

PRÁCTICA 16

REACCIONES DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS. DETERMINACIÓN DE LA DUREZA DEL AGUA.

OBJETIVOS

En esta práctica se tratarán aspectos de interés relacionados con los equilibrios de formación de complejos, así como una de sus principales aplicaciones, la determinación de un ión metálico por valoración con una disolución patrón de un agente complejante. En concreto, se pretende:

- Determinar si un ligando forma un complejo más estable que otro con un ion metálico.
- Ordenar una serie de complejos de acuerdo a su estabilidad relativa.
- Preparar y usar de forma adecuada disoluciones estándar.
- Determinar la concentración de una sustancia en una muestra (analito) mediante la técnica de valoración.
- Determinar la dureza del agua.

FUNDAMENTO TEÓRICO

Los compuestos de coordinación.

Un *compuesto de coordinación* o complejo se forma cuando una base de Lewis se enlaza a un *centro metálico* (átomo o ion) que es un ácido de Lewis. En un compuesto de coordinación, las bases de Lewis, moléculas o iones que poseen átomos con pares electrónicos libres (dadores), se denominan *ligandos*.

Según el número de enlaces que forme el ligando con el centro metálico, se clasifican en:

- Monodentados, si forman sólo un enlace M-L (H_2O , NH_3 , Cl^- , O^{2-} , piridina).
- Bidentados, si forman dos enlaces M-L (acetilacetato, etilendiamina, oxalato).
- Polidentados, si forman tres o más enlaces M-L (etilendiaminotetraacetato, AEDT).

Los ligandos bidentados y polidentados se unen al centro metálico formando un anillo por lo que se les denomina “quelatos” ya que se unen al metal como una pinza (del griego *Kele* que significa pinza) lo que les aporta una estabilidad adicional.

Número de coordinación, es el número de átomos dadores unidos al centro metálico. Los más comunes son cuatro y seis. El conjunto de ligandos unidos por enlace covalente dativo al centro metálico forman lo que se denomina su esfera de coordinación.

Formulación: el metal y los ligandos que forman la esfera de coordinación se escriben dentro de corchetes.

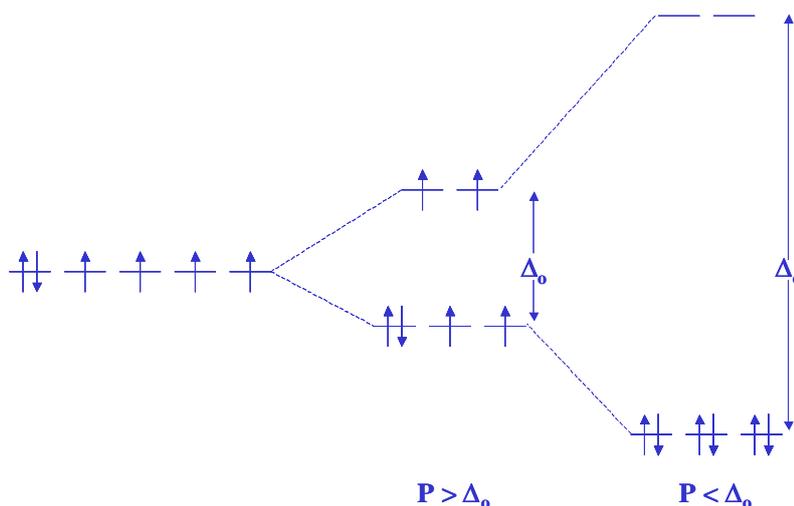
La mayoría de los compuestos de coordinación están formados por los denominados metales de transición. La característica más importante es que los elementos o sus iones más comunes tienen incompleta la subcapa *d*. Esta característica les confiere propiedades especiales como son:

Presentar diversos estados de oxidación, que dan lugar a compuestos generalmente coloreados.

Capacidad para formar compuestos paramagnéticos (presencia de electrones desapareados).

