

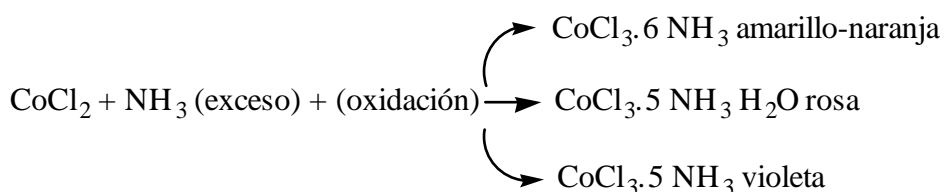
EQUILIBRIOS DE FORMACION DE COMPLEJOS

En los comienzos del desarrollo de la Química como Ciencia se prepararon sustancias que parecían consistir en una mezcla estequiométrica de dos o más compuestos.

- Una clase de estas sustancias son las llamadas sales dobles, tales como $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{KF}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$, $\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, etc.

Las propiedades de las disoluciones de las sales dobles son las mismas que tendría la mezcla de las disoluciones de las sales constituyentes. Cada una conserva su propia identidad.

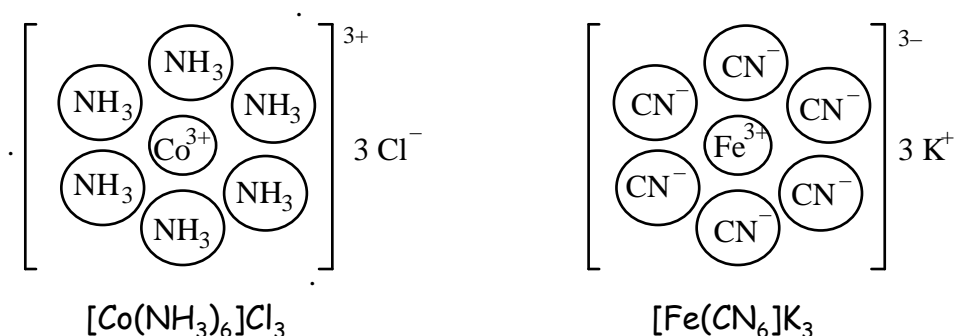
- Otra clase de sustancias incluía a compuestos moleculares en los cuales una sal metálica estaba combinada con una o más moléculas neutras. Así, si una disolución acuosa de CoCl_2 se trata con exceso de amoníaco y después se somete a oxidación, se forman disoluciones de las que pueden separarse una serie de compuestos:



De forma análoga se prepararon muchos otros compuestos del mismo tipo, estudiándose sus transformaciones, la existencia de isómeros, sus conductividades, etc.

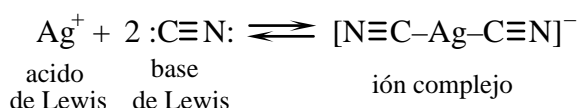
Hacia finales del siglo XIX, el químico suizo Alfred Werner dió una explicación satisfactoria para las propiedades y la estructura de estos compuestos, denominados **complejos o compuestos de coordinación**.

Básicamente un complejo está constituido por un *ión central*, **M**, al cual se unen una serie de moléculas neutras o iones negativos, **L**, llamados *ligandos*, constituyendo la *esfera de coordinación*. Las cargas residuales, positivas o negativas se neutralizan con especies de carga opuesta:



La unión entre el ión central y los ligandos se hace mediante un enlace covalente coordinado; de ahí que para que se formen compuestos de este tipo los ligandos deban disponer de pares electrónicos no enlazantes, y el ión central de orbitales vacantes donde puedan entrar los pares electrónicos de los ligandos.

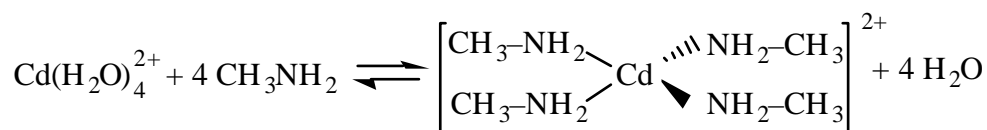
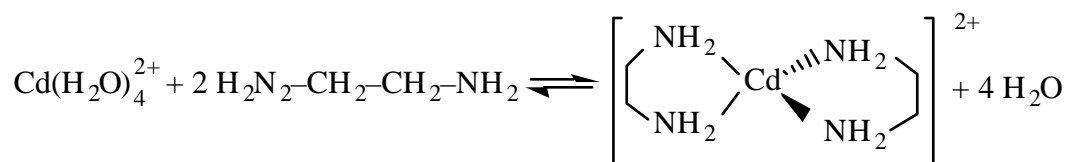
Los iones metálicos se comportan como ácidos de Lewis, y los ligandos como bases de Lewis, por lo que la formación de un compuesto de coordinación puede considerarse como una reacción ácido-base.



El número máximo de ligandos que pueden unirse al ión central se denomina **número de coordinación**. Cuando un ligando ocupa una sola posición de coordinación recibe el nombre de **monodentado**; por ejemplo, el amoníaco y el cianuro en los casos anteriores. Si el ligando posee más de un átomo donante de electrones y se une al ión central ocupando más de una posición de coordinación se denomina **ligando polidentado**. Un ligando polidentado puede estar unido al ión central de modo que se forme un anillo y entonces el complejo recibe el nombre de **quelato**^{*}.

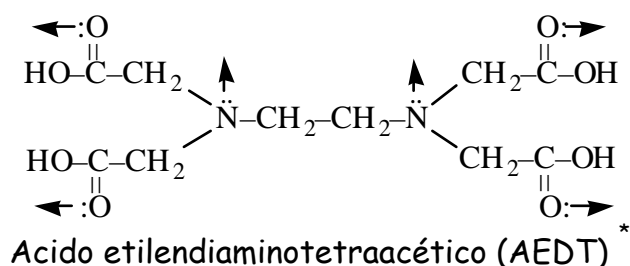
En una gran mayoría de los casos, el complejo que incluye un anillo es más estable que un complejo similar sin él. Este hecho fue puesto de manifiesto por Schwarzenbach y denominado por él **efecto quelato**. Por ejemplo, el complejo de Cd^{2+} con etilen-diamina es más estable que el formado por el mismo ión y cuatro moléculas de metil-amina. La formación de estos complejos puede considerarse como una reacción en la que moléculas del disolvente son reemplazadas por los ligandos:

^{*} La palabra "*quelato*" proviene del griego, "*chele*", garra, y la quelación puede asemejarse al cierre de una pinza sobre el ión metálico.



