

TEMA 6

EQUILIBRIOS Y VOLUMETRÍAS DE COMPLEJACIÓN

Las reacciones de complejación son muy importantes en diversas áreas científicas y en la vida cotidiana y constituyen la base de las valoraciones complejométricas. El EDTA es el valorante más empleado en este tipo de valoraciones, debido a que forma complejos muy estables con la mayoría de los cationes y a la estequiometría de los quelatos formados. Además, el EDTA se emplea en la elaboración de detergentes y aditivos alimentarios al inhibir la oxidación de alimentos catalizada por metales. Otra aplicación interesante de este compuesto es su papel en la biorremediación de suelos contaminados por metales pesados.

1. Generalidades

1.A. El efecto quelato

1.B. Equilibrios de formación de complejos

2. Ácido etilendiaminotetraacético (EDTA)

3. Curvas de valoración con EDTA

3.A. Construcción de una curva de valoración

3.B. Factores que influyen en la forma de las curvas de valoración

3.C. Agentes complejantes auxiliares

4. Detección del punto final

5. Métodos de valoración con EDTA

5.A. Valoración directa

5.B. Valoración por retroceso

5.C. Valoración por desplazamiento

5.D. Valoración indirecta

6. Determinación de la dureza del agua

1. GENERALIDADES

Muchos iones metálicos reaccionan con especies dadoras de pares de electrones formando compuestos de coordinación o complejos. La especie dadora se conoce como ligando y ha de disponer al menos de un par de electrones sin compartir para la formación del enlace. Los iones metálicos son ácidos de Lewis, especies aceptoras de pares de electrones, y los ligandos son bases de Lewis.

El agua, el amoniaco, el anión cianuro y los aniones haluro son ejemplos de ligandos que se enlazan al ión metálico a través de un solo átomo, por lo que se denominan ligandos monodentados. Los ligandos que se unen al metal a través de dos átomos se llaman ligandos bidentados, como la glicina o la etilendiamina. La mayoría de los metales de transición se enlazan a seis átomos del ligando, cuando un ligando se enlaza al ión metálico a través de seis átomos se denomina ligando multidentado o ligando quelante. También se puede hablar de agentes quelantes tridentados, tetradentados, pentadentados y hexadentados.

Se llama número de coordinación de un compuesto de coordinación al número de ligandos unidos al ión central. Un mismo ión metálico puede presentar más de un número de coordinación, dependiendo de la naturaleza del ligando. Por otro lado, los complejos pueden presentar carácter catiónico, aniónico o neutro.

Se denomina valoración complexométrica o valoración de complejación a toda valoración basada en una reacción de formación de un complejo. Los ligandos EDTA, DCTA, DTPA y EGTA forman complejos fuertes de estequiometría 1:1 con todos los iones metálicos independientemente de la carga del catión, excepto con los monovalentes como Li^+ , Na^+ y K^+ . Los agentes quelantes son los valorantes empleados en valoraciones complexométricas ya que la reacción de complejación ocurre en una única etapa y no de forma gradual, como con los ligandos monodentados.

1.A. EL EFECTO QUELATO

Se denomina efecto quelato a la capacidad de los ligandos multidentados para formar complejos metálicos más estables que los que pueden formar con ligandos monodentados similares. Como ejemplo podemos comparar la reacción de $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ con dos moléculas de etilendiamina o con cuatro moléculas de metilamina.

A pH 12 en presencia de etilendiamina 2 M y metilamina 4 M, el cociente $[\text{Cd}(\text{etilendiamina})_2^{2+}]/[\text{Cd}(\text{metilamina})_4^{2+}]$ es igual a 30. Este hecho puede explicarse en términos termodinámicos: Los dos factores que tienden a producir una reacción química son la disminución de entalpía ($\Delta H < 0$) y el aumento de entropía ($\Delta S > 0$). La variación de entalpía para las dos reacciones es muy similar, sin embargo, en la

reacción de formación del complejo con etilendiamina intervienen 3 moléculas y en la del complejo con metilamina 5 moléculas, apareciendo en ambos casos 5 moléculas como productos de la reacción. Por tanto, la variación de entropía indica que la formación del complejo con etilendiamina está favorecida.

