quelato tienen carácter básico**



Los equilibrios de formación de los complejos correspondientes serán muy sensibles al pH del medio siendo fundamental el control de esta magnitud



**Control del pH determinará la estabilidad del complejo**

(La posibilidad de llevar a cabo la valoración correspondiente)



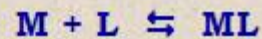
**Utilización de constantes condicionales en el estudio teórico de los correspondientes equilibrios**



**Se podrá prever si una determinada reacción en unas determinadas condiciones se puede utilizar o no con fines de análisis cuantitativo**

## Curvas de valoración complexométricas

Reacción de formación de complejos de estequiometría 1:1



M es el catión metálico

L es un ligando polidentado

La reacción de formación del complejo ML se puede considerar como una **reacción ácido-base del tipo de Lewis** análoga a las de Brönsted:

el **ligando** actúa como **base** donando un par de  $e^-$  al **catión**, que es el **ácido**, formándose un enlace covalente en el cual el par de  $e^-$  es compartido por el ligando y el catión.

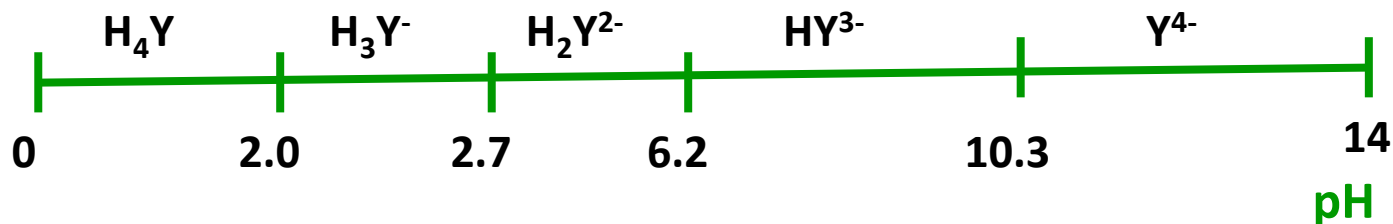
El ion metálico desempeña el cometido del  $H^+$

Valoración ácido-base  $\Rightarrow$  pH ( $-\log[H^+]$ ) *f* V (valorante)

Valoración de formación de complejos  $\Rightarrow$  **pM** ( $-\log[M]$ ) *f* **V (val.)**

## EDTA :Predominio de especies en función del pH

EL EDTA se utiliza generalmente en forma de sal disódica,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  .  
En función del pH, se puede encontrar bajo diferentes formas.



$$\text{pK} (\text{H}_4\text{Y}/\text{H}_3\text{Y}^-) = 2.0$$

$$\text{pK} (\text{H}_3\text{Y}^-/\text{H}_2\text{Y}^{2-}) = 2.7$$

$$\text{pK} (\text{H}_2\text{Y}^{2-}/\text{HY}^{3-}) = 6.2$$

$$\text{pK} (\text{HY}^{3-}/\text{Y}^{4-}) = 10.3$$

## Curvas de valoración complexométricas

En el caso de que el ion metálico presente **reacciones secundarias** con determinadas especies del medio, deberíamos estudiar el  $pM'$  ( $-\log[M']$ ). Es decir, en este caso deberíamos trabajar con constantes condicionales,  $K'_{ML}$ , que es la constante efectiva de formación al pH de la disolución.

**La constante condicional de formación de ML será:**

$$K'_{ML} = \frac{[ML']}{[M'][L]} = K_{ML} \frac{\alpha_{ML}}{\alpha_M \cdot \alpha_L}$$

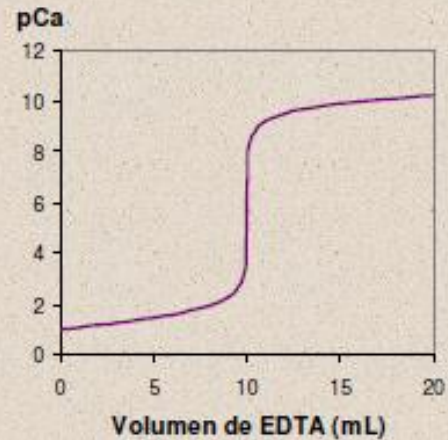
- Si  $K_{ML}$  es suficientemente grande ( $K_{ML}/[M] \geq 10^8$ ): (la reacción es completa en cada punto de la valoración ( $\geq 99.9$  % de formación del complejo)).
- Las valoraciones complexométricas deben llevarse a cabo en un **medio tamponado**.