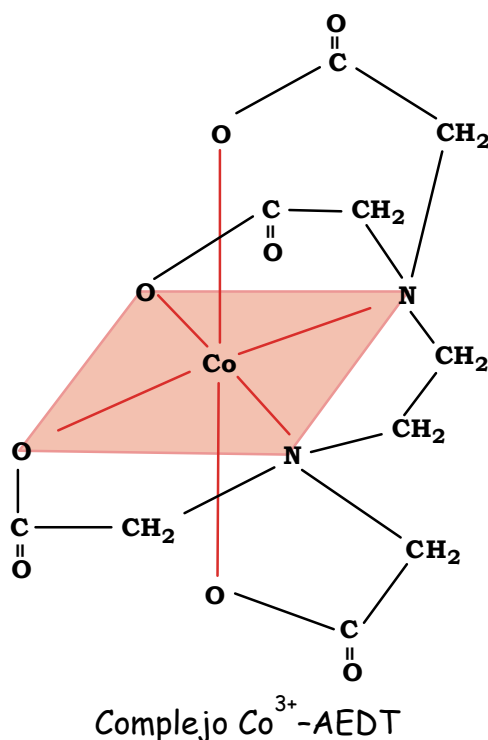
Desde el punto de vista termodinámico la espontaneidad de una reacción química es tanto mayor cuanto más negativo sea ΔH (entalpía) y más positivo sea ΔS (entropía). Para los dos procesos anteriores la variación de entalpía es aproximadamente la misma (se forman cuatro enlaces Cd-N). Sin embargo, en la primera reacción se incrementa el grado de desorden (ΔS) en mayor medida que en la segunda, ya que aquella implica la unión de *tres* especies químicas ($\text{Cd}^{2+} + 2$ etilendiamina) para dar cinco, y con cinco especies se tienen más grados de libertad (y más desorden) que con tres. Así, el incremento de estabilidad de los complejos con ligandos polidentados proviene fundamentalmente de un "*efecto entrópico*". Por otra parte, y de acuerdo con la Teoría de la Tensiones de Baeyer^{**} los anillos más estables son los que contienen cinco o seis átomos.

Los quelatos más importantes en Química Analítica son los formados por los aniones de los ácidos aminopolicarboxílicos (AEDT y similares), que contienen seis átomos donantes



^{**} En un gran número de sustancias orgánicas saturadas los enlaces intramoleculares se efectúan a través de orbitales híbridos sp^3 , con ángulos de enlace de $109^\circ 28'$. Según la Teoría de las Tensiones de Baeyer el ángulo de enlace puede sufrir una alteración de su valor normal, pero cuando esto sucede, aparece una tensión en la molécula, que será tanto más grande cuanto mayor sea la desviación del ángulo normal. Entonces, los anillos de cinco y seis miembros serían los que se formarían con más facilidad y los más estables, ya que suponen la menor tensión (o distorsión) con respecto al ángulo normal de enlace.

* La fórmula del AEDT se suele abreviar como H_4Y .



Por otra parte, algunos complejos pueden contener más de un átomo central, recibiendo la denominación de *complejos polinucleares*.

ESTABILIDAD DE ESPECIES COMPLEJAS

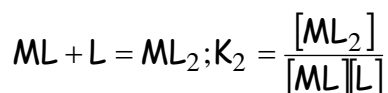
Cuando se estudian los compuestos de coordinación en disolución deben tenerse en cuenta dos tipos de estabilidad: la estabilidad termodinámica y la estabilidad cinética.

La **estabilidad termodinámica** de un complejo representa una medida de la cantidad de esa especie que se forma o que es transformada en otros compuestos cuando *el sistema ha alcanzado el estado de equilibrio*.

Cuando se adiciona un ligando monodentado, L , a una disolución conteniendo un ión metálico, M , considerando que solo se forman complejos mononucleares, las expresiones que describen al sistema son^{*}



^{*} Para simplificar, se omiten las cargas de las especies iónicas.

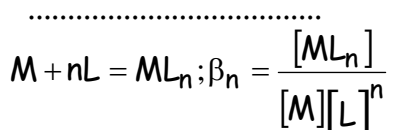
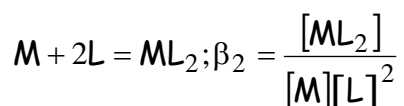
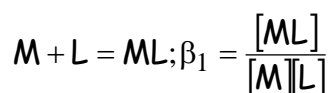


.....



donde **n** representa el número máximo de ligandos que pueden unirse al ión central (si L es mono-dentado, n es el número de coordinación) y K_1, K_2, \dots, K_n las **constantes termodinámicas sucesivas de formación****.

En lugar de las reacciones sucesivas, pueden escribirse *reacciones globales*, y entonces se tiene,



donde β representa la **constante de formación global o total**.

Los valores de las constantes sucesivas y globales están relacionados por,

$$\beta_1 = K_1$$

$$\beta_2 = K_1 K_2$$

.....

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

En la tabla 5.1. se indican los valores de las constantes de formación de algunos complejos de interés

** En realidad, se han representado constantes de concentraciones a una fuerza iónica determinada, ya que para verdaderas constantes termodinámicas es necesario utilizar actividades en lugar de concentraciones. En algunos textos se utiliza el símbolo K° para representar a las verdaderas constantes termodinámicas.

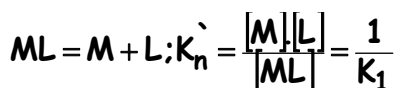
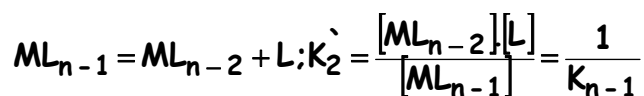
Tabla 5.1.
Constantes de formación de complejos

Complejo	log K	log K ₁	log K ₂	log K ₃	log K ₄	log K ₅	log K ₆
Ag(NH ₃) ₂ ⁺		3.4	4.0				
AgY ³⁻	7.3						
BaY ²⁻	8.6						
CaY ²⁻	11.0						
CdY ²⁻	16.1						
Co(NH ₃) ₆ ²⁺		2.1	1.5	1.0	0.7	0.1	-0.7
Co(NH ₃) ₆ ³⁺		7.3	6.7	6.1	5.6	5.0	4.6
CoY ²⁻	15.9						
CoY ⁻	36.0						
Cu(NH ₃) ₄ ²⁺		4.1	3.5	2.9	2.1		
CuY ²⁻	17.8						
FeY ²⁻	14.3						
FeY ⁻	25.1						
SrY ²⁻	7.8						

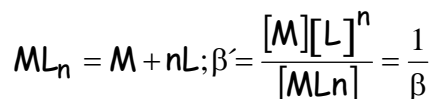
Pueden considerarse también los equilibrios de **disociación**, con las correspondientes constantes, si bien su utilización es escasa:

Disociación escalonada:

$$ML_n = ML_{n-1} + L; K_1' = \frac{[ML_{n-1}][L]}{[ML_n]} = \frac{1}{K_n}$$

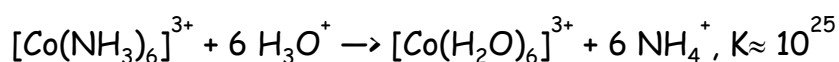


Disociación total:



La **estabilidad cinética** se refiere a la velocidad con que proceden las transformaciones que llevan al establecimiento del equilibrio. La capacidad de un complejo para participar en procesos que conduzcan a la sustitución de uno o más ligandos de su esfera de coordinación por otros, viene determinada por su *labilidad*. Los complejos para los que las reacciones de este tipo sean rápidas se denominan *lábil*, mientras que aquellos para los que estas transformaciones se produzcan muy lentamente, o no se produzcan, reciben el nombre de *inertes*.

Es importante poner de manifiesto que los términos *inerte* y *lábil* no deben confundirse con los términos *estable* e *inestable*, pues un complejo puede ser lábil o inerte independientemente de su estabilidad termodinámica. Así, por ejemplo, el ión complejo $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ en medio ácido es muy inestable,



y, sin embargo, puede mantenerse inalterado durante varios días, debido a su inercia química o falta de labilidad.