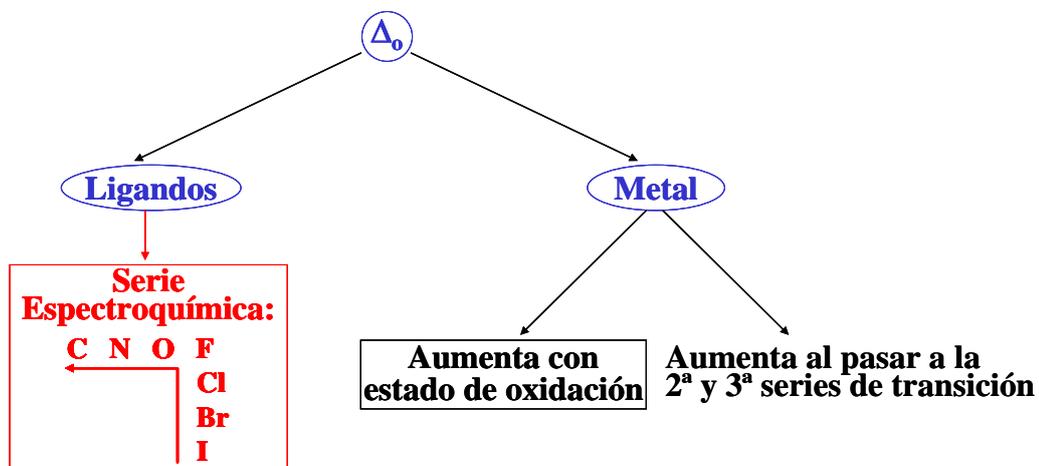
Marcada tendencia a formar compuestos de coordinación.

Según la Teoría del Campo Cristalino, los orbitales d de un metal de transición no están degenerados en presencia del campo octaédrico de los ligandos en un complejo hexacoordinado, sino que se desdoblan en dos grupos de orbitales, los orbitales t_{2g} (d_{xz} , d_{yz} y d_{xy}) de más baja energía y los orbitales e_g ($d_{x^2-y^2}$ y d_z^2) de mayor energía. La diferencia en energía entre los dos grupos de orbitales se denomina Δ_o y los electrones se distribuyen entre los orbitales de igual energía siguiendo la regla de Hund. Sin embargo, para iones metálicos con configuraciones electrónicas d^4 , d^5 , d^6 y d^7 existen dos posibilidades de distribuir los electrones, como se muestra en la siguiente figura para un ión d^6 :



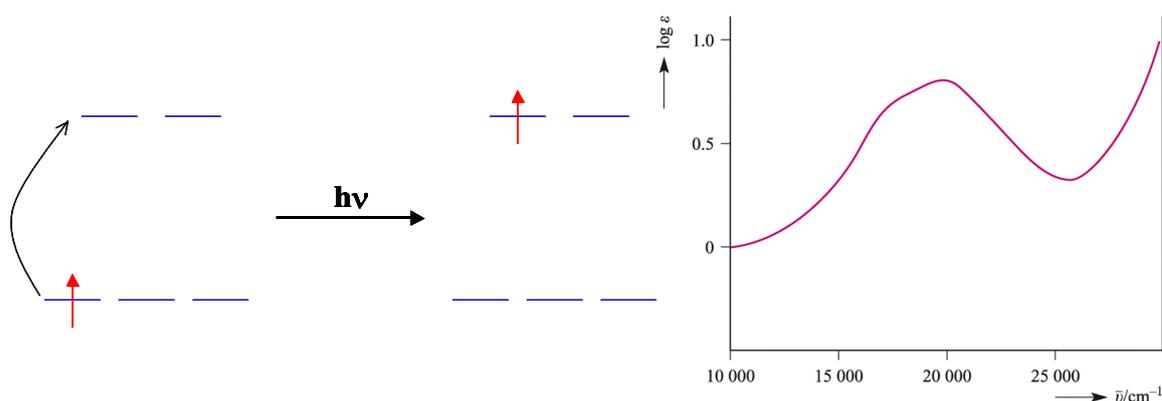
Cuando Δ_o es mayor que la energía de apareamiento P (aumento de la energía del sistema debido al apareamiento de dos electrones en el mismo orbital), el sistema es más estable si dos electrones se aparean en un orbital t_{2g} que si uno de ellos se coloca en un orbital e_g de mayor energía, dando lugar a un complejo de bajo espín. Por el contrario, si $P > \Delta_o$, se forma un complejo de alto espín en que los electrones se colocan en orbitales e_g antes que aparearse en los orbitales t_{2g} . Como puede verse, los complejos de alto y bajo espín difieren en el número de electrones desapareados.