## Curvas de valoración complexométricas

Curva de valoración de 10 mL de Ca(II) 0.1 M con EDTA 0.1 M  
( pH = 10 )

V <sub>EDTA</sub>	V <sub>T</sub>	Ca	CaY	Y	pCa
0	10	0,1000	0		1,00
1	11	0,0818	0,0091		1,09
2	12	0,0667	0,0167		1,18
3	13	0,0538	0,0231		1,27
5	15	0,0333	0,0333		1,48
6	16	0,0250	0,0375		1,60
7	17	0,0176	0,0412		1,75
8	18	0,0111	0,0444		1,95
9,0	19	0,0053	0,0474		2,28
9,5	19,5	0,0026	0,0487		2,59
9,9	19,9	0,0005	0,0497		3,30
10	20	2E-06	0,05		5,75
10,1	20,1	7E-09	0,0502	5E-04	8,19
10,5	20,5	1E-09	0,0512	0,002	8,87
11	21	6E-10	0,0476	0,005	9,19
12	22	3E-10	0,0455	0,009	9,49
13	23	2E-10	0,0435	0,013	9,67
15	25	1E-10	0,04	0,02	9,89
17	27	9E-11	0,037	0,026	10,04
20	30	6E-11	0,0333	0,033	10,19



## Curvas de valoración complexométricas

### Efecto de la constante de formación del quelato

- ⊗ Cuanto menor sea la  $K_{ML}$ , más [M] queda libre en el punto de equivalencia y menor será el salto en sus proximidades.

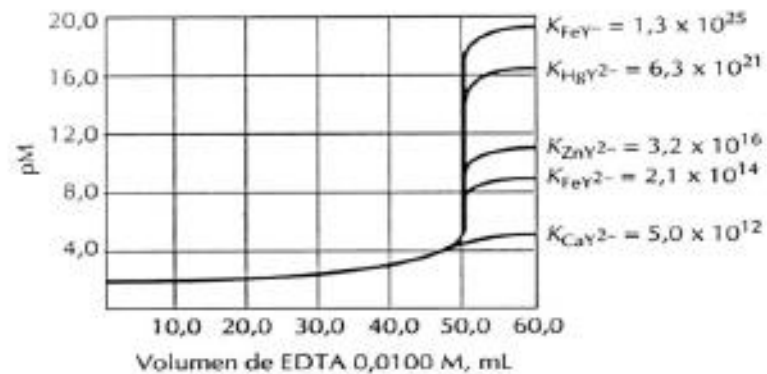


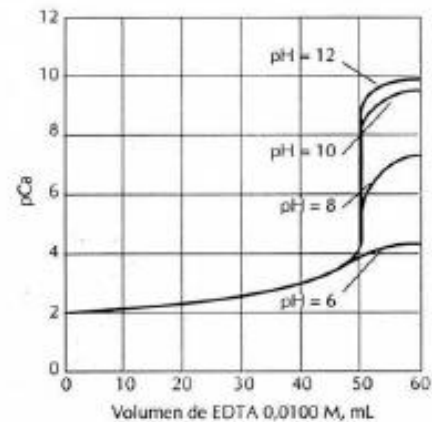
Figura 4. Efecto de la  $K_{ML}$ .

Curvas de valoración de 50 mL de disoluciones de catión 0,0100 M a pH 6,0.

## Curvas de valoración complexométricas

### Efecto del pH

⊗ Cuanto más elevado sea el pH, mayor será el salto de pM, ya que los complejos son más estables ( $\uparrow K_{MY}$ ) cuanto más básico es el pH debido a la mayor [L] libre



Influencia del pH en la valoración de  $\text{Ca}^{2+}$  0,0100 M con EDTA 0,0100 M.

Figura 5. Efecto del pH

## Detección del punto final

Se pueden utilizar dos procedimientos generales en la detección del punto final:

- Emplear **indicadores visuales**.
- Emplear una **técnica instrumental**.