Por otra parte, la estabilidad termodinámica del complejo $[Ni(CN)_4]^{2-}$ es muy elevada, mientras que la velocidad de intercambio de iones CN^- con otros iones CN^- marcados isotópicamente es tan grande que resulta difícil su medida con las técnicas comunes.

REACCIONES DE DESPLAZAMIENTO

Estos procesos se refieren a la transformación de unos complejos en otros. Pueden considerarse dos casos:

a) Competencia entre dos iones metálicos y un mismo agente complejante

Cuando al complejo ZnY^{2-} se le añade Fe(III) se produce un desplazamiento del ión Zn^{2+} por el ión Fe^{3+} como consecuencia de la mayor estabilidad del complejo FeY^- respecto al ZnY^{2-} . La constante de la reacción de desplazamiento puede evaluarse a partir de las constantes de formación de cada uno de los complejos aislados:

$$\text{ZnY}^{2-} + \text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{FeY}^- + \text{Zn}^{2+}$$

$$K = \frac{[\text{FeY}^-][\text{Zn}^{2+}][\text{Y}^{4-}]}{[\text{ZnY}^{2-}][\text{Fe}^{3+}][\text{Y}^{4-}]} = \frac{K_{\text{FeY}^-}}{K_{\text{ZnY}^{2-}}} = \frac{10^{25.1}}{10^{16.5}} = 10^{8.6}$$

El valor de K indica que la reacción está desplazada hacia la derecha. Operando de forma análoga se deduce que la correspondiente reacción con Ca^{2+} no se produce en extensión significativa.

$$\text{ZnY}^{2-} + \text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{CaY}^{2-} + \text{Zn}^{2+}$$

$$K = \frac{K_{\text{CaY}^{2-}}}{K_{\text{ZnY}^{2-}}} = \frac{10^{11.0}}{10^{16.5}} = 10^{-5.5}$$

b) Competencia entre dos agentes complejantes y un mismo ión metálico

Sea, por ejemplo, el ión Ag^+ , que forma complejos con NH_3 y con CN^- . Si a una disolución del complejo $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ se le añade una disolución de CN^- , tiene lugar la reacción de desplazamiento cuya constante se puede evaluar así:

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + 2 \text{NH}_3$$

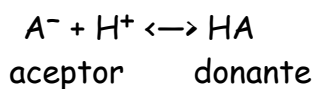
$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-][\text{NH}_3]^2[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{CN}^-]^2[\text{Ag}^+]} = \frac{K_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-}}{K_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+}} = \frac{10^{21.1}}{10^{7.2}} = 10^{13.9}$$

Cuanto mayor sea la diferencia entre las constantes de formación de los complejos, más completa será la reacción de desplazamiento.

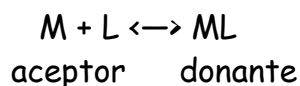
DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO log C-pL

Los equilibrios de formación de complejos son semejantes a los ácido-base, ya que ambos pueden considerarse como casos particulares de un sistema donante-aceptor:

Acido-base:

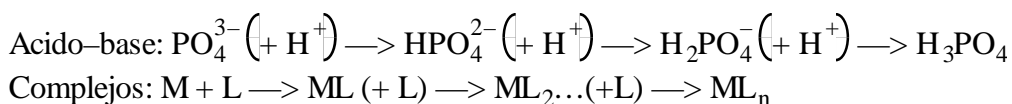


Complejos:



Posiblemente la única diferencia entre ambos sistemas es que el disolvente agua interviene en los primeros debido a sus propiedades ácido-base, pero no siempre interviene en los segundos.

Por otra parte, la formación de complejos de número de coordinación elevado puede compararse a la formación de un ácido poliprótico a partir de la base:



Teniendo en cuenta lo anterior, todo el tratamiento matemático que se efectuó para calcular las ecuaciones correspondientes en los diagramas log C-pH es válido para los diagramas log C-pL. Únicamente hay que considerar que la partícula intercambiada es ahora el ligando L y que en ácido-base se han utilizado constantes de disociación, y en complejos se usan normalmente de formación.

En la Figura 5.1. se representa el diagrama log C-pL para el complejo ML_2 de constantes $K_1=10^8$ y $K_2=10^4$, en concentración 10^{-2} M.

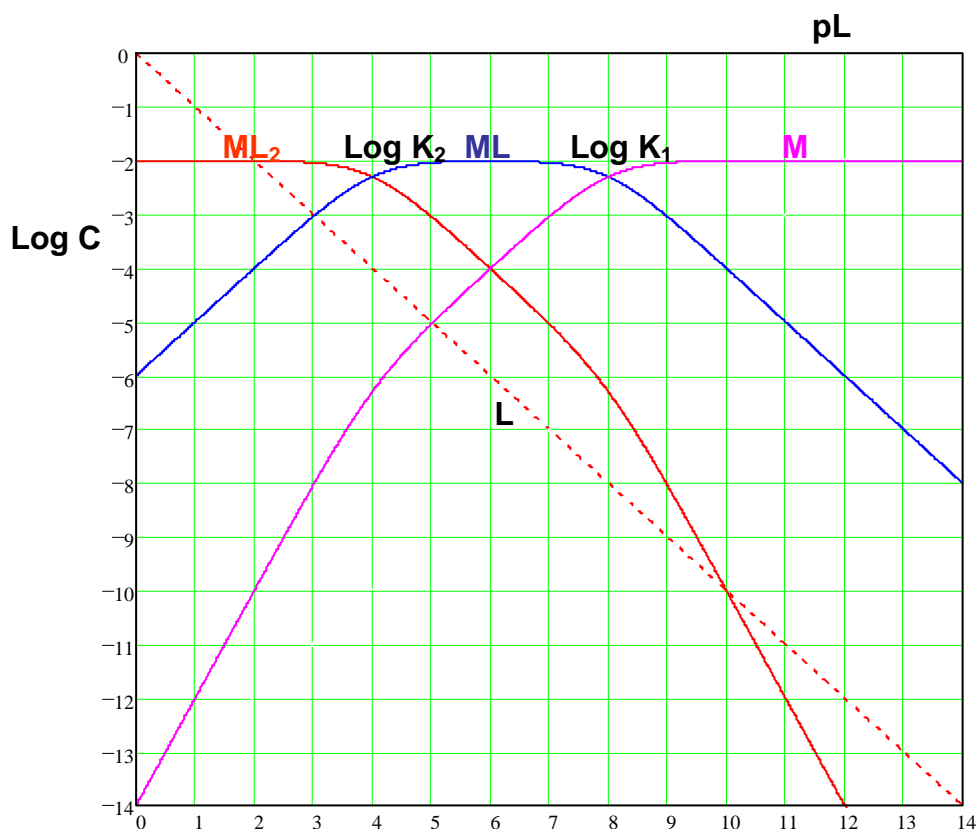


Figura 5.1. Diagrama $\log C$ - pL para el complejo ML_2 10^{-2} M.

Para la construcción del diagrama hay que tener en cuenta lo siguiente:

- Los puntos del sistema vienen dados por $\log K_1$ y $\log K_2$.
- A valores de pL inferiores a $\log K_2$ predomina la especie ML_2 ; la pendiente de ML es +1 y la pendiente de M es +2.
- Cuando pL esté comprendido entre los puntos del sistema predomina la especie ML , mientras que ML_2 tiene pendiente -1 y M pendiente +1.
- Cuando pL es mayor que $\log K_1$ predomina M , siendo las pendientes de ML_2 y ML , -2 y -1 respectivamente.
- Se incluye también la recta $\log L = -pL$ (análoga a la de los H^+ en los diagramas ácido-base).

Para la gran mayoría de los complejos se cumple que $K_1 > K_2 > K_3 > \dots > K_n$. Sin embargo, en algunos casos excepcionales no se observa esta tendencia sistemática, pudiendo ocurrir que dos constantes sucesivas tengan el mismo

valor e incluso que K_1 sea menor que K_2 . En estos casos, los diagramas se construyen de la siguiente manera:

$$K_1 = K_2$$

- Existe un *único punto del sistema* (Figura 5.2.) para $pL = \log K_1 = \log K_2$, en cuyo punto coexisten las tres especies, ML_2 , ML_1 y M en idéntica concentración.
- A ambos lados de ese punto predomina ML_2 y M
- Las especies no predominantes en esas zonas tienen las pendientes que le corresponden, es decir, un valor igual a la diferencia de ligandos entre la especie predominante y la especie de que se trate.
- En el punto del sistema, las líneas se cortan 0.47 unidades por debajo de $-\log C_i$ ($\log C_i - \log 3$)

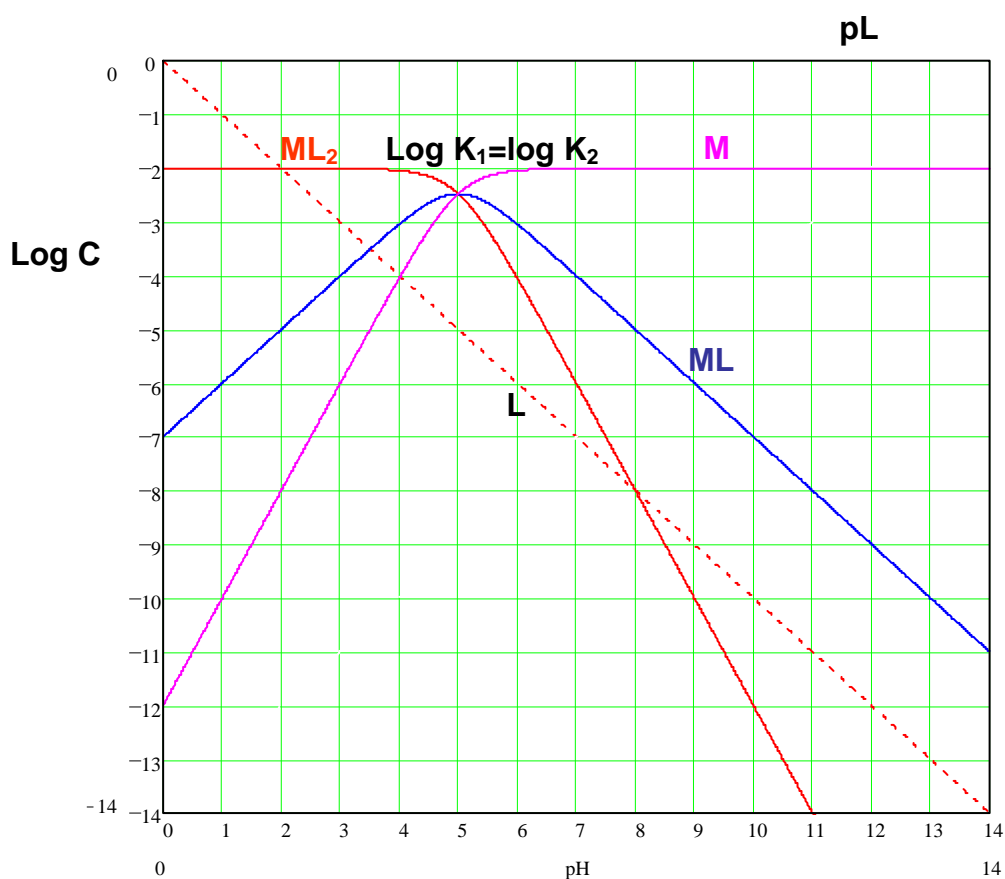


Figura 5.2. Diagrama $\log C$ - pL para el complejo ML_2 10^{-2} cuando $\log K_1 = \log K_2 = 5$.

$$K_1 \ll K_2$$

- También aquí existe un único punto del sistema para $pL = \frac{\log K_1 + \log K_2}{2}$ (Figura 5.3.)

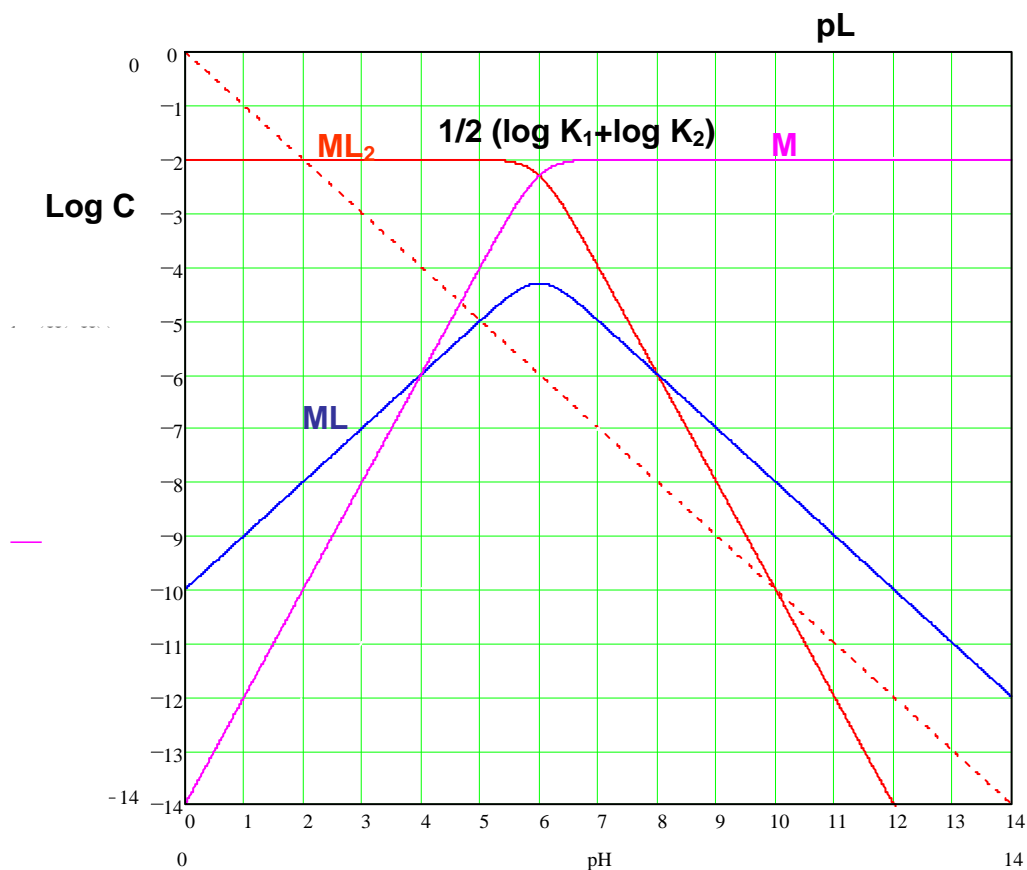


Figura 5.3. Diagrama log C-pL para el complejo ML_2 10^{-1} M cuando $\log K_1=4$ y $\log K_2=8$.

- Las pendientes de cada especie están determinadas por la diferencia de ligandos con la especie predominante.
- Los puntos en que pL coincide con los valores de $\log K_1$ y $\log K_2$ determinan los puntos de corte de las rectas de $\log [ML]$ con los de $\log [M]$ y $\log [ML_2]$ respectivamente.

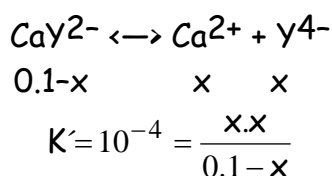
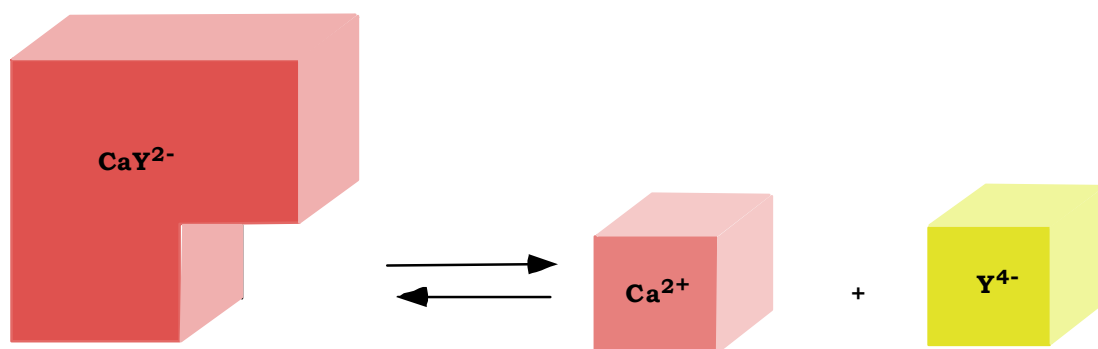
CALCULO DE CONCENTRACIONES EN EL EQUILIBRIO

La finalidad pretendida no es tratar exhaustivamente todos los casos que puedan presentarse, sino indicar la forma de resolver los problemas prácticos. Por ello, se presentan a continuación unos ejemplos concretos.

El caso más sencillo es cuando se pone en disolución una determinada concentración de un complejo de estequiometría 1:1 y sin que tengan lugar reacciones secundarias o parásitas por parte del metal ni del ligando

Ejemplo 5.1. *Calcular las concentraciones de todas las especies presentes en el equilibrio para una disolución 0.1 M del complejo CaY^{2-} a $\text{pH} > 11$ (se pone la condición de $\text{pH} > 11$ para evitar tener en cuenta las reacciones de protonación del AEDT). $\log K_{\text{CaY}^{2-}} = 11.0$.*

El problema es análogo a la disociación de un ácido débil de $K = 10^{-11.0}$



$$x = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{Y}^{4-}] = 10^{-6} \text{ M}; [\text{CaY}^{2-}] = 10^{-1} \text{ M}$$

La solución gráfica se obtiene a partir del diagrama representado en la Figura 5.4., determinando el punto en que $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{Y}^{4-}]$.

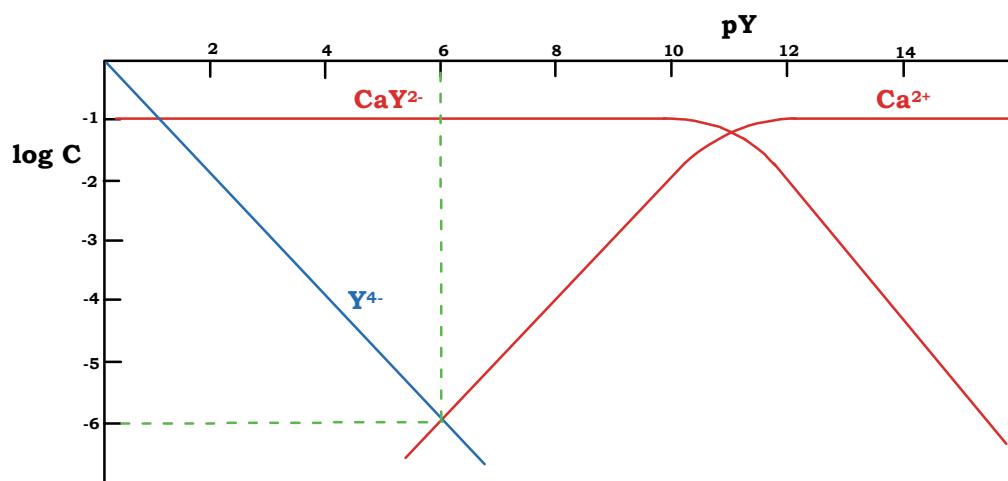
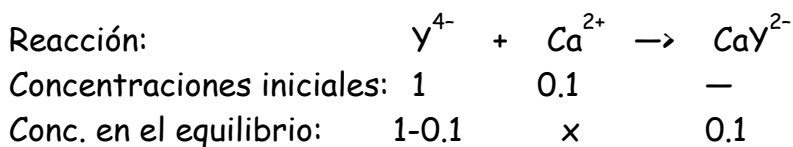


Figura 5.4. Diagrama $\log C$ - pY para el complejo CaY^{2-} 0.1 M

En muchas ocasiones se opera con exceso de ligando. En este caso, el exceso de ligando ejerce efecto del ión común en la disociación del complejo.

Ejemplo 5.2. Calcular las concentraciones de todas las especies presentes en el equilibrio en una disolución constituida por Ca^{2+} 0.1 M y AEDT 1 M a $\text{pH} > 11$.



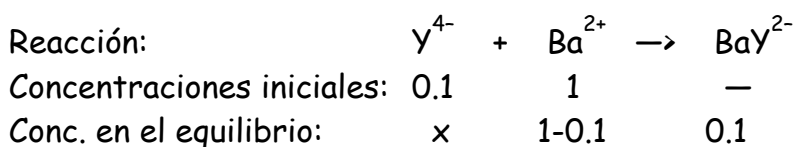
$$K = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Y}^{4-}][\text{Ca}^{2+}]} = \frac{0.1}{(1-0.1)x}$$

$$x = 1.1 \times 10^{-12} \text{ M}$$

$$[\text{Y}^{4-}] = 0.8 \text{ M}; [\text{CaY}^{2-}] = 0.1 \text{ M}; [\text{Ca}^{2+}] = 1.1 \times 10^{-12} \text{ M}$$

Si el exceso es de ión metálico, el caso es similar al anterior.

Ejemplo 5.3. Calcular las concentraciones de todas las especies presentes en el equilibrio en una disolución constituida por Ba^{2+} 1 M y AEDT 0.1 M a $\text{pH} > 12$.



$$K = \frac{[\text{BaY}^{2-}]}{[\text{Y}^{4-}][\text{Ba}^{2+}]}; 10^{7.8} = \frac{0.1}{(1-0.1)[\text{Y}^{4-}]}; [\text{Y}^{4-}] = 1.8 \times 10^{-9} \text{ M}$$

Cuando se trata de **complejos con números de coordinación superiores a la unidad**, los problemas tienen una cierta analogía con los relacionados con ácidos polipróticos. Seguidamente se muestran ejemplos de algunas situaciones que pueden presentarse:

Ejemplo 5.4. Calcular las concentraciones de todas las especies presentes en el equilibrio en una disolución de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 0.1 M. (pH entre 5 y 7 para evitar reacciones parásitas). $\log K_1=4.0$; $\log K_2=3.5$; $\log K_3=2.8$; $\log K_4=1.5$.

El problema se resuelve planteando un balance de masa al catión y otro al ligando:

Para el catión:

$$C_i=0.1=[\text{Cu}^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$$

Para el ligando:

$$4 C_i = [\text{NH}_3] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}] + 2 [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + 3 [\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + 4 [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$$

Sustituyendo una ecuación en la otra se llega a la expresión:

$$[\text{NH}_3] = 4 [\text{Cu}^{2+}] + 3 [\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}] + 2 [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}]$$

(Esta ecuación es semejante al "**balance protónico**" en los equilibrios ácido-base: *la concentración de ligando es igual a la suma de las concentraciones de las especies que han perdido ligandos a partir de la inicial multiplicadas por un coeficiente que es el número de ligandos perdidos*)

Gráficamente el problema se resuelve realizando el diagrama log C-pNH₃ y comprobando que la ecuación anterior se cumple para

$$[\text{NH}_3] = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}]$$

En el diagrama de la figura 5.5. pueden leerse directamente las concentraciones de las especies siguientes:

$$[\text{NH}_3] = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}] = 10^{-1.25} \text{ M}; [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] = 10^{-2.8} \text{ M}; [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] \sim 10^{-1} \text{ M}.$$

Las concentraciones de las especies no incluidas en el gráfico debido a su magnitud pueden calcularse algebraicamente:

$$10^{3.5} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}][\text{NH}_3]} = \frac{10^{-2.8}}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}]10^{-1.25}}; [\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}] = 10^{-5.05} \text{ M}$$

$$10^{4.0} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]} = \frac{10^{-5.05}}{[\text{Cu}^{2+}]10^{-1.25}}; [\text{Cu}^{2+}] = 10^{-7.8} \text{ M}$$

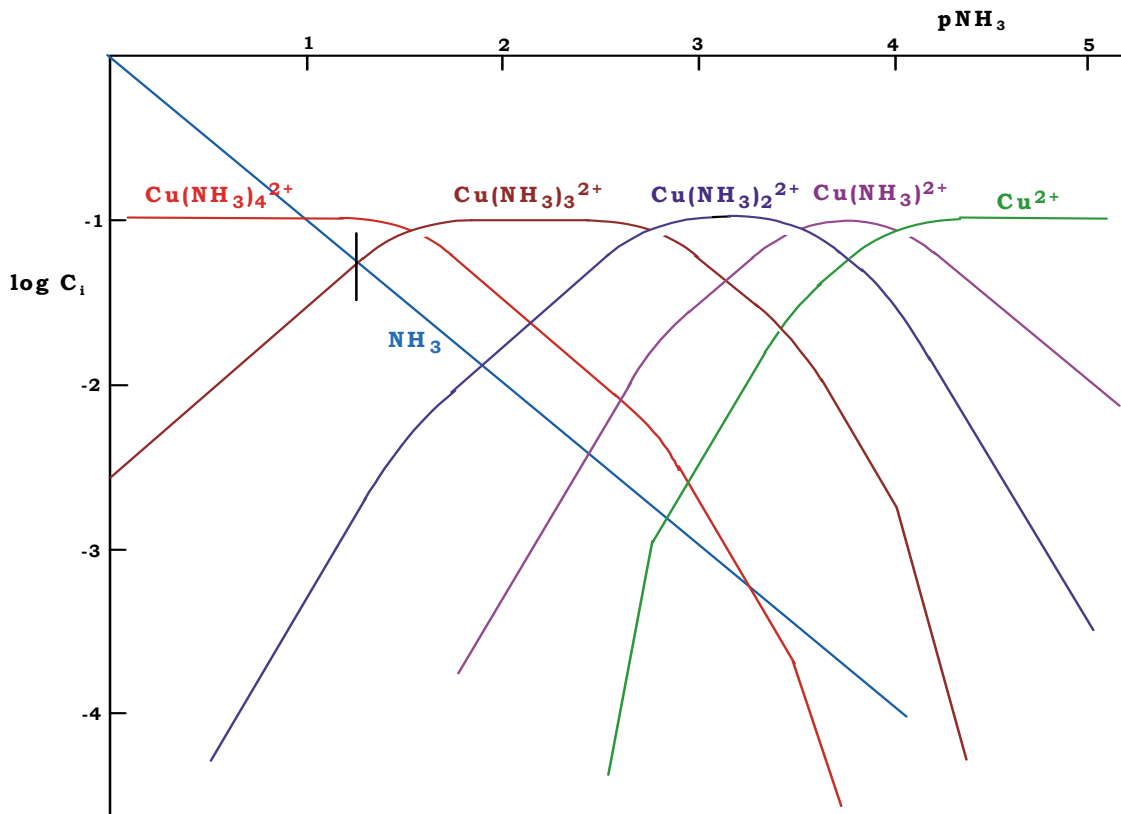
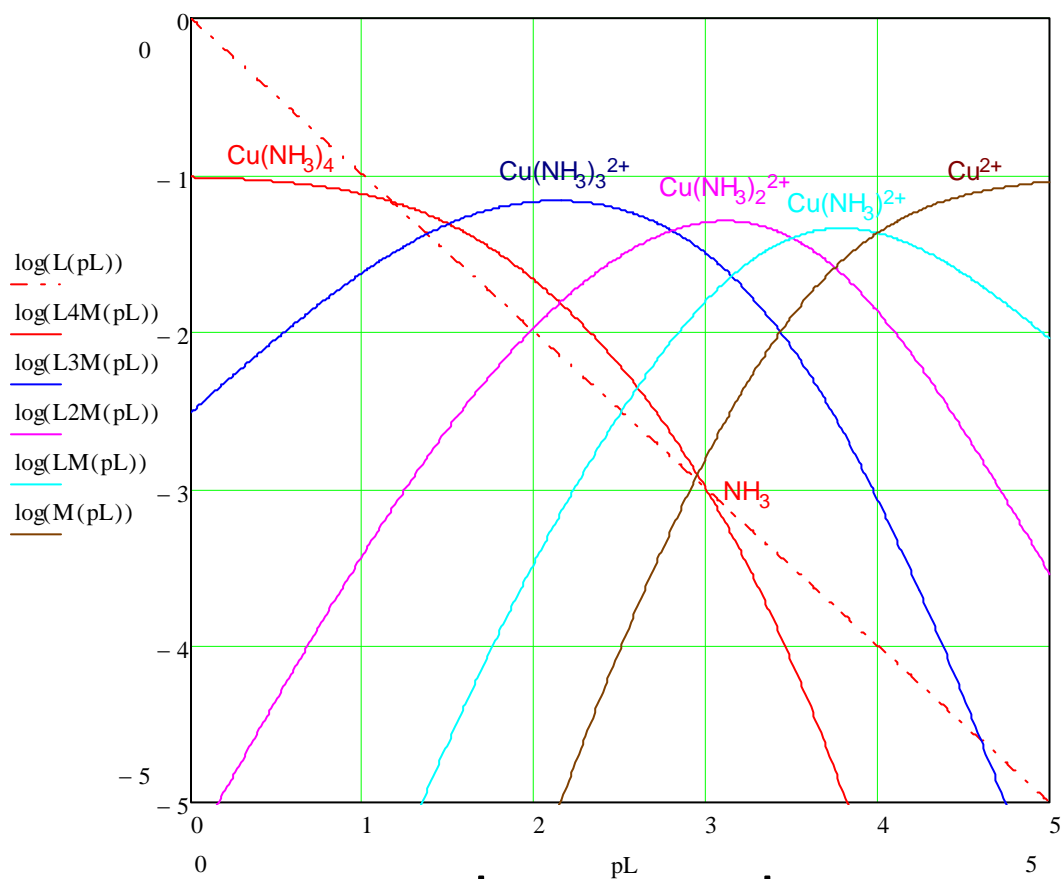


Figura 5.5. Diagrama log C-pNH₃ para Cu(NH₃)₄²⁺ 0.1 M.

Si se dispone de un programa que permita obtener el gráfico utilizando las ecuaciones sin llevar a cabo las simplificaciones mencionadas y resolver el problema algebraicamente, es posible obtener mayor precisión que la mostrada anteriormente. En la figura siguiente se muestra el gráfico y las soluciones obtenidas con el programa *Mathcad*:



$$\text{root}(L(pL) - 4 \cdot M(pL) - 3 \cdot LM(pL) - 2 \cdot L2M(pL) - L3M(pL), pL) = 1.355$$

$$LM(pL) = 1.057 \times 10^{-5}$$

$$L2M(pL) = 1.476 \times 10^{-3}$$

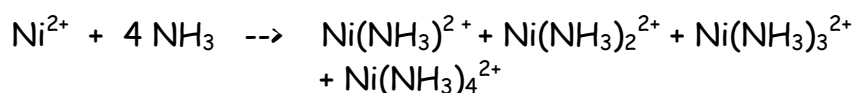
$$L3M(pL) = 0.041$$

$$L4M(pL) = 0.057$$

$$M(pL) = 2.393 \times 10^{-8}$$

Ejemplo 5.5. Calcular las concentraciones de todas las especies en el equilibrio cuando se mezclan Ni^{2+} 10^{-3} M y NH_3 0.1 M. Constantes de los complejos Ni-NH₃: $\log \beta_1=2.75$; $\log \beta_2=4.95$; $\log \beta_3=6.64$; $\log \beta_4=7.79$.

Reacción:



Conc iniciales: 10^{-3} 0.1

Conc equil.: ? 0.1-4 $\times 10^{-3}$ (~0.1) 10^{-3} (total

El balance de masa para el catión es:

$$[\text{Ni}^{2+}] + [\text{Ni}(\text{NH}_3)^{2+}] + [\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + [\text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + [\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = 10^{-3} \text{ M}$$

Las concentraciones de las diferentes especies complejas se pueden expresar en función de las correspondientes constantes de la forma siguiente:

$$\beta_1 = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]} \Rightarrow [\text{Ni}(\text{NH}_3)^{2+}] = \beta_1 [\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]$$

$$\beta_2 = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]^2} \Rightarrow [\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}] = \beta_2 [\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]^2$$

$$\beta_3 = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]^3} \Rightarrow [\text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+}] = \beta_3 [\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]^3$$

$$\beta_4 = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]^4} \Rightarrow [\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = \beta_4 [\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]^4$$

Sustituyendo en la ecuación del balance de masa, se tiene:

$$[\text{Ni}^{2+}] [1 + \beta_1(\text{NH}_3) + \beta_2(\text{NH}_3)^2 + \beta_3(\text{NH}_3)_3 + \beta_4(\text{NH}_3)_4] = 10^{-3}$$

$$[\text{Ni}^{2+}] [1 + 10^{2.75}(0.1) + 10^{4.95}(0.1)^2 + 10^{6.64}(0.1)^3 + 10^{7.79}(0.1)^4] = 10^{-3}$$

$$[\text{Ni}^{2+}] = 8.71 \times 10^{-8} \text{ M}$$

Las concentraciones de los complejos amoniacales son:

$$[\text{Ni}(\text{NH}_3)^{2+}] = \beta_1 [\text{Ni}^{2+}] [\text{NH}_3] = 10^{2.75} \times 8.71 \times 10^{-8} \times 0.1 = 4.89 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}] = 7.76 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+}] = 3.80 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = 5.37 \times 10^{-4} \text{ M}$$

La concentración de NH_3 que está formando parte de los complejos es:

$$4.89 \times 10^{-6} + 2 \times 7.76 \times 10^{-5} + 3 \times 3.80 \times 10^{-4} + 4 \times 5.37 \times 10^{-4} = 3.45 \times 10^{-3}$$

por lo que el NH_3 libre es $0.1 - 3.45 \times 10^{-3} = 0.097 \text{ M}$

Cuando se pone en disolución un **complejo de número de coordinación intermedio**, el problema se resuelve gráficamente llevando a cabo un balance de masa para el catión y para el ligando.

Ejemplo 5.6. Calcular las concentraciones en equilibrio en una disolución en la que se ha puesto CuC_2O_4 $2 \times 10^{-2} \text{ M}$. (pH entre 5 y 6 para evitar reacciones parásitas). $\log K_1 = 6.2$; $\log K_2 = 4.0$

Balance de masa para el Cu^{2+} :

$$2 \times 10^{-2} = [\text{Cu}^{2+}] + [\text{CuC}_2\text{O}_4] + [\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}]$$

Balance de masa para el $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$:

$$2 \times 10^{-2} = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{CuC}_2\text{O}_4] + 2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}]$$

Sustituyendo el balance de masa del Cu^{2+} en la otra ecuación, queda:

$$[\text{Cu}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}]$$

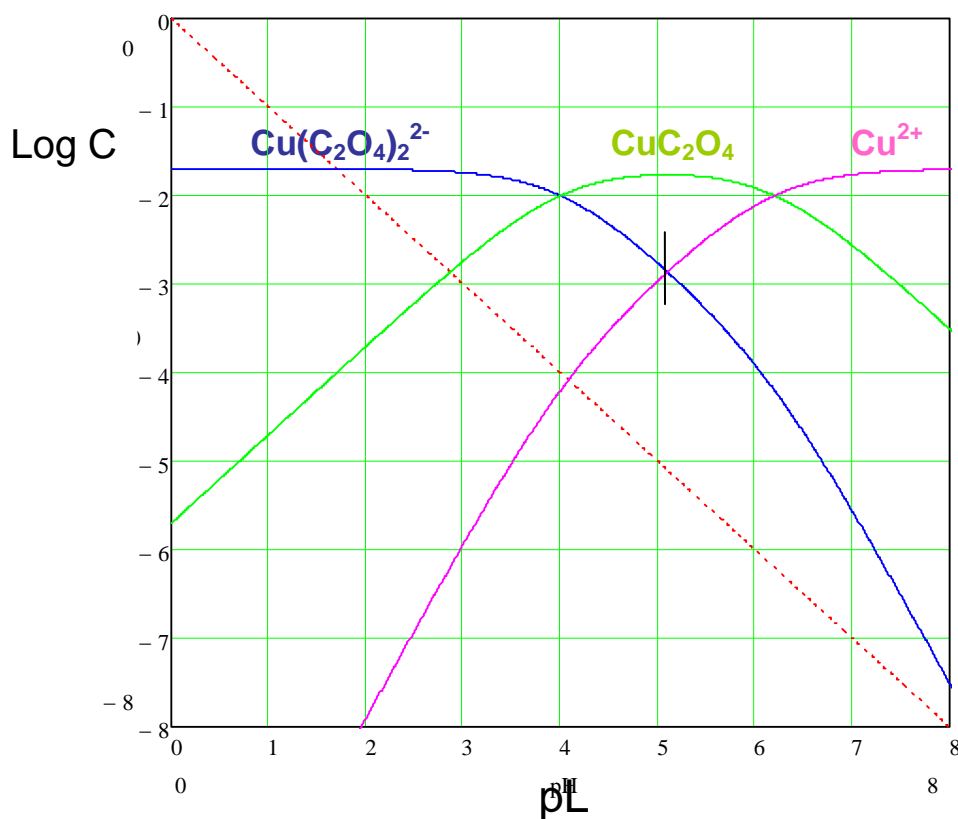


Figura 5.6. Diagrama $\log C$ - $\text{pC}_2\text{O}_4^{2-}$ para CuC_2O_4 $2 \times 10^{-2} \text{ M}$.

Si se trata de una mezcla de **especies pertenecientes a un mismo sistema y que solo se diferencian en un ligando**, el problema se resuelve de forma gráfica utilizando, como en el caso anterior, los balances de masa para el catión y el ligando.

Ejemplo 5.7. Calcular las concentraciones en equilibrio en una disolución en la que se ha puesto HgBr_2 5×10^{-2} M y HgBr^+ 3×10^{-2} M (Suponer $\text{pH} < 2$ para evitar reacciones parásitas). $\log K_1 = 9.4$; $\log K_2 = 8.6$; $\log K_3 = 2.7$; $\log K_4 = 1.5$.

Balance de masa para el Hg^{2+} :

$$5 \times 10^{-2} + 3 \times 10^{-2} = [\text{Hg}^{2+}] + [\text{HgBr}^+] + [\text{HgBr}_2] + [\text{HgBr}_3^-] + [\text{HgBr}_4^{2-}]$$

Balance de masa para el Br^- :

$$10 \times 10^{-2} + 3 \times 10^{-2} = [\text{Br}^-] + [\text{HgBr}^+] + 2 [\text{HgBr}_2] + 3 [\text{HgBr}_3^-] + 4 [\text{HgBr}_4^{2-}]$$

Operando con estas dos ecuaciones, queda:

$$13 [\text{Hg}^{2+}] + 5 [\text{HgBr}^+] = 8 [\text{Br}^-] + 3 [\text{HgBr}_2] + 11 [\text{HgBr}_3^-] + 19 [\text{HgBr}_4^{2-}]$$

Se construye el diagrama logarítmico para una concentración de 5×10^{-2} + 3×10^{-2} , comprobándose que la ecuación anterior se cumple para

$$5 [\text{HgBr}^+] = 3 [\text{HgBr}_2]$$

lo que significa que $\log [\text{HgBr}_2] = \log [\text{HgBr}^+] + 0.22$

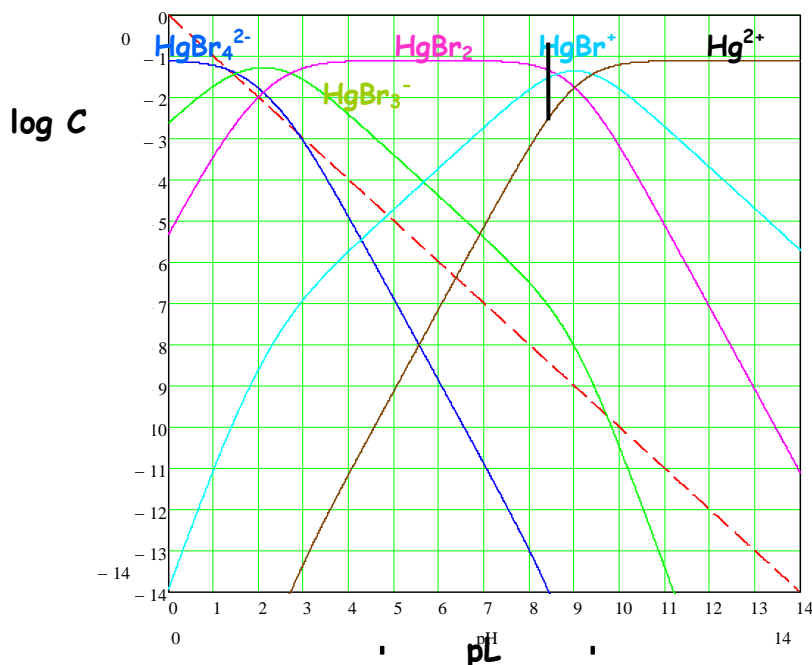


Figura 5.7. Diagrama log C-pH para HgBr_2 5×10^{-2} M y HgBr^+ 3×10^{-2} M

Resolviendo el problema con Mathcad, se obtienen los siguientes resultados:

$$pL := 8.297$$

$$\text{root}(13M(pL) + 5LM(pL) - 8L(pL) - 3L2M(pL) - 11L3M(pL) - 19L4M(pL), pL) = 8.297$$

$$M(pL) = 2.044 \times 10^{-3} \quad LM(pL) = 0.026 \quad L2M(pL) = 0.052$$

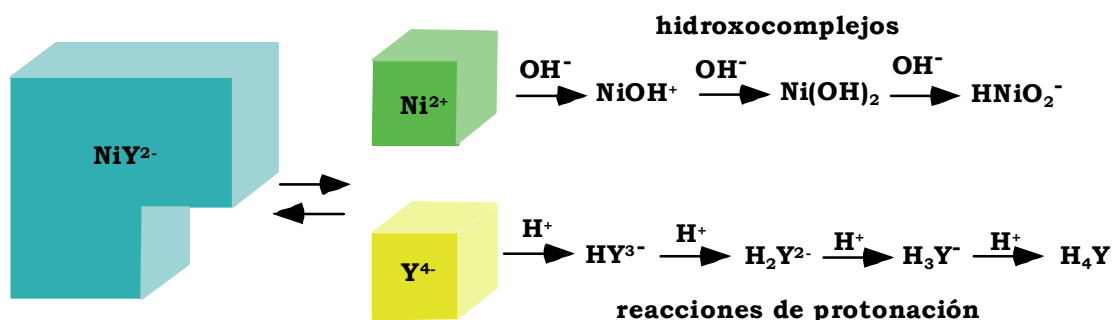
$$L3M(pL) = 1.316 \times 10^{-7} \quad L4M(pL) = 2.101 \times 10^{-14}$$

Cuando se trata de **especies que se diferencian en más de un ligando, y si $k_1 > k_2 > k_3 \dots$** , las mezclas no son compatibles, reaccionando entre sí para dar especies que se diferencian en un solo ligando.

Si las **constantes sucesivas no disminuyen progresivamente**, pueden coexistir dos especies que se diferencien en más de un ligando. El problema se resuelve como en el caso de especies contiguas que se diferencien en un solo ligando

INTERACCION DE EQUILIBRIOS. CONSTANTE CONDICIONAL

En los ejemplos resueltos hasta el momento se han puesto ciertas condiciones con el fin de considerar únicamente la formación de los complejos, sin que el ión central o los ligandos participen en reacciones laterales. En la práctica, es difícil que las cosas transcurran de esa forma. Así, por ejemplo, cuando se considera el complejo Ni^{2+} -AEDT en función del pH, el ión Ni^{2+} puede formar hidroxocomplejos y el ligando participar en procesos de protonación.



El estudio de todos los equilibrios de forma simultánea puede ser muy complