

TITULACIONES HIDROVOLUMÉTRICAS POR FORMACIÓN DE COMPLEJOS

INTRODUCCIÓN AL
ESTUDIOS DE LOS
COMPUESTOS
COMPLEJOS

TITULACIONES HIDROVOLUMÉTRICAS POR FORMACIÓN DE COMPLEJOS



3.bp.blogspot.com/.../XoHIqHba9H8/s400/Rubí.jpg



tartarox.files.wordpress.com/2011/04/emerald.jpg
Unidad de Bioquímica Analítica
(CIN) 2009

TITULACIONES HIDROVOLUMÉTRICAS POR FORMACIÓN DE COMPLEJOS



Rubí, esmeralda y zafiros:
Gemas naturales que
deben su color a la
presencia en su
estructura de iones
complejos de cromo,
hierro y titanio

TITULACIONES HIDROVOLUMÉTRICAS POR FORMACIÓN DE COMPLEJOS

Complejo: Estructura formada por un átomo (o grupo) central (neutro, catión, anión, y en ocasiones moléculas) con orbitales de valencia desocupados, en los cuales pueden distribuirse pares de electrones no compartidos de especies químicas, cargadas o no (iones o moléculas), que rodean al átomo central, formando así enlaces conocidos como de “coordinación”.

TITULACIONES HIDROVOLUMÉTRICAS POR FORMACIÓN DE COMPLEJOS

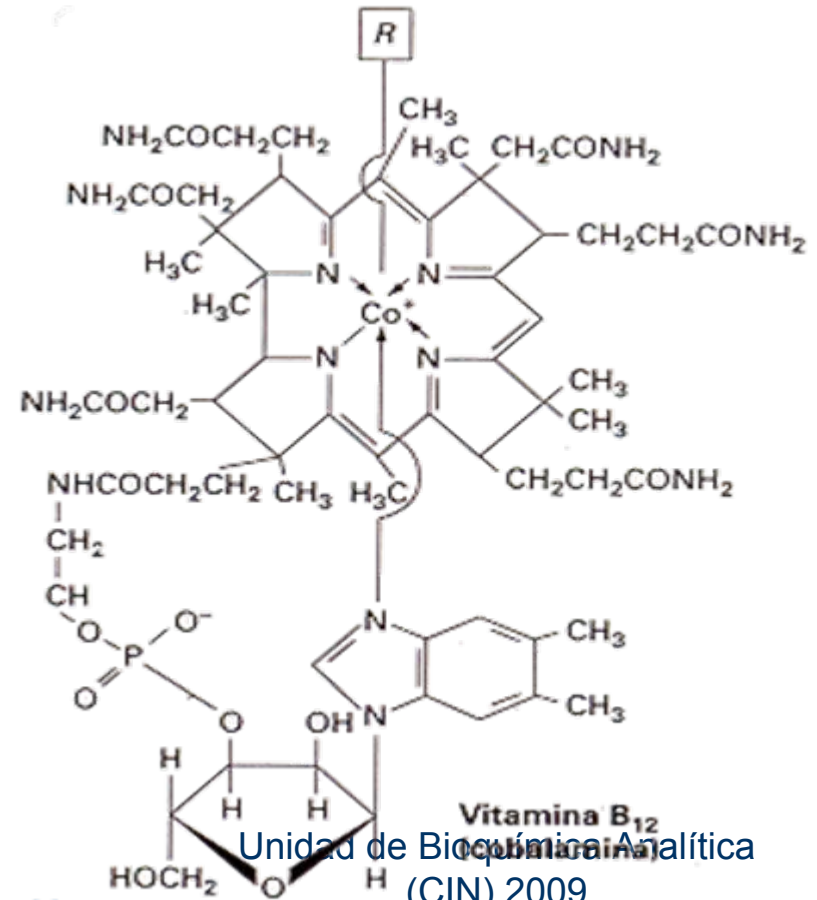
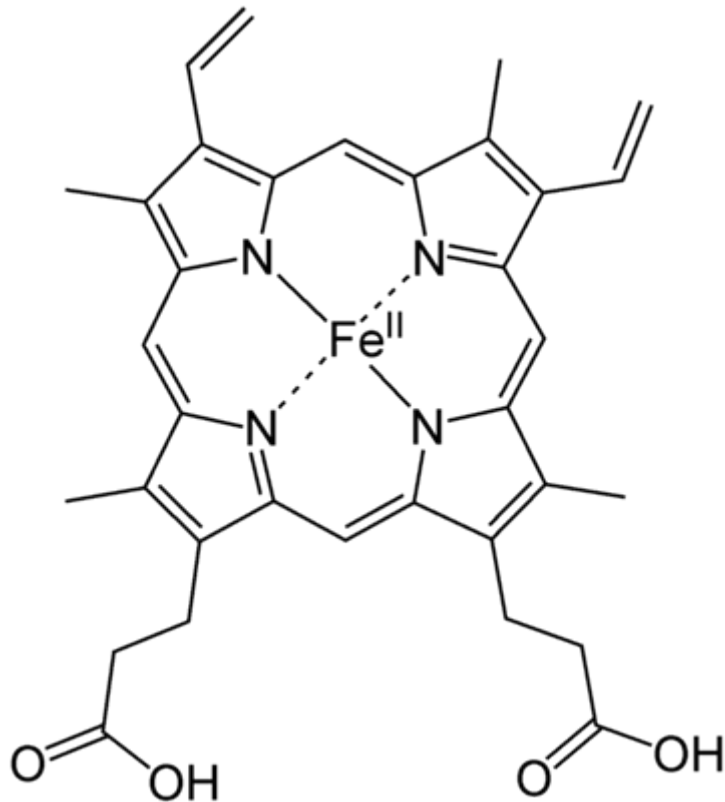
Importancia:

- Gemas.
- Pigmentos.
- Polímeros.

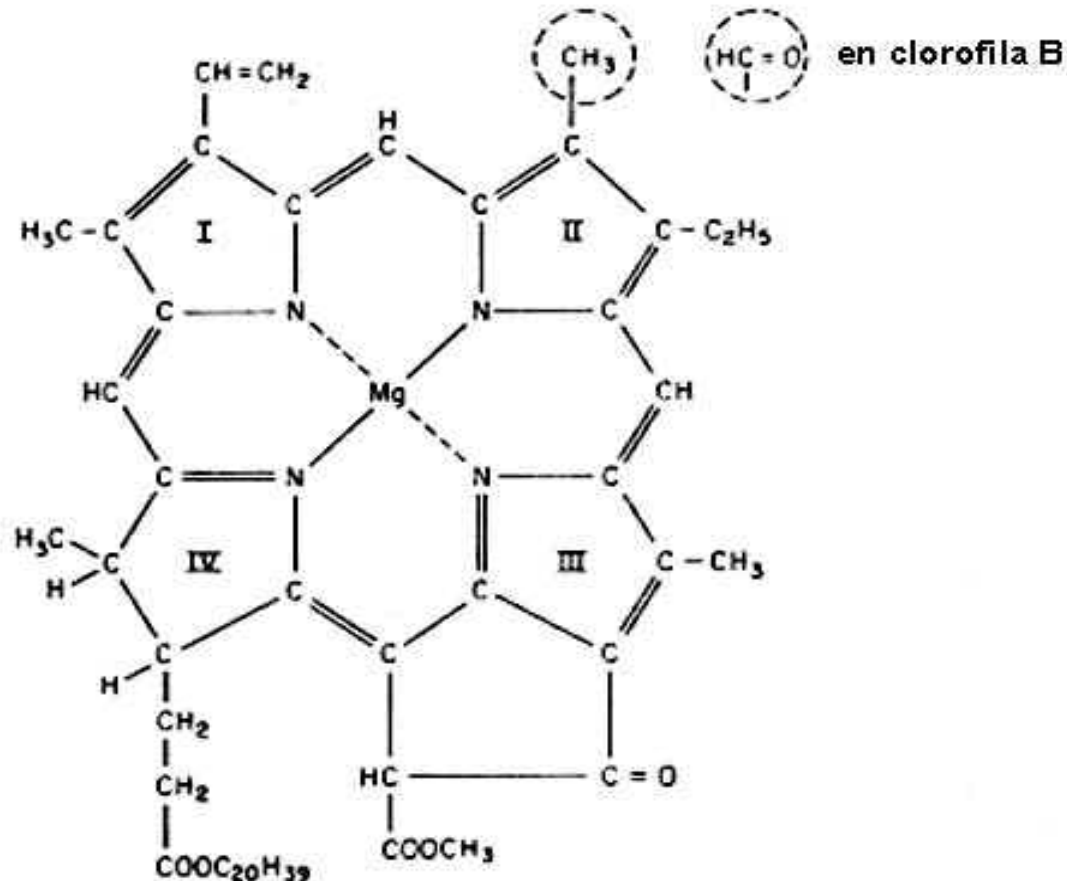
Para la Biología:

- Estructuras fundamentales de la actividad biológica de diferentes sustancias: hemoglobina, clorofila, vitamina B12.
- Permite comprender los mecanismos de la actividad enzimática.
- Antibióticos.

TITULACIONES HIDROVOLUMÉTRICAS POR FORMACIÓN DE COMPLEJOS



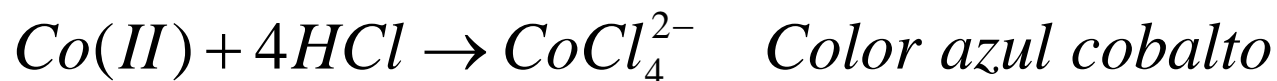
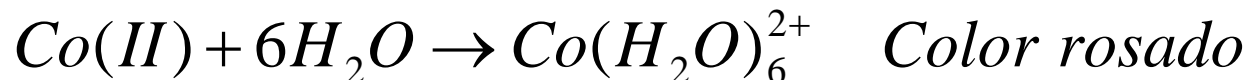
TITULACIONES HIDROVOLUMÉTRICAS POR FORMACIÓN DE COMPLEJOS



TITULACIONES HIDROVOLUMÉTRICAS POR FORMACIÓN DE COMPLEJOS

Conceptos básicos según teorías de Alfred Werner:

- Ión complejo: Ión que contiene un catión metálico (central) unido a una o más moléculas o aniones.



- Ligando: moléculas o iones que rodean al átomo central en un ión complejo

TITULACIONES HIDROVOLUMÉTRICAS POR FORMACIÓN DE COMPLEJOS

Compuesto de coordinación:

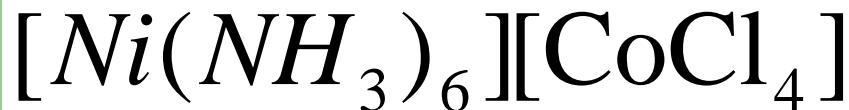
Especie que contiene uno o más iones complejos, o la combinación de un metal con moléculas neutras.



Cloruro de hexamín níquel



Diciano mercurio



Tetraclorocobaltato de
hexamín níquel

TITULACIONES HIDROVOLUMÉTRICAS POR FORMACIÓN DE COMPLEJOS

Nomenclatura de compuestos complejos.

1. Determinar el átomo central y su número de oxidación.
2. Determinar la identidad del (los) ligando(s) y su número total.
3. Si se trata de un anión: nombrar el ligando precedido de el prefijo griego correspondiente a su cantidad y el catión o átomo metálico con el sufijo correspondiente a su estado de oxidación. Nombrar posteriormente el catión del compuesto de forma habitual.

TITULACIONES HIDROVOLUMÉTRICAS POR FORMACIÓN DE COMPLEJOS

Nomenclatura de compuestos complejos.
(continuación):

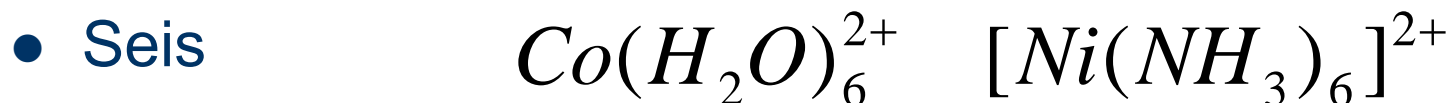
4. Si se trata de un catión: nombrar el ligando precedido de el prefijo griego correspondiente a su cantidad y el catión o átomo metálico, seguido del estado de oxidación del mismo (se escribe entre paréntesis con números romanos). Previamente se habrá nombrado el anión del compuesto.