### Indicadores visuales

Presentan un cambio brusco de color cuando se produce una variación brusca en la concentración del catión metálico que se valora.

Los *indicadores directos* son aquellos que responden a cambios en la concentración del ion metálico a valorar.

Los *indicadores indirectos* son aquellos que no actúan directamente sobre el ion metálico a valorar, sino que reaccionan con otro catión distinto al que se valora.

## Detección del punto final

### Indicadores visuales

Los *indicadores metalocrómicos* son los más ampliamente utilizados tanto de forma directa como indirecta. Son **colorantes orgánicos** que forman quelatos coloreados con iones metálicos de color diferente al de sus formas libres. Presentan frecuentemente **propiedades ácido-base**, y su color es a menudo intenso, detectándose a simple vista a concentraciones de hasta  $10^{-6}$  M o  $10^{-7}$  M (ver Tabla II).

**Para que un indicador sea útil, debe unirse al ion metálico menos fuertemente que al ligando.**

**Ej.: Negro de ericromo T (nET), murexida**

# Detección del punto final

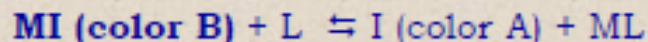
Nombre	Estructura	$pK_a$	Color del indicador libre	Color del complejo con el ion metálico
Negro de eriocromo T		$pK_1 = 6.3$ $pK_2 = 11.6$	$H_2In^{2-}$ rojo $HIn^{3-}$ azul $In^{4-}$ naranja	rojo vino
Calceína		$pK_1 = 4.1$ $pK_2 = 12.4$	$H_2In^{2-}$ rojo $HIn^{3-}$ azul $In^{4-}$ naranja	rojo vino
Murexida		$pK_1 = 9.2$ $pK_2 = 10.9$	$H_2In^{2-}$ rojo-violeta $H_3In^{3-}$ violeta $H_4In^{4-}$ azul	amarillo (con $Ca^{2+}$ , $Mg^{2+}$ , $Cu^{2+}$ ) y rojo con $Ca^{2+}$
Naranja de almidón		$pK_1 = 2.32$ $pK_2 = 2.85$ $pK_3 = 6.79$ $pK_4 = 10.47$ $pK_5 = 12.23$	$H_2In^{2-}$ amarillo $H_3In^{3-}$ amarillo $H_4In^{4-}$ amarillo $H_5In^{5-}$ violeta $H_6In^{6-}$ violeta $In^{6-}$ violeta	rojo
Violeta de proceotef		$pK_1 = 0.7$ $pK_2 = 7.8$ $pK_3 = 9.8$ $pK_4 = 11.7$	$H_6In^{6-}$ rojo $H_5In^{5-}$ amarillo $H_4In^{4-}$ violeta $H_3In^{3-}$ rojo-púrpura	azul

## DetECCIÓN DEL PUNTO FINAL

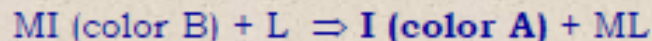
Mecanismo simplificado cuando se utiliza un indicador metalocrómico directo:

Inicialmente:  $M + I (\text{color A}) \Rightarrow MI (\text{color B})$

Antes del punto equivalencia:



En el punto equivalencia:



Después del punto equivalencia:  $L + I (\text{color A}) + ML$

Finalmente, es importante recordar el hecho de que el indicador libre, debido a sus propiedades ácido-base, puede tener diferentes colores en función del pH de la valoración

## DetECCIÓN DEL PUNTO FINAL

**Requisitos** que debe cumplir un indicador metalocrómico:

- 1.- El color de I libre debe ser distinto al del complejo MI. Se puede elegir el color de I libre en función del pH.
- 2.- La intensidad de los colores debe ser elevada para que sean sensibles a pequeñas cantidades de M.
- 3.- La reacción debe ser selectiva o específica, condición que generalmente no se cumple.
- 4.- El complejo MI debe ser estable pero con una estabilidad menor que el complejo principal ML para que la reacción de desplazamiento ocurra rápidamente.
- 5.- Estas condiciones deben cumplirse para el intervalo de pH más adecuado para la formación del complejo principal ML