Los factores que contribuyen a la mayor o menor magnitud de Δ_o dependen tanto del metal como de los ligandos y están resumidos en la siguiente figura:



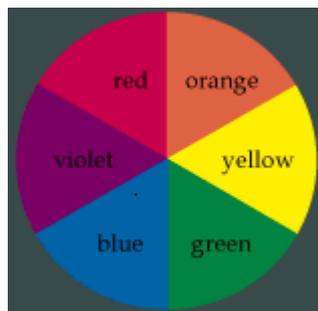
Para complejos del mismo metal en el mismo estado de oxidación, la magnitud de Δ_o depende sólo de la posición de los ligandos en la **serie espectroquímica**, que aparece en la figura de forma simplificada pero muy fácil de recordar, según la posición del átomo dador del ligando en la tabla periódica.

Cuando la luz blanca incide sobre un compuesto de coordinación, y una de sus longitudes de onda tiene la energía precisa para excitar un electrón de un orbital t_{2g} a uno e_g , el complejo puede absorber esa radiación como se muestra en la figura para el caso más sencillo de un ión d^1 :



Si hacemos un barrido de longitudes de onda, el compuesto sólo absorberá aquellas que produzcan transiciones electrónicas, dando lugar a un espectro electrónico de absorción como el mostrado en la figura derecha anterior. Además el complejo será coloreado pues una de las longitudes de onda de la luz blanca será absorbida por el complejo, observándose su color complementario (ver práctica 4):

<u>λ absorbida (nm)</u>	<u>Color observado</u>
400	amarillo verdoso
430	amarillo
500	rojo
570	violeta
580	azul violeta
630	azul
680	verde



Puesto que la longitud de onda absorbida ($E = h \nu = h c/\lambda$) depende de Δ_o (se excita un electrón de un orbital t_{2g} a uno e_g), los factores vistos anteriormente sobre la magnitud de Δ_o son determinantes para justificar el color de los complejos.

Reacciones de formación de complejos.

Una reacción de formación de complejo entre un metal M y un ligando L puede representarse por:



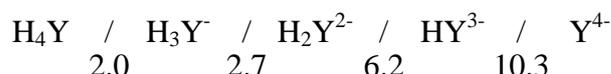
La magnitud de la constante de equilibrio, denominada constante de formación, nos da una medida cuantitativa de la estabilidad del complejo. Es decir, cuanto mayor es el valor de la constante de formación de un complejo, más favorecida está su formación a partir de sus componentes y como consecuencia mayor es su estabilidad. Los valores de las constantes de formación sirven, por tanto, para comparar la estabilidad relativa de dos complejos si ambos presentan similar estequiometría.

Este equilibrio puede verse afectado por la presencia de otros cationes metálicos y/o de otros ligandos, originando reacciones de competencia que serán más o menos importantes en función de la diferencia entre las distintas constantes de equilibrio. Así mismo, se ha de tener en cuenta que el pH del medio también influye en el equilibrio de formación de un complejo, ya que tanto el catión metálico como los ligandos pueden sufrir reacciones parásitas con los protones o los grupos hidroxilo del medio. Este tipo de reacciones hace que disminuya las concentraciones de M y L libres en disolución, y por tanto, inducen la disociación del complejo ML.