TITULACIONES HIDROVOLUMÉTRICAS POR FORMACIÓN DE COMPLEJOS

Número de coordinación:

Número de ligandos unidos al átomo central.

Los más frecuentes son:



TITULACIONES HIDROVOLUMÉTRICAS POR FORMACIÓN DE COMPLEJOS

Menos frecuentes:

- Tres (cuando el volumen del ligando es muy grande)



- Siete u ocho (muy raros)



TITULACIONES HIDROVOLUMÉTRICAS POR FORMACIÓN DE COMPLEJOS

Teorías que explican la naturaleza de los compuestos de coordinación (CC):

- Teoría del enlace dativo (Werner, 1913): considera a los CC como productos de la reacción entre bases y ácidos de Lewis.
- Teoría del campo cristalino (1929): basada en la deformación de los orbitales d del catión metálico. Considera a los ligandos como cargas puntuales. Explica las propiedades magnéticas.

TITULACIONES HIDROVOLUMÉTRICAS POR FORMACIÓN DE COMPLEJOS

- Teoría del enlace de valencia (Pauling, 1932)
- Teoría de los orbitales moleculares
- Teoría del campo del ligando: resulta de la unión de las dos anteriores. Simplifica los modelos y en consecuencia los cálculos.

En todo caso, el enlace de coordinación se trata de enlaces covalentes entre el núcleo central y los ligandos.

TITULACIONES HIDROVOLUMÉTRICAS POR FORMACIÓN DE COMPLEJOS

Propiedades y características de los CC.

1. Por lo general muy coloreados.
2. Presentan propiedades magnéticas:
 - $K_4[Fe(CN)_6]$ – paramagnético.
 - $K_3[Fe(CN)_6]$ – diamagnético.
3. Isomería:
 - De enlace:
 - M – ONO (nitro)
 - M – NO₂ (Nitrito)

TITULACIONES HIDROVOLUMÉTRICAS POR FORMACIÓN DE COMPLEJOS

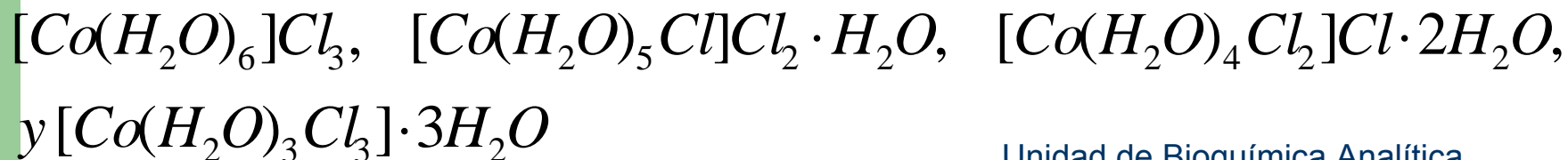
- De Coordinación:



- De ionización:



- De solvatación:



TITULACIONES HIDROVOLUMÉTRICAS POR FORMACIÓN DE COMPLEJOS

- De ligando:

$N(CH_3)_3$ Trimetilamina.

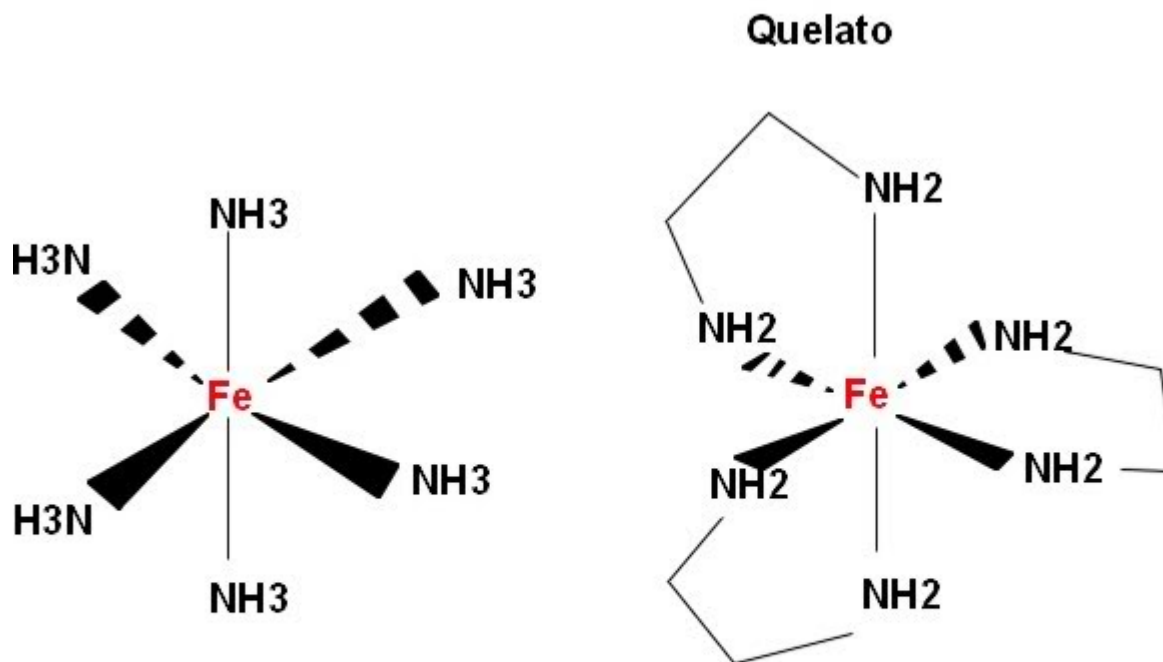
$CH_3(CH_2)_2NH_2$ Propilamina

- Estereoisomería

TITULACIONES HIDROVOLUMÉTRICAS POR FORMACIÓN DE COMPLEJOS

- Efecto Quelato:
 - Los ligandos pueden ser polidentados: se denomina polidentados a aquellos ligandos que pueden “donar” más de un par de electrones.
 - Etilendiamina, oxalato, porfirinas
- Se denomina “efecto quelato” al fenómeno según el cual estará más favorecida la reacción de un catión metálico con un ligando polidentado que con varios monodentados.

TITULACIONES HIDROVOLUMÉTRICAS POR FORMACIÓN DE COMPLEJOS



TITULACIONES HIDROVOLUMÉTRICAS POR FORMACIÓN DE COMPLEJOS

En el ejemplo anterior será evidente que disminuye mucho menos la entropía del sistema cuando se forma un complejo a partir de solo cuatro entidades (ión de hierro y tres moléculas de etilendiamina), que cuando el complejo es producto de la reacción del ión hierro con seis moléculas de amoníaco. En consecuencia, la estabilidad del $\text{Fe}(\text{etilendiamina})_3$ será mucho mayor que la del complejo $\text{Fe}(\text{NH}_3)_6$.

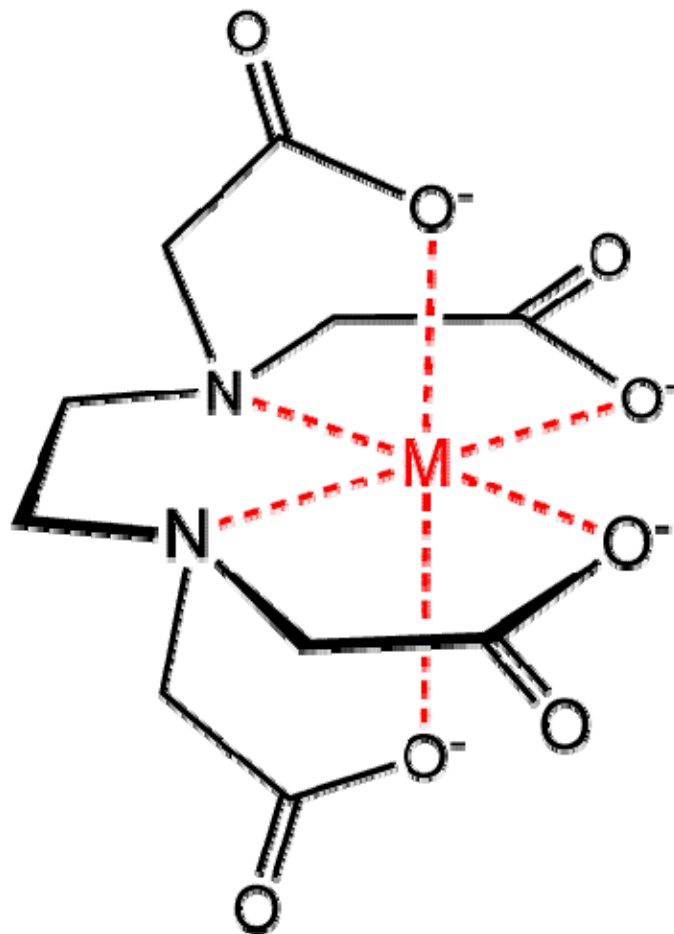
TITULACIONES HIDROVOLUMÉTRICAS POR FORMACIÓN DE COMPLEJOS (EN SERIO)

Se define como Titulación Hidrovolumétrica por Formación de Complejos o Complejometría, al método de valoración en el cual el agente valorante es un agente quelante (principalmente) o algún otro ligando, de manera tal que el producto de la reacción sea un Compuesto Complejo.

TITULACIONES HIDROVOLUMÉTRICAS POR FORMACIÓN DE COMPLEJOS

Por sus características, el agente quelante preferido como valorante es el ácido etilendiaminotetraacético: EDTA
(hexaprótico, tetracarboxílico, hexadentado)

TITULACIONES HIDROVOLUMÉTRICAS POR FORMACIÓN DE COMPLEJOS



es.wikipedia.org/wiki/Archivo:M_edta.png

TITULACIONES HIDROVOLUMÉTRICAS POR FORMACIÓN DE COMPLEJOS

Los ligandos utilizados en las titulaciones hidrovolumétricas por formación de complejos se clasifican, según su naturaleza, en:

- Inorgánicos: Por lo general el ión metálico constituye el valorante y forma un complejo poco soluble con el analito. Ej: $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3 , NiSO_4 .
- Orgánicos: El ligando orgánico constituye el valorante. Son más utilizados los agentes quelantes. Algunos forman complejos insolubles, como la dimetilglioxima para el análisis de níquel.

TITULACIONES HIDROVOLUMÉTRICAS POR FORMACIÓN DE COMPLEJOS

Equilibrio de formación de complejos:



$$\beta_1 = \frac{[ML]}{[M][L]} = K_1$$

$$\beta_n = K_1 \times K_2 \times \dots \times K_n$$

TITULACIONES HIDROVOLUMÉTRICAS POR FORMACIÓN DE COMPLEJOS

La fracción de la concentración del metal en una forma específica (fracción molar) se designa con la letra griega α ($\alpha_M, \alpha_{ML}, \dots, \alpha_{ML_n}$)

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n}$$

$$\alpha_{ML_n} = \frac{\beta_n[L]^n}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n}$$

TITULACIONES HIDROVOLUMÉTRICAS POR FORMACIÓN DE COMPLEJOS

EDTA

- Propiedades:

Ácido – base

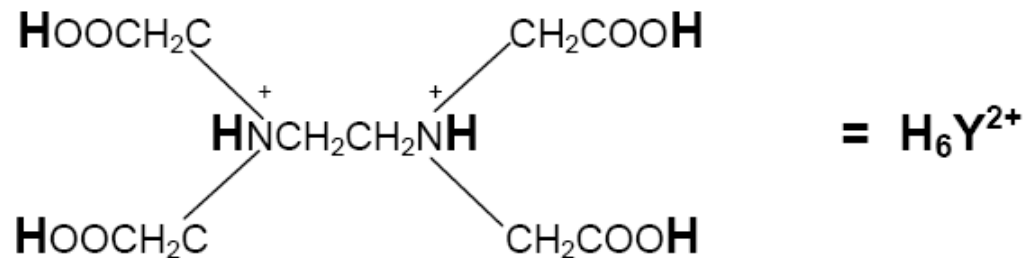
Sistema hexaprótico que se designa como H_6Y^{2+} . Los átomos de H ácidos son los que se pierden cuando se forma el complejo con el metal. El ácido neutro es tetraprótico, de fórmula H_4Y .

TITULACIONES HIDROVOLUMÉTRICAS POR FORMACIÓN DE COMPLEJOS

- Equilibrios:

Los 4 primeros valores de pKa corresponden a los protones carboxílicos y los dos últimos a los amino.

pK_{a1} = 0.0
pK_{a2} = 1.5
pK_{a3} = 2.0
pK_{a4} = 2.66
pK_{a5} = 6.16
pK_{a6} = 10.24



TITULACIONES HIDROVOLUMÉTRICAS POR FORMACIÓN DE COMPLEJOS

- Fracción de EDTA en la forma Y^{4-}

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]}{[H_6Y^{2+}] + [H_5Y^+] + [H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}]}$$

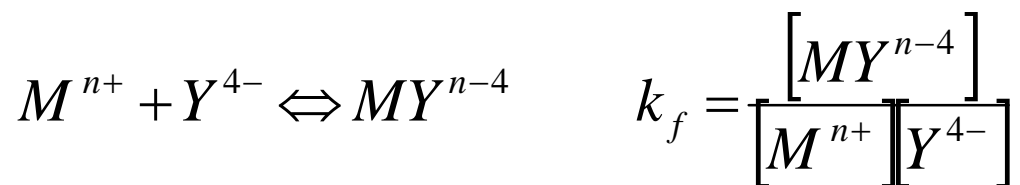
$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]}{[EDTA]}$$

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{[K_1K_2K_3K_4K_6]}{\{[H^+]^6 + [H^+]^5 k_1 + [H^+]^4 k_1 k_2 + [H^+]^3 k_1 k_2 k_3 + [H^+]^2 k_1 k_2 k_3 k_4 + [H^+] k_1 k_2 k_3 k_4 k_5 + k_1 k_2 k_3 k_4 k_5 k_6\}}$$

TITULACIONES HIDROVOLUMÉTRICAS POR FORMACIÓN DE COMPLEJOS

- Complejos con EDTA:

La constante de formación k_f de un complejo metal-EDTA es la constante de equilibrio de la ecuación:



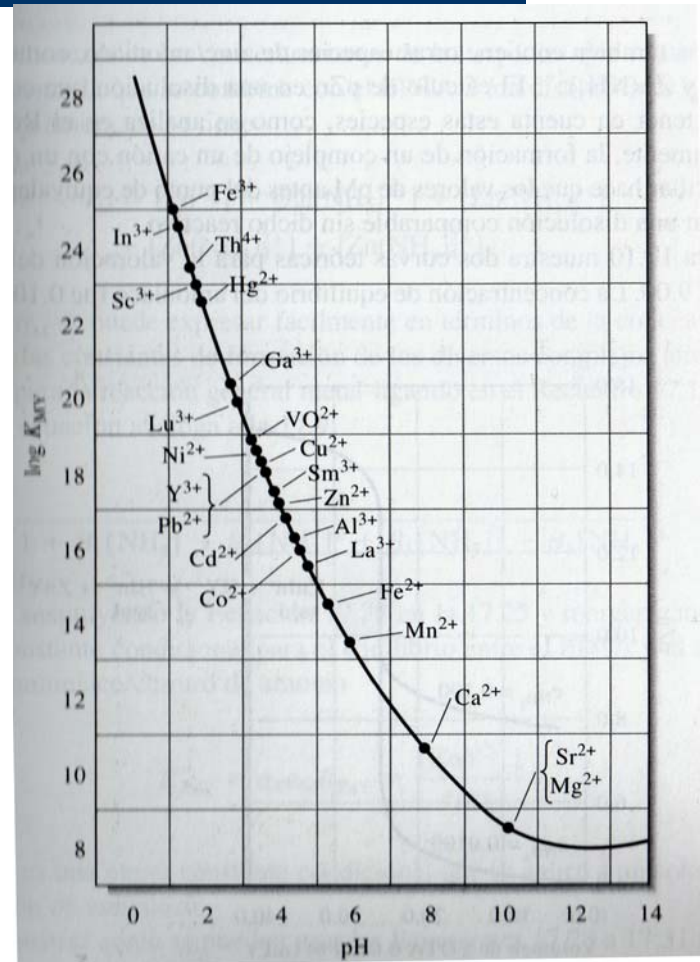
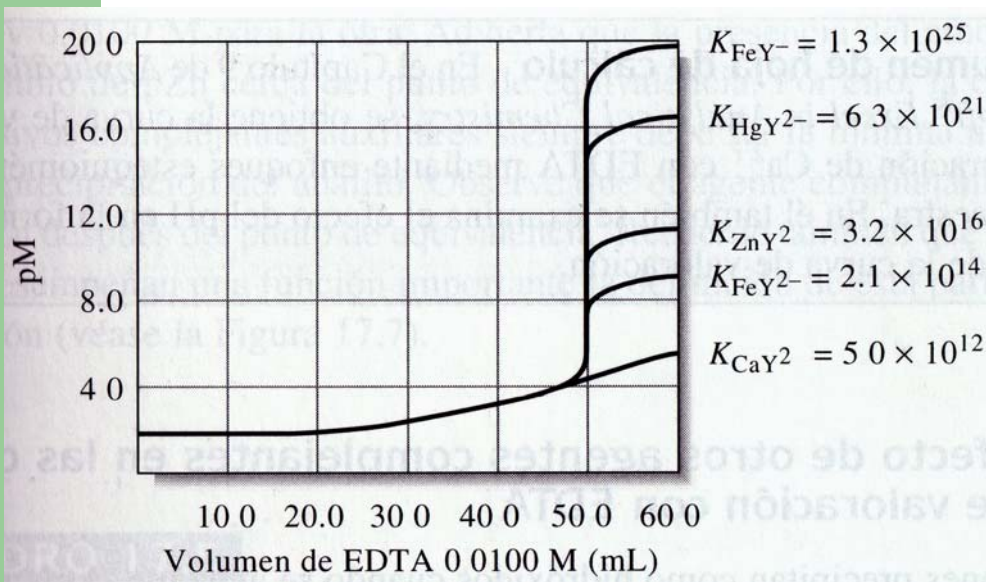
Constante de formación condicional o efectiva k'_f :

$$K'_f = \alpha_{Y^{4-}} K_f = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][EDTA]}$$

TITULACIONES HIDROVOLUMÉTRICAS POR FORMACIÓN DE COMPLEJOS

- La constante de formación efectiva describe la formación de MY^{n-4} a un pH determinado. Esto nos permite valorar selectivamente ciertos metales con EDTA, en presencia de otros. Por ej. una disolución que contenga Fe^{3+} y Ca^{2+} se podría valorar con EDTA a pH 4. A este pH, el Fe^{3+} se valora sin interferencias del ión Ca^{2+} .

TITULACIONES HIDROVOLUMÉTRICAS POR FORMACIÓN DE COMPLEJOS



Imágenes tomada de Skoog, West, Holler. Octava ed. Thomson

TITULACIONES HIDROVOLUMÉTRICAS POR FORMACIÓN DE COMPLEJOS

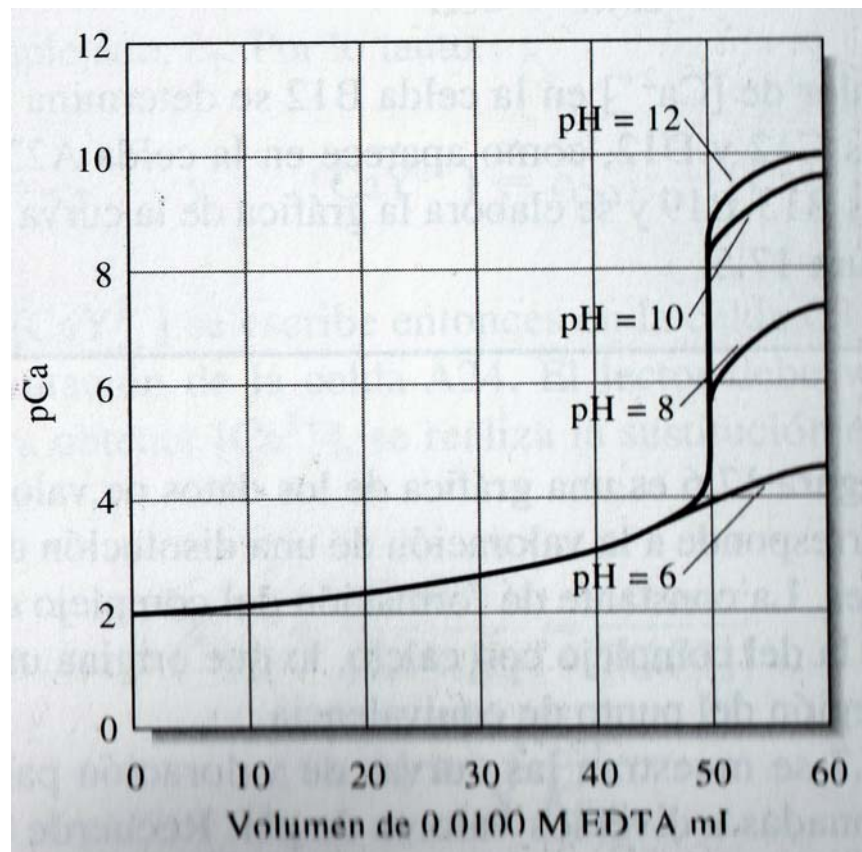


Imagen tomada de
Skoog, West, Holler.
Octava ed. Thomson

TITULACIONES HIDROVOLUMÉTRICAS POR FORMACIÓN DE COMPLEJOS

- Para que una valoración sea efectiva debe ser completa, lo cual implica que la constante de equilibrio tiene que ser grande, es decir el analito y el valorante deben reaccionar por completo en el punto de equivalencia. Las soluciones de EDTA son especialmente valiosas como titulantes debido a que este reactivo se combina con los iones en una proporción 1:1 independientemente de la carga del catión.

TITULACIONES HIDROVOLUMÉTRICAS POR FORMACIÓN DE COMPLEJOS

- Curva de valoración:

La curva de valoración es una representación de pM frente al volumen de EDTA añadido.

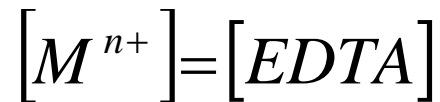
Antes del punto equivalente

En esta región hay un exceso de M^{n+} que queda en la disolución después que se ha consumido el EDTA. La concentración del ión metálico libre es igual a la concentración del M^{n+} que no ha reaccionado. MY^{n-4} es despreciable.

TITULACIONES HIDROVOLUMÉTRICAS POR FORMACIÓN DE COMPLEJOS

En el punto equivalente

Existe exactamente la misma cantidad de EDTA que de ión metálico en disolución.



La disociación de MY^{n-4} genera algunos iones M^{n+}

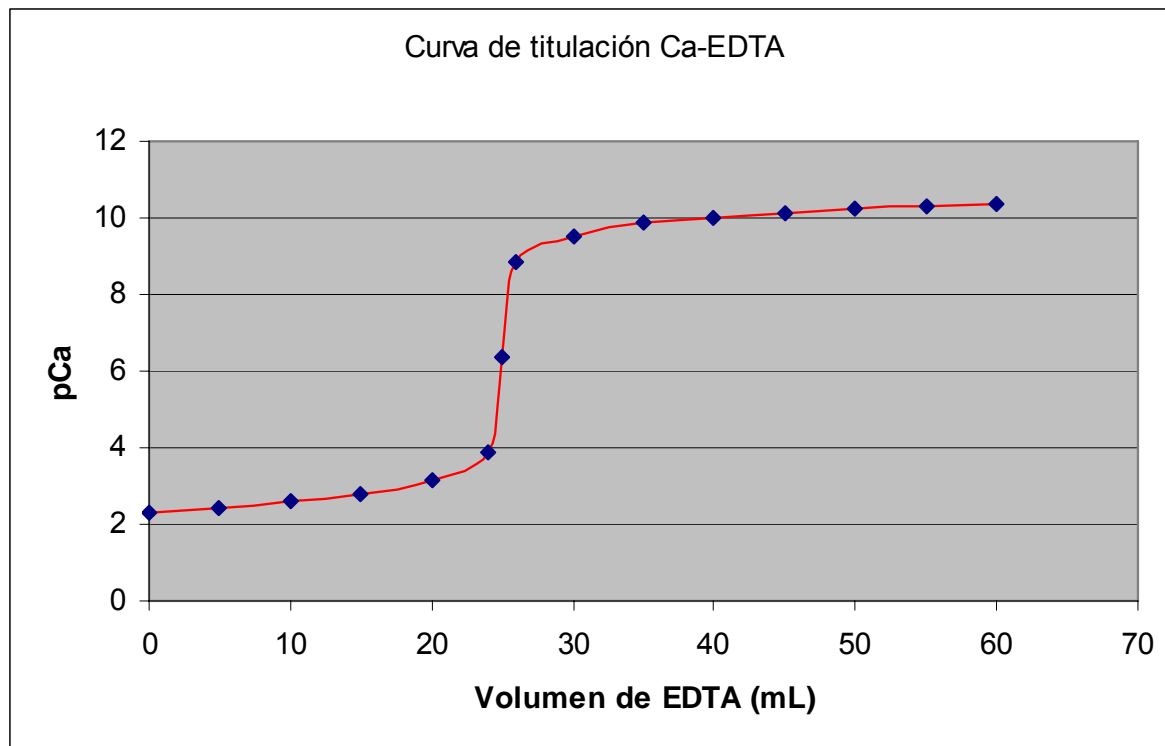


TITULACIONES HIDROVOLUMÉTRICAS POR FORMACIÓN DE COMPLEJOS

Después del punto equivalente

Existe un exceso de EDTA y todo el ión metálico se encuentra en forma de MY^{n-4} .

TITULACIONES HIDROVOLUMÉTRICAS POR FORMACIÓN DE COMPLEJOS



TITULACIONES HIDROVOLUMÉTRICAS POR FORMACIÓN DE COMPLEJOS

- Agentes acomplejantes auxiliares:

Son especies que se agregan en las titulaciones con EDTA a los efectos de evitar que el analito precipite como óxido hidratado al pH requerido en las mismas. Un ejemplo de ello es el NH_3 , que no sólo amortigua el pH de la disolución para asegurar la reacción completa entre el catión (Zn^{2+} , Ca^{2+}) y el agente titulante (EDTA), sino que forma complejos aminados con Zn (II) [Ca (II)] y evita que se forme el hidróxido de Zn (Ca).

TITULACIONES HIDROVOLUMÉTRICAS POR FORMACIÓN DE COMPLEJOS

- Indicadores de iones metálicos:

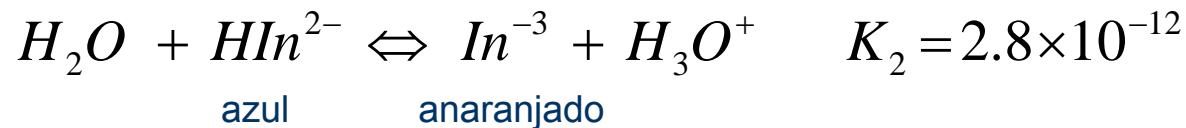
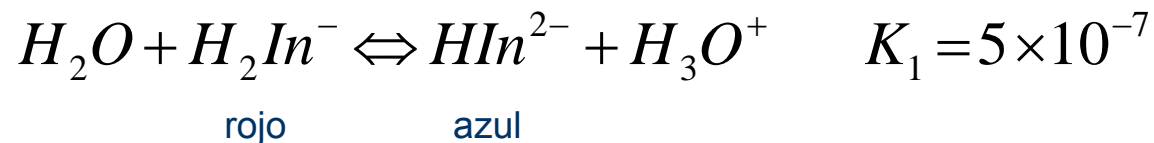
Compuestos que forman complejos coloreados con iones metálicos en un intervalo de pM característico del catión y del colorante.

Los complejos suelen ser de color intenso y pueden detectarse en concentraciones del orden de 10^{-6} a 10^{-7} M.

TITULACIONES HIDROVOLUMÉTRICAS POR FORMACIÓN DE COMPLEJOS

- El *negro de eriocromo T* (NET) es un típico indicador de iones metálicos muy utilizado para titular diversos cationes comunes. Ej. Ca^{+2} , Mg^{+2} , Zn^{+2} .

Por su naturaleza es un ácido débil:



TITULACIONES HIDROVOLUMÉTRICAS POR FORMACIÓN DE COMPLEJOS

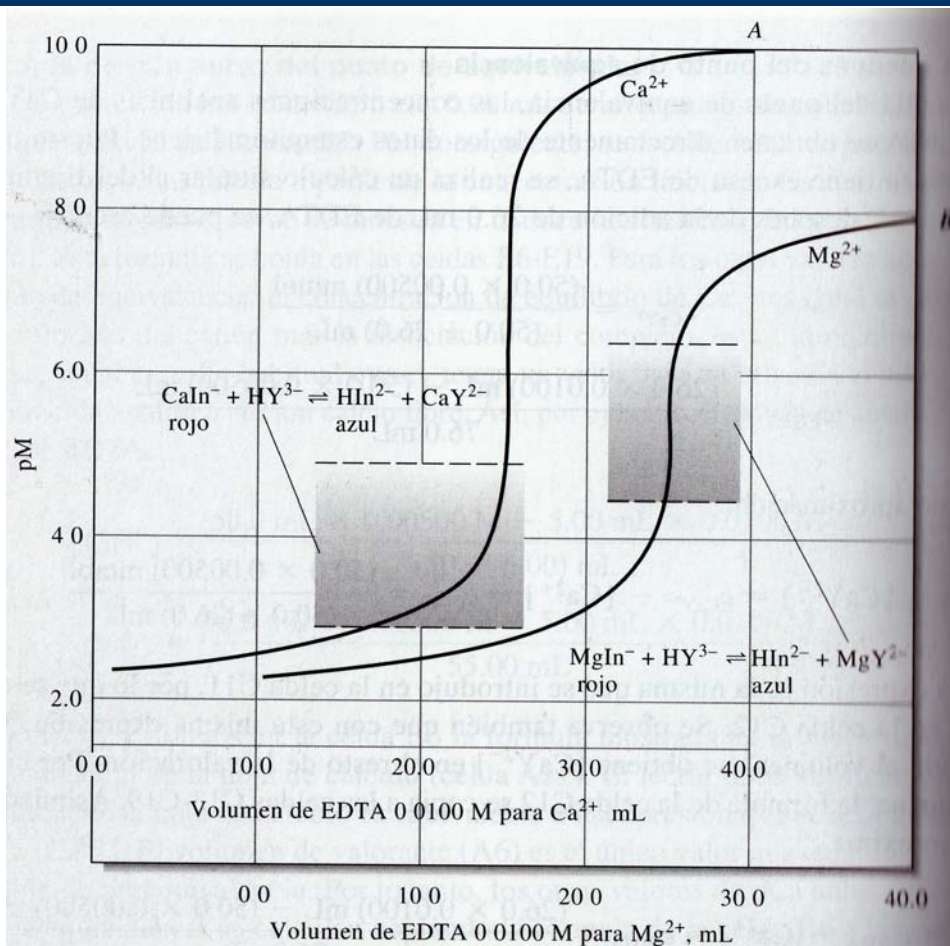
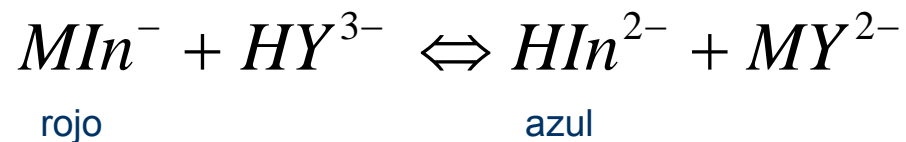


Imagen tomada de Skoog,
West, Holler. Octava ed.
Thomson

TITULACIONES HIDROVOLUMÉTRICAS POR FORMACIÓN DE COMPLEJOS

- Dado que los ácidos y sus bases conjugadas tienen distinto color, se comporta tanto como indicador ácido-base como también indicador de iones metálicos.
- Los complejos metálicos que forma son frecuentemente de color rojos y en ausencia de ión metálico la especie HIn^{2-} es la que predomina dando un color azul a la solución



TITULACIONES HIDROVOLUMÉTRICAS POR FORMACIÓN DE COMPLEJOS

- Para que un indicador sea útil en la valoración de un ión metálico con EDTA, el indicador debe ceder el ión metálico al EDTA. Cuando el metal no se libera se dice que el metal bloquea el indicador.
- El NET se boquea por Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} y Al^{3+} , por tanto no se puede usar en valoraciones directas de ninguno de estos metales.

TITULACIONES HIDROVOLUMÉTRICAS POR FORMACIÓN DE COMPLEJOS

- Métodos de titulaciones con EDTA:

Valoración directa:

Se valora el ión metálico con una disolución estándar de EDTA. La disolución se tampona a un pH adecuado, para que la constante de formación condicional, K_f' , metal-EDTA sea grande, y el color del indicador libre sea suficientemente distinto del complejo metal-indicador.

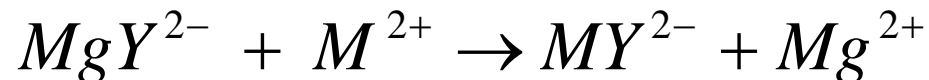
Valoración por retroceso:

Consiste en agregar una cantidad conocida en exceso de EDTA y valorar a continuación el exceso de EDTA con una disolución estándar de un ión metálico. Se utiliza cuando el analito precipita en ausencia de EDTA, cuando el analito reacciona demasiado lento con EDTA en las condiciones de valoración, o cuando bloquea el indicador.

TITULACIONES HIDROVOLUMÉTRICAS POR FORMACIÓN DE COMPLEJOS

Valoración por desplazamiento:

Consiste en añadir a la solución del analito un exceso no medido de una disolución que contiene el complejo Zn^{+2} o Mg^{+2} con EDTA. Si el analito forma un complejo más estable que el Zn^{+2} o Mg^{+2} , se da la reacción de desplazamiento donde el catión del analito desplaza a estos metales.



El Mg^{+2} o Zn^{+2} desplazado se titula luego con una disolución patrón de EDTA.

Se utilizan cuando no se dispone de un indicador adecuado para el analito.

TITULACIONES HIDROVOLUMÉTRICAS POR FORMACIÓN DE COMPLEJOS

Valoración indirecta:

Se utiliza para valorar aniones que precipitan con ciertos iones metálicos. Se precipita el anión con un exceso de ión metálico y se solubiliza el ión en una disolución hirviente de EDTA en exceso que facilite la formación del complejo metal-EDTA. El exceso de agente quelante se valora por retroceso con una disolución estándar de Mg^{2+} .

También se puede precipitar un anión con un exceso de ión metálico. El precipitado se filtra y se lava, y el exceso de ión metálico en el filtrado se valora con EDTA. Ej: aniones como CO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , S^{2-} y SO_4^{2-} .

TITULACIONES HIDROVOLUMÉTRICAS POR FORMACIÓN DE COMPLEJOS

- Enmascaramiento:

Un *agente enmascarante* es un reactivo que se utiliza para impedir que algún componente que acompaña al analito reaccione con EDTA.

Ej. - El cianuro es un agente enmascarante que forma complejos con Cd^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Fe^{2+} y Fe^{3+} .

- El fluoruro enmascara Al^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} y Be^{2+} .
- La trietanolamina enmascara Al^{3+} , Fe^{3+} y Mn^{2+} .
- El 2,3-dimercapto-1-propanol enmascara Bi^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} y Pb^{2+} .

TITULACIONES HIDROVOLUMÉTRICAS POR FORMACIÓN DE COMPLEJOS

Dureza del Agua: Se define de esta forma a la cantidad de metales pesados, di y tri valentes, contenidos en una muestra de agua que pueden formar complejos poco solubles con los ácidos grasos de los jabones. Se expresa como si todos los iones presentes fueran Ca^{2+} en la forma química de CaCO_3 . La expresión más común a estos fines es mg/L de carbonato de calcio.

TITULACIONES HIDROVOLUMÉTRICAS POR FORMACIÓN DE COMPLEJOS

FIN