## Detección del punto final

Estudio del viraje:

$$K_{MI} = \frac{[MI]}{[M][I]}$$

$$\log K_{MI} = -\log [M] + \log [MI]/[I]$$

$$pM = \log K_{MI} + \log [I] / [MI]$$

$$\text{COLOR A: } [I] \geq 10 [MI] \Rightarrow pM_{\text{COLOR A}} = \log K_{MI} + 1$$

$$\text{COLOR B: } [MI] \geq 10 [I] \Rightarrow pM_{\text{COLOR B}} = \log K_{MI} - 1$$

$$\Delta pM_{\text{VIR}} = \log K_{MI} \pm 1$$

El cambio de viraje se produce cuando  $[MI] = [I]$

$$pM_{\text{viraje}} = \log K_{MI}$$

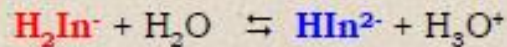
## Detección del punto final

### Estudio del viraje:

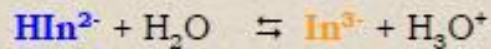
Si el indicador tiene reacciones parásitas con el pH:

$$pM'_{VIR} = f(pH).$$

Por ello, una cuestión muy importante a tener en cuenta cuando se emplean indicadores metalocrómicos es la **elección del pH de trabajo**. Esta elección debe llevarse a cabo teniendo en cuenta, en primer lugar, el cambio de color.

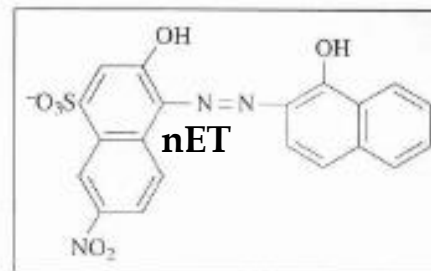


$$pK_a = 6.3$$



$$pK_a = 11.6$$

Quelato: **MI**



pH de la valoración con NET: entre 7 y 11

## Error de valoración

Punto final se alcanza después del punto de equivalencia → ERROR POR EXCESO  
Punto final se alcanza antes del punto de equivalencia → ERROR POR DEFECTO



En el punto final, habrá una concentración de catión metálico, **M, libre**, y una concentración de **L, libre**

Si  $[M]$  es igual a  $[L]$



P. final = P. equivalencia



Error<sub>valoración</sub> = 0

Si  $[M]$  es distinto a  $[L]$



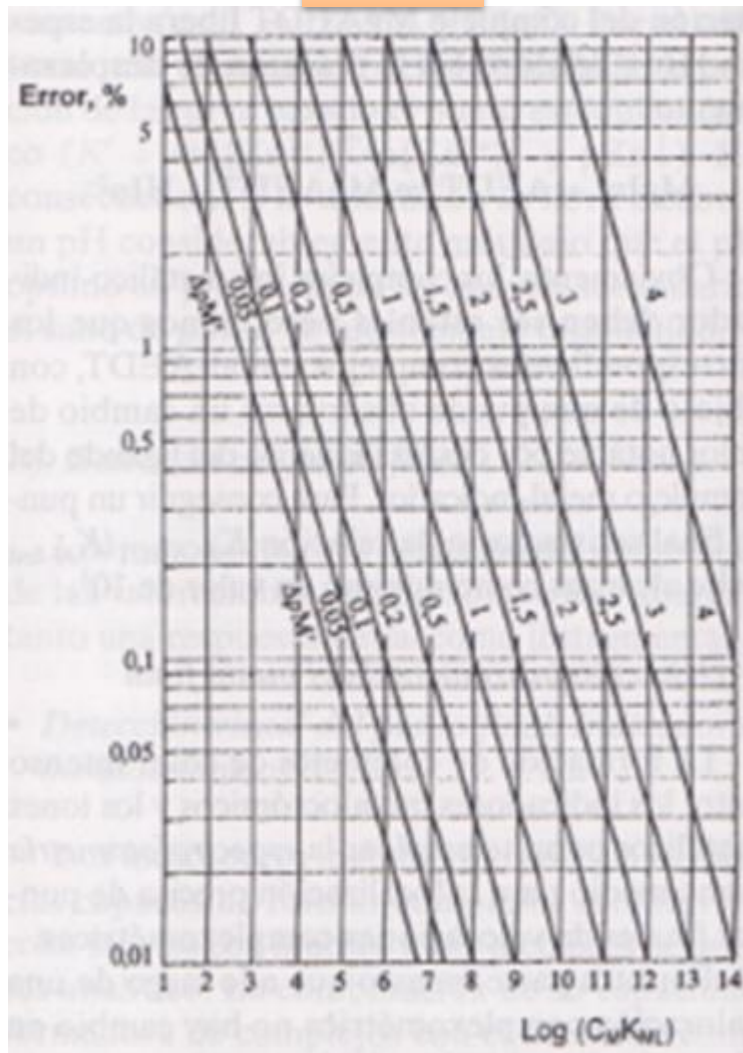
P. final  $\neq$  P. equivalencia



$$E_{rel} = \frac{[L]_{PF} - [M]_{PF}}{[M]_{inicial}} \times 100$$

# Error de valoración

## ABACO



P. final  $\neq$  P. equivalencia

- (i) Concentración inicial del ion metálico a valorar
- (ii) Constante condicional del complejo empleado en la valoración
- (iii) Imprecisión en la estimación del punto de equivalencia

$$\Delta pM = pM_{PF} - pM_{PE}$$

## Técnicas de valoración complexométricas

### 1. Valoración directa.

- ✓ Metal reacciona rápidamente con la complexona.
- ✓ Existe un indicador adecuado para el punto final:
  - **Indicador para el metal analito.**
  - Indicador para un metal distinto del analito.

### 2. Valoración por retroceso.

Añadir al analito un exceso conocido de una complexona, el cual se valora por retroceso con un patrón de Mg o Zn (NET).

- ✓ Metal reacciona lentamente con la complexona.
- ✓ Presencia de agentes precipitantes del analito.
- ✓ No existe un indicador adecuado para el punto final.

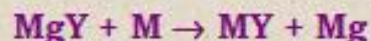
### 3. Valoración por desplazamiento.

### 4. Valoración indirecta.

## Técnicas de valoración complexométricas

### 3. Valoración por desplazamiento.

Añadir al analito (M) un exceso no medido de una disolución que contiene el complejo de Zn o Mg con EDTA. Así, si el analito forma un complejo más estable con el EDTA que el Mg o el Zn, tiene lugar la reacción de desplazamiento siguiente:



Finalmente, el Mg o Zn liberado, se valora con EDTA.

✓ No existe un indicador adecuado para el punto final.

### 4. Valoración indirecta.

Precipitar un anión con un exceso conocido de ion metálico. Después de filtrar y lavar el precipitado, y el exceso de ion metálico en el filtrado se valora con EDTA

✓ Aniones como  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  se pueden valorar con EDTA

## Aplicaciones de las complexometrias

### Dureza del agua

Concentración total de iones alcalinotérreos en el agua, especialmente de calcio y de magnesio.

Comúnmente se expresa como mg/L de  $\text{CaCO}_3$ .

### Determinación de calcio y de magnesio

**Calcio + Magnesio : EDTA, pH=10, Indicador: nET**

**Calcio: EDTA, pH=12; Indicador: Murexida**

Dureza < 60 mg de  $\text{CaCO}_3$  por litro se considera "blanda"

Dureza > 270 mg de  $\text{CaCO}_3$  por litro se considera "dura"

La dureza del agua potable es una medida de su calidad para uso industrial y doméstico.

El agua dura no se consideraperjudicial para la salud humana. La dureza del agua es beneficiosa en agua de riego, mientras el agua blanda ataca al hormigón, y a otros derivados del cemento.

## Aplicaciones de las complexometrias

La determinación de la dureza es útil como una medida analítica de la calidad del agua.

Existen equipos de ensayo denominados *kits* para determinar la dureza del agua de uso doméstico



Generalmente, estos equipos, consisten en un recipiente calibrado para contener un volumen conocido de agua, un paquete que contiene una cantidad apropiada de una mezcla amortiguadora sólida, una disolución indicadora y un frasco de disolución estándar equipada con un gotero.

(Skoog & West, Fundamentos de Química Analítica, pag 436, 2015)