Valoraciones de formación de complejos

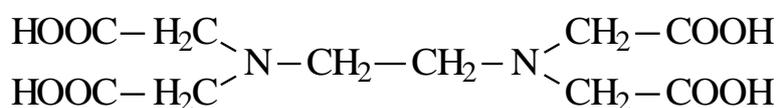
Entre las múltiples aplicaciones que tiene la formación de complejos se puede destacar la cuantificación de cationes metálicos en disolución por valoración con disoluciones patrón de un agente complejante. Tales valoraciones son probablemente uno de los mejores métodos generales para la determinación de diversos iones metálicos en disolución con alta exactitud.

Uno de los reactivos más utilizados como valorante complexométrico es el ácido etilendiaminetetraacético (AEDT), el cual es un ácido tetraprótico que se representa de forma abreviada como H_4Y . En inglés, generalmente se denota como **EDTA** (ethylenediaminetetraacetic acid). Los valores de sus pK_a sucesivos son:

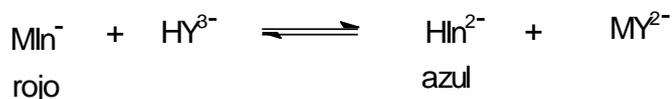


Tanto el ácido libre H_4Y como la sal disódica $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ (Na_2 -AEDT·2 H_2O) pueden ser utilizados como patrones primarios para la preparación de las disoluciones valorantes. Para ello, el ácido libre H_4Y se seca varias horas a 130-145 °C y se disuelve posteriormente añadiendo la mínima cantidad de hidróxido sódico necesaria. La sal disódica tras ser secada a 80 °C, se disuelve sin dificultad.

El AEDT es un ligando hexadentado. Posee seis pares de electrones no compartidos disponibles para formar enlaces covalentes coordinados simultáneamente con el mismo átomo metálico central, cuatro en los oxígenos de los grupos carboxílicos y otro en cada uno de los dos nitrógenos.



ausencia del ion metálico. Hasta el punto de equivalencia, el indicador forma complejo con el ion metálico, de forma que la disolución es roja. En el punto de equivalencia, la disolución se vuelve azul como consecuencia de la reacción:



Determinación de la dureza del agua

Las valoraciones con AEDT se utilizan rutinariamente para determinar la dureza del agua. En hidrología, el término dureza se refiere a la concentración total de iones alcalinotérreos en el agua. Dado que las concentraciones de Ca^{2+} y Mg^{2+} suelen ser mucho mayores que las de otros alcalinotérreos, la dureza puede igualarse a $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]$, y normalmente se expresa como el número equivalente de miligramos de CaCO_3 por litro. Así, si en un agua $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] = 1\text{mM}$, su dureza será de 1 mmol de CaCO_3 por litro y puesto que el peso molecular del CaCO_3 es 100, el agua tendrá 100 mg de CaCO_3 por litro. El agua cuya dureza es menor de 60 mg/L de CaCO_3 se considera blanda.

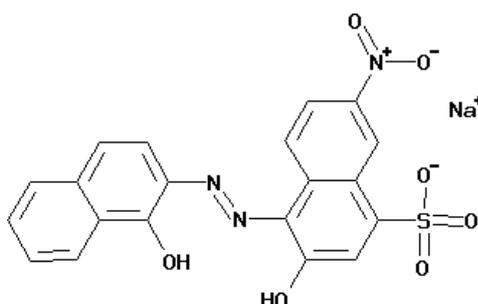
La determinación de la dureza es una prueba analítica útil que proporciona una medida de la calidad del agua para uso doméstico, agrícola o industrial. La prueba es de particular importancia en la industria porque el calentamiento del agua dura precipita el carbonato de calcio que luego obtura calderas y tuberías.