Los ácidos aminocarboxílicos NTA, EDTA, DCTA, DTPA y EGTA son agentes quelantes sintéticos. Los átomos de nitrógeno y de oxígeno del grupo carboxilato son las posiciones a través de las que pueden unirse a los iones metálicos, perdiendo sus protones cuando tiene lugar la unión.

1.B. EQUILIBRIOS DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS

En las reacciones de formación de complejos un ión metálico M reacciona con un ligando L para formar el complejo ML. En estas reacciones las constantes de equilibrio son de formación y no de disociación como en los equilibrios ácido-base. Cuando el complejo tiene un número de coordinación mayor o igual a 2 podemos hablar de constantes de formación sucesivas (K). Los ligandos monodentados se agregan siempre en una serie de etapas sucesivas. En el caso de los ligandos multidentados, el número de coordinación puede satisfacerse con un solo ligando o con varios ligandos agregados.

Los equilibrios de formación de complejos también pueden escribirse como la suma de cada una de las etapas individuales, en su caso tendrán constantes de formación globales (β). Salvo en para la primera etapa que corresponde a $\beta_1=K_1$, las constantes de formación globales son productos de las constantes de formación sucesivas de cada una de las etapas que dan lugar al producto.

Para cada forma en la que puede encontrarse el metal en presencia del ligando (M, ML, ML₂...) se puede determinar su valor de alfa, siendo « α » la fracción de la concentración total del metal que se encuentra en cada forma particular. Así, α_M es la fracción del metal total presente en equilibrio como metal libre; α_{ML} es la fracción del metal total presente en el equilibrio como ML, y así sucesivamente. La representación gráfica de los valores de α frente a logaritmo decimal negativo de la concentración del ligando, p[L], se denomina diagrama de distribución.

2. ÁCIDO ETILENDIAMINOTETRAACÉTICO (EDTA)

El ácido etilendiaminotetraacético, también llamado ácido (etilendinitrilo)tetraacético, generalmente se abrevia como EDTA y es el valorante más empleado en volumetrías de complejación, ya que permite determinar prácticamente todos los elementos de la tabla periódica, ya sea por valoración directa u otra modalidad de valoración.

El EDTA pertenece a la familia de los ácidos poliaminocarboxílicos y contiene seis posibles posiciones de enlace con el ión metálico: cuatro grupos carboxilo y dos grupos amino. El EDTA es un ligando hexadentado. Las cuatro primeras constantes de disociación del EDTA corresponden a los grupos carboxílicos, mientras que K_5 y K_6 corresponden a la disociación de los protones de los grupos amino.

El ácido libre (H_4Y) y la sal disódica dihidratada ($Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$) se encuentran disponibles comercialmente con calidad reactivo. El ácido libre se utiliza como patrón primario tras desecarlo varias horas a 130-145 °C. La forma $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ en condiciones normales de humedad atmosférica, contiene un 0,3% de humedad en exceso sobre la cantidad estequiométrica. Salvo en los casos que se requiera gran precisión, este exceso es reproducible para permitir el uso de un peso corregido de la sal en la preparación de la disolución patrón por pesada directa. Si fuese necesario, el dihidrato se puede preparar secando a 80 °C durante varios días en una atmósfera con humedad relativa del 50%.

Las fórmulas químicas de las múltiples especies del EDTA se abrevian como H_6Y^{2+} , H_5Y^+ , H_4Y , H_4Y^- , H_3Y^{2-} , H_2Y^{2-} , HY^{3-} y Y^{4-} . Si observamos el diagrama de distribución para las distintas especies en función del pH del medio, vemos como proporción de cada una de estas especies varía en función del pH, así la especie H_2Y^{2-} predomina en medios moderadamente ácidos. La forma totalmente desprotonada es mayoritaria sólo en disoluciones muy alcalinas de pH mayor de 10, mientras que la forma neutra sólo es un componente importante en disoluciones muy ácidas ($pH < 3$).

Los valores de α para la forma Y^{4-} en función del pH se hallan tabulados para disoluciones a 20 °C y 0,1 M de fuerza iónica, dado que las constantes de formación de los complejos metal-EDTA se definen respecto de la forma totalmente desprotonada del ligando.

La constante de formación (K_f) o constante de estabilidad de un complejo metal-EDTA es la constante del equilibrio de la reacción entre el ión metálico y la forma desprotonada del EDTA. Obsérvese que K_f se define respecto de la forma Y^{4-} del complejante, aunque la constante pudiera haberse definido en términos de cualquiera de sus otras formas. La expresión de la constante de formación no debe interpretarse como que solo reaccione Y^{4-} con el ión metálico. Los valores de las constantes de

formación de gran cantidad complejos de EDTA con iones metálicos se encuentran tabulados, pudiendo observarse que son altos y que tienden a aumentar para cationes con carga positiva mayor.

Dado que a valores de pH inferiores a 10, la forma desprotonada del EDTA no es la mayoritaria, es conveniente expresar la fracción libre de EDTA en la forma Y^{4-} :

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

correspondiendo [EDTA] a la concentración de todas las formas del ligando no unidas al ión metálico. La constante de formación puede expresarse en función de $\alpha_{Y^{4-}}$ y, así si se fija el pH empleando una disolución reguladora, $\alpha_{Y^{4-}}$ será constante y se puede englobar en K_f dando lugar a la constante de formación condicional (K_f'), también llamada constante de formación efectiva, que describe la formación del complejo $MY^{(n-4)+}$ a pH fijo. La constante de formación condicional permite considerar la formación de un complejo de EDTA como si el ligando que no forma parte del complejo se encontrase en una única forma.

El EDTA por tanto es un valorante muy empleado en Química Analítica no sólo porque forma complejos con la mayoría de los iones metálicos, sino porque la mayoría de los quelatos formados tienen estabilidad suficiente para llevar a cabo valoraciones, debiéndose dicha estabilidad a los diversos puntos de unión ligando-metal que dan lugar a una estructura en forma de jaula para el quelato, donde el catión queda rodeado de forma efectiva y aislado de las moléculas de disolvente. Además la estequiometría de todos los complejos de EDTA es 1:1, lo que simplifica notablemente los cálculos numéricos en las valoraciones.

3. CURVAS DE VALORACIÓN CON EDTA

En las valoraciones con EDTA interesa calcular la concentración del ión metálico en función de la cantidad de valorante añadido. Antes del punto de equivalencia existe un exceso del catión y tras el punto de equivalencia el exceso es de EDTA.

3.A. CONSTRUCCIÓN DE UNA CURVA DE VALORACIÓN

Para explicar cómo se construye una curva de valoración nos centraremos en un caso concreto: La valoración de 50 mL de una disolución de Cu^{2+} 0,01 M con EDTA 0,02 M a pH 6. Siendo K_f' suficientemente alta, como es este caso, se considera que la reacción de formación del quelato es completa en todos los puntos de la valoración. Una vez localizado el volumen de valorante en el punto de equivalencia teniendo en

cuenta que la estequiometría de los quelatos con EDTA es siempre 1:1, se procede a determinar el valor de pCu en las regiones principales de la curva: antes, en y tras el punto de equivalencia.

Antes del punto de equivalencia hay exceso de Cu^{2+} que no ha reaccionado con EDTA y su concentración es por tanto igual a la concentración del metal que no ha reaccionado con el valorante. La concentración del metal procedente de la disociación del complejo formado es despreciable.

En el punto de equivalencia todo el Cu^{2+} se encuentra complejado. Se considera que existen de CuY^{2-} los mismos moles que de Cu^{2+} había inicialmente, que a su vez coinciden con los de EDTA añadidos. El ion metálico libre que existe en la disolución es fruto de la disociación del quelato y su concentración se calcula a partir de la constante de formación condicional.

Tras el punto de equivalencia hay exceso de EDTA y prácticamente todo el metal se halla como CuY^{2-} . La concentración de EDTA libre se considera igual a la de EDTA en exceso, y la concentración de Cu^{2+} se calcula a partir de la constante de formación condicional.

3.B. FACTORES QUE INFLUYEN EN LA FORMA DE LAS CURVAS DE VALORACIÓN

Son dos los factores que afectan a la forma de las curvas de valoración con EDTA: la constante de formación condicional del complejo formado y el pH del medio de valoración.

Si comparamos el salto de pM en las curvas de valoración con EDTA de Ca^{2+} y Sr^{2+} , llevadas a cabo bajo las mismas condiciones experimentales, observamos que éste es mayor para el ión calcio. Esta diferencia tiene su origen en el distinto valor de las constantes de formación respectivas, de manera que cuanto mayor sea K_f' más marcado será el salto de pM en el punto de equivalencia.

Por otro lado, al disminuir el pH del medio de valoración, disminuye α de Y^{4-} y también lo hace K_f' , de modo que el salto de pM en el punto de equivalencia será tanto menos marcado cuanto más ácido sea el medio de valoración. Por tanto, parece obvio que trabajar a pHs básicos es más favorable; sin embargo, en estos medios existe riesgo de que precipite el ión metálico como hidróxido.

3.C. AGENTES COMPLEJANTES AUXILIARES

Dado que muchos cationes precipitan cuando se aumenta el pH, para llevar a cabo la valoración de los mismos con EDTA, en condiciones óptimas, el uso de agentes complejantes auxiliares es necesario para mantener al catión en disolución. El ligando auxiliar ha de unirse al metal con la suficiente fuerza como para impedir que precipite como hidróxido, pero la constante de formación del complejo metal-ligando auxiliar debe ser menor que la del metal-EDTA, para que el ligando auxiliar pueda ceder el metal al EDTA.

Por ejemplo, la valoración de Zn^{2+} se lleva a cabo habitualmente en presencia de amoníaco y cloruro amónico. Estas especies tamponan la disolución a un pH que garantiza la reacción completa entre el catión y el valorante. Además, el amoníaco actúa como agente complejante auxiliar ya que compleja al Zn^{2+} . En las etapas iniciales de la valoración, en la disolución existen las especies $Zn(NH_3)^{2+}$, $Zn(NH_3)_2^{2+}$, $Zn(NH_3)_3^{2+}$ y $Zn(NH_3)_4^{2+}$. El cálculo de pZn en el medio debe tener en cuenta la presencia de estas especies. Por tanto, ha de emplearse para estos cálculos una nueva constante de formación que tenga en cuenta no solo que sólo una parte de EDTA se encuentra como Y^{4-} sino que también solamente una parte de Zn^{2+} no unido a EDTA se halla en la forma libre Zn^{2+} .

La formación de un complejo de un catión con un reactivo complejante auxiliar hace que los valores de pM antes del punto de equivalencia sean mayores que en una disolución de idénticas características pero en ausencia de complejante auxiliar, y además los valores de pM serán tanto más altos cuanto mayor sea la concentración del agente auxiliar. Por ello, la concentración de los complejantes auxiliares debe ser siempre la mínima necesaria para impedir la precipitación del analito.

Para explicar con más detalle cómo se construye una curva de valoración en presencia de un agente complejante auxiliar nos centraremos en un caso concreto: La valoración de 50 mL de Zn^{2+} 0,005 M con una disolución de EDTA 0,01 M, encontrándose las dos disoluciones tamponadas a pH 9 al ser 0,1 M en NH_3 y 0,175 M en NH_4Cl .

Para el cálculo de pZn antes del punto de equivalencia sólo parte del metal habrá sido complejado por el valorante y el resto está presente como Zn^{2+} y los cuatro complejos con amoníaco, de modo que la concentración de Zn^{2+} es el producto de la suma de las concentraciones de todas las especies por la fracción molar del metal libre.

En el punto de equivalencia todo el metal está en la forma ZnY^{2-} . Se considera que los milimoles de ZnY^{2-} son los mismos que los iniciales de Zn^{2+} . El ion metálico libre que

existe en la disolución es fruto de la disociación del quelato y su concentración se calcula a partir de la constante de formación K_f'' .

Tras el punto de equivalencia existe exceso EDTA, casi todo el Zn^{2+} está en forma de ZnY^{2-} . Calculadas la concentración de EDTA y ZnY^{2-} , se calcula la concentración de Zn^{2+} a partir de la constante de formación condicional K_f' .

4. DETECCIÓN DEL PUNTO FINAL

Aunque la técnica más usual para detectar el punto final en las valoraciones con EDTA se basa en el uso de indicadores de iones metálicos (indicadores metalocrómicos), los electrodos selectivos de iones resultan una alternativa muy interesante. Con un electrodo de pH también se puede seguir el curso de la valoración, siempre que no se haya fijado el pH con una disolución reguladora, ya que la especie H_2Y^{2-} libera $2H^+$ al formar el complejo.

Los indicadores metalocrómicos son generalmente colorantes orgánicos que forman quelatos coloreados con iones metálicos en un intervalo de pM característico de cada catión y cada indicador. Para que el indicador sea útil ha de unirse al metal con menor fuerza que el EDTA. Así al principio de la valoración se añade una pequeña cantidad de indicador (In) a la disolución que contiene el analito (M), formándose una pequeña cantidad del complejo metal-indicador (MIn) que tendrá un determinado color. Al ir añadiendo valorante (EDTA) se va formando el complejo metal-EDTA (MEDTA), cuando se ha consumido todo el metal libre, la última fracción libre de EDTA añadida desplaza al metal de su complejo con el indicador. El paso del indicador desde su forma complejada (MIn) a su forma libre (In) permite detectar un cambio de color en la disolución de valoración que corresponde al punto final.

Los complejos formados suelen tener colores muy intensos discernibles a simple vista en concentraciones molares del orden de 10^{-6} a 10^{-7} . La mayoría de los indicadores de iones metálicos son también indicadores ácido-base. Además las disoluciones de los indicadores tipo azo son muy inestables, debiéndose preparar en muchas ocasiones cada semana. La disolución de murexida es necesario prepararla cada día.

Negro de eriocromo T, calmagita, murexida, naranja de xilenol y violeta de pirocatecol son ejemplos de indicadores metalocrómicos que también son indicadores ácido-base. El color del indicador libre depende del pH, así que sólo pueden usarse como indicadores de iones metálicos en determinados intervalos de pH. Por ejemplo, el naranja de xilenol vira de rojo a amarillo cuando pasa de su forma complejada a libre

a pH 5,4. Sin embargo, a pH 7,5 el viraje se da de rojo a violeta, siendo más difícil de detectar. Los complejos metálicos del negro de eriocromo T son rojos, del mismo color que las disoluciones de indicador libre cuando éste se halla en la forma H_2In^- , por lo que para usarlo como indicador metalocrómico es necesario ajustar el pH por encima de 7.

5. MÉTODOS DE VALORACIÓN CON EDTA

En la bibliografía encontramos gran cantidad de modificaciones de los procedimientos básicos de las valoraciones con EDTA, lo que permite la determinación de un número amplísimo de elementos químicos.

5.A. VALORACIÓN DIRECTA

Muchos iones metálicos se determinan mediante valoración directa con disoluciones estándar de EDTA, tratándose del tipo de valoración más sencillo y al que se debe recurrir siempre que sea posible. La disolución se tampona a un pH adecuado para que la constante de formación condicional metal-EDTA sea alta y el color del indicador libre sea suficientemente distinto del complejo metal-indicador. Si al pH que se cumplen estas condiciones precipita el analito, se añade un agente complejante auxiliar.

El punto final de la valoración directa puede detectarse de diferentes formas:

- Métodos basados en indicadores para el analito: Lo más común es emplear un indicador que responde directamente al analito.
- Cuando no se dispone de un buen indicador directo, se emplea otro indicador que responde a otro metal añadido refiriéndonos entonces a métodos basados en indicadores para un ión metálico añadido. Consisten en añadir una pequeña cantidad de un ión metálico para el que sí se tiene un indicador apropiado. Por ejemplo, los indicadores para Ca^{2+} suelen ser menos satisfactorios que los indicadores para Mg^{2+} , por lo que es común añadir una pequeña cantidad de $MgCl_2$ a una disolución de EDTA destinada a la valoración de Ca^{2+} , pudiendo emplearse entonces negro de eriocromo T como indicador. Al comienzo de la valoración el Ca^{2+} desplaza a los iones Mg^{2+} de su complejo con EDTA quedando libres para combinarse con el indicador por lo que la disolución toma color rojo. Una vez complejado todo el calcio, los iones magnesio se combinan de nuevo con EDTA observándose el cambio de color.

- Si se dispone de un electrodo específico para el ión metálico a determinar, las medidas potenciométricas pueden emplearse para la detección del punto final. En este sentido, cabe destacar que el electrodo de mercurio puede hacerse sensible a los iones de EDTA.
- En aquellas valoraciones en las que el color va cambiando progresivamente a lo largo de la valoración, las medidas espectrofotométricas son muy útiles para la detección del punto final.

5.B. VALORACIÓN POR RETROCESO

La valoración por retroceso consiste en añadir una cantidad conocida y en exceso de EDTA y valorar a continuación el exceso de EDTA, que no ha reaccionado con el metal analito, con una disolución estándar de otro ión metálico. Este tipo de valoración es útil para la determinación de:

- cationes que forman complejos estables con EDTA pero para los que no se dispone de indicador adecuado, porque por ejemplo el metal bloquea al indicador impidiendo que pase a su forma libre.
- cationes como Cr^{3+} y Co^{3+} que reaccionan muy lentamente con EDTA.
- analitos que se hallan en disolución con aniones con los que forman precipitados poco solubles en las condiciones analíticas apropiadas para la valoración directa. El EDTA impide la formación de los precipitados.

5.C. VALORACIÓN POR DESPLAZAMIENTO

En las valoraciones por desplazamiento se agrega a la disolución del analito un exceso, no necesariamente conocido, de una disolución que contiene el complejo de EDTA con magnesio o cinc. Es imprescindible que el complejo analito-EDTA sea más estable que el de Mg-EDTA (o Zn-EDTA en su caso), de modo que tenga lugar la reacción en la que el analito desplace al magnesio de su complejo con EDTA, para que el magnesio liberado pueda ser valorado con una disolución patrón de EDTA. Este tipo de valoraciones se suele emplear cuando no se dispone de un indicador adecuado para llevar a cabo la valoración directa.

5.D. VALORACIÓN INDIRECTA

Las valoraciones indirectas se utilizan para determinar aquellos aniones que precipitan con determinados cationes metálicos. Por ejemplo, podemos determinar

SO_4^{2-} precipitándolo a pH 1 con un exceso no necesariamente conocido de Ba^{2+} . El sólido formado se lava y se hierve después con exceso conocido de EDTA a pH 10, para solubilizarlo en la forma BaY^{2-} . El EDTA no invertido en solubilizar el precipitado se valora por retroceso con catión magnesio. Aniones como CO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , S^{2-} y SO_4^{2-} pueden cuantificarse por valoración indirecta.

6. DETERMINACIÓN DE LA DUREZA DEL AGUA

El término “dureza” a la concentración total de iones alcalinotérreos que existe en el agua. Dado que generalmente los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} son los mayoritarios, puede considerarse que la dureza se debe únicamente a la presencia de estos dos iones. La dureza total de una muestra de agua se expresa como la concentración de CaCO_3 en mg/L, considerándose un agua blanda si dicha concentración es menor de 60 y dura si es mayor de 270. La dureza de un agua mide su calidad para usos doméstico e industrial. Se habla de dureza específica si el valor de concentración se refiere a un ión alcalinotérreo en particular.

La dureza del agua se determina mediante valoración directa con EDTA tras tamponar la muestra a pH 10 en medio amoniacal. El magnesio, que forma con el EDTA los complejos menos estables de todos los cationes multivalentes comúnmente presentes en aguas típicas, no se valora hasta no haber añadido reactivo suficiente para que se formen los complejos con todos los demás cationes de la muestra. Por ello, un indicador de iones magnesio, como el negro de eriocromo T, puede servir como indicador en la valoración de la dureza total del agua. Es común la adición de una pequeña cantidad del complejo Mg-EDTA al tampón o al valorante con la finalidad de que exista suficiente magnesio en el medio para garantizar el funcionamiento correcto del indicador.

Si se pretende discernir entre la concentración de iones calcio y magnesio en la muestra de agua, se toma una alícuota preferiblemente de igual volumen a la empleada para el análisis de la dureza total, elevándose entonces el pH hasta 13. A este valor de pH precipitan los iones magnesio como hidróxido de manera que ya no reaccionan con EDTA, siendo un indicador adecuado la murexida.