La dureza del agua se determina comúnmente valorando la muestra de agua con AEDT. En medio alcalino, este compuesto forma complejos estables tanto con Ca^{2+} como con Mg^{2+} , siendo las constantes de formación respectivas:

$$\log K (\text{CaY}^{2-}) = 11.0$$

$$\log K (\text{MgY}^{2-}) = 8.7$$

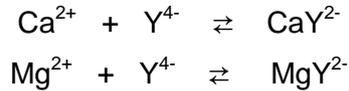
Para la determinación de la **dureza total** del agua (Ca^{2+} y Mg^{2+}) se realiza una valoración de la muestra con AEDT después de ajustar el pH a 10 con un tampón. Teniendo en cuenta los valores de las constantes de formación, el magnesio forma un complejo con AEDT menos estable que el calcio, y por tanto, no se valora hasta que el calcio ha sido valorado. Por este motivo, un indicador para el ion magnesio, puede servir como indicador en la determinación de la dureza total del agua. Como indicador se utiliza el negro de eriocromo T (NET).



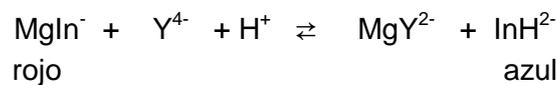
Estructura química del indicador Negro de Eriocromo T

Al añadirle a la muestra de agua, a pH 10, unas gotas de indicador (NET) se forma un complejo entre el Mg^{2+} y el indicador ($MgIn^-$) de color rojo que es menos estable que el MgY^{2-} . Al ir añadiendo valorante (AEDT), primero se compleja el Ca^{2+} , después el Mg^{2+} libre, y finalmente se produce el desplazamiento del Mg^{2+} que estaba formando complejo con el indicador ($MgIn^-$), produciéndose un cambio de color a azul.

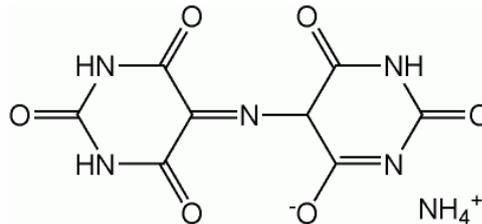
Reacciones de valoración:



En el punto de equivalencia:



Para la determinación de la **dureza cálcica o magnésica** individualmente, se opera de forma separada con dos alícuotas de muestra. En una se determina la dureza total según el procedimiento previamente descrito, y en la otra se determina únicamente el contenido de calcio. Para ello se valora la muestra de agua con AEDT a un pH superior a 12. De esta manera el Mg^{2+} no interfiere al encontrarse precipitado como $Mg(OH)_2$. El indicador utilizado en este caso es la murexida.



Estructura química del indicador murexida

Este indicador forma con el Ca^{2+} un complejo rosado menos estable que el complejo CaY^{2-} , por lo que al añadir AEDT, en primer lugar se compleja el Ca^{2+} libre y después lo hace el que se encontraba formando el complejo Ca-murexida, cambiando el color de la disolución a violeta azulado (éste es el color del indicador libre en medio alcalino).

MATERIAL Y REACTIVOS

Material

Cinco tubos de ensayo
Un tubo graduado de 10 mL
Una gradilla
Dos vasos de precipitados de 50 mL

2 Matraces aforados de 50 mL
2 Erlenmeyers 250 mL
Una bureta de 25 mL
2 Pipetas graduadas de 10 mL

Reactivos

Fe(NO ₃) ₃ 4.0 · 10 ⁻³ M	HCl 2.0 M
NaF 2.0 · 10 ⁻² M	NH ₄ Cl sólido
Na ₂ H ₂ Y · 2H ₂ O 4.0 · 10 ⁻³ M	Na ₂ H ₂ Y · 2H ₂ O (sólido)
NaCl 1.6 · 10 ⁻² M	NaOH 4M
NaAc 4.0 · 10 ⁻³ M	Murexida (sólido)
KSCN 0.5 M	NaCl (sólido)
AgNO ₃ 0.01 M	
NH ₃ 2.0 M	

Disolución tampón de pH=10 preparada disolviendo 67.5 g de cloruro amónico en 570 mL de amoniaco concentrado y enrasando a 1000 mL en una probeta.

Disolución de indicador NET preparada disolviendo 0.5 g del compuesto en 100 mL de etanol.

Indicador Murexida: Mezclar 0.20 g de murexida con 100 g de NaCl puro bien pulverizado.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

PARTE A. Diferencia de estabilidad de complejos

Se ensayará la estabilidad de los complejos que forma el ion Fe³⁺, en concentración 4.0 · 10⁻³ M, con los siguientes ligandos:

Fluoruro	AEDT	Cloruro	Acetato
NaF 2,0 · 10 ⁻² M	Na ₂ AEDT 4,0 · 10 ⁻³ M	NaCl 1,6 · 10 ⁻² M	NaAc 4,0 · 10 ⁻³ M

Para ello se utilizará una disolución del ligando SCN⁻, el cual forma con el ion Fe³⁺ un complejo de color rojo. Comparando la intensidad de la coloración que aparece al añadir KSCN a los tubos de ensayo que contienen los complejos formados entre el ion Fe³⁺ y los ligandos fluoruro, AEDT, cloruro y acetato se puede estimar el grado de estabilidad de cada uno de ellos.

1. Poner en 4 tubos de ensayo independientes 3 mL de una disolución de Fe³⁺ 4.0 · 10⁻³ M y 3 mL del ligando correspondiente. Se agita y se toma nota del color de cada disolución.
2. A cada uno de los tubos anteriores se le añade KSCN 0.5 M, gota a gota y agitando hasta ver color rojo (máximo 5 gotas). Observar los colores que aparecen, al añadir sólo la primera gota y después de añadir las cinco, comparar su intensidad y anotarlo en la tabla de resultados.

PARTE B. Competencia de dos agentes complejantes por un ion metálico

1. En un tubo de ensayo, a 1 mL de disolución de AgNO₃ 0.01 M se añaden 10 gotas de NH₃ 2.0 M, y se agita enérgicamente. A continuación, se añaden a la misma disolución 3 gotas de HCl 2.0 M, o más si es necesario, hasta la observación de algún cambio. Por último, se añaden al menos 10 gotas de NH₃ 2.0 M.

PARTE C. Determinación experimental de la dureza de un agua mineral natural y del grifo

Determinación de la dureza total

1. Utilizar la disolución patrón de AEDT preparada pesando 0.9306 g de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, disolviendo en agua destilada y enrasando en matraz aforado de 250 mL. Previamente a realizar la pesada, la sal disódica $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PM= 372.24 g/mol) ha sido secada en estufa a 80 °C durante una hora, y dejada enfriar en un desecador.
2. Enjuagar la bureta con pequeñas cantidades de la disolución de AEDT patrón. Llenar la bureta y comprobar que no hay burbujas de aire en la punta. Ajustar el volumen al cero.
3. Poner en un erlenmeyer 50.0 mL de la disolución problema de agua mineral natural (medidos con una pipeta), añadir un par de gotas de indicador NET y 2 mL de tampón $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ de pH= 10.
4. Adicionar lentamente disolución patrón de AEDT hasta que el color cambie del rojo vinoso al azul. Anotar el volumen de AEDT consumido en la valoración.

La valoración se realizará dos veces para cada agua.

Determinación de la dureza cálcica y magnésica

1. Utilizar la misma disolución patrón de AEDT de la valoración anterior.
2. Poner en un erlenmeyer 50.0 mL de la disolución problema de agua mineral natural (medidos con una pipeta), añadir unos cristales de murexida y 2 mL de disolución de NaOH 4M.
3. Adicionar lentamente disolución patrón de AEDT hasta que el color cambie de rosa a violeta azulado. Anotar el volumen de AEDT consumido en la valoración.

La valoración se realizará dos veces para cada agua.

Determinación de la dureza del agua del grifo

Repetir el procedimiento anterior con agua del grifo y comparar los resultados con los del agua mineral problema.

RESULTADOS Y CUESTIONES

PARTE A.

1. Escribir la reacción de formación de complejo para cada caso, sabiendo que la estequiometría entre el ión Fe^{3+} y cada uno de los ligandos (F^- , AEDT, Cl^- , Ac^-) es 1:5, 1:1, 1:2 y 1:1, respectivamente.

Disolución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	
Reactivo	Equilibrio de formación de complejo. Color observado
NaF	
Na_2AEDT	
NaCl	
NaAc	

2. Describir e interpretar los fenómenos producidos al añadir KSCN a cada tubo de ensayo.
3. Ordenar los complejos de mayor a menor estabilidad basándose en el color de la disolución antes y después de añadir el KSCN.
4. Clasificar los ligandos utilizados en monodentados y polidentados.
5. ¿Pueden clasificarse los complejos estudiados de mayor a menor estabilidad simplemente conociendo el valor de las constantes globales de formación?

PARTE B.

1. Escribir las reacciones que tienen lugar en el tubo de ensayo.

	Equilibrios ajustados y color de las disoluciones
AgNO_3 0.01 M	
+ NH_3 2.0 M	
+ HCl 2.0 M	
+ NH_3 2.0 M	

2. Describir y explicar a qué se deben los fenómenos observados después de:

-añadir HCl 2.0 M

-añadir NH_3 2.0 M

PARTE C.

1. Calcular la molaridad de la disolución patrón de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ utilizada para llevar a cabo la valoración. Describir la forma de preparar dicha disolución (instrumento de pesada, material volumétrico utilizado, procedimiento seguido).

2. Calcular la dureza del agua mineral natural y del agua del grifo.

Determinación de la dureza total del agua				
	1ª Valoración		2ª Valoración	
Volumen de agua problema pipeteado				
Volumen de AEDT patrón gastado				
Dureza total del agua (mg/L de CaCO ₃)				
Determinación de la dureza cálcica				
	1ª Valoración		2ª Valoración	
Volumen de agua problema pipeteado				
Volumen de AEDT patrón gastado				
Dureza cálcica del agua				
Determinación de la dureza magnésica				
	1ª Valoración		2ª Valoración	
Volumen de agua problema pipeteado				
Volumen de AEDT patrón gastado				
Dureza cálcica del agua				

3. Teniendo en cuenta el resultado obtenido, ¿cómo se consideraría las aguas respecto a su dureza?.

4. Describir algún procedimiento que permita reducir el contenido en iones Ca²⁺ y Mg²⁺ (“ablandar”) de un agua natural.

Datos. Las constantes globales de formación de los complejos son:

Complejo	log β₁	log β₂	log β₃	log β₄	log β₅	log β₆
Ag ⁺ -NH ₃	3,32	7,24				
Fe ³⁺ -SCN ⁻	2,2	3,6	5,0	6,3	6,2	6,1
Fe ³⁺ -F ⁻	5,5	9,7	12,7	14,9	15,4	
Fe ³⁺ -AEDT ⁻	25,1					
Fe ³⁺ -Cl ⁻	1,5	2,1	0,7	-1,2		
Fe ³⁺ -Ac ⁻	3,2					

BIBLIOGRAFÍA

- Silva, M.; Barbosa, J. *Equilibrios iónicos y sus aplicaciones analíticas*. 1ª ed. Capítulos 5 y 6. Ed. Síntesis, 2002.
- Burriel, F.; Lucena, F.; Arribas, S.; Hernández, J. *Química Analítica Cualitativa*. 16ª ed. Capítulo 3. Ed. Paraninfo, 1998.
- Tudela, D. “Actividades para el Aprendizaje Activo de conceptos de Enlace Químico y Estructura”. En: Pinto Cañón, G. (ed). *Aprendizaje Activo de la Física y la Química*. Capítulo 6. Ed. Equipo Sirius, 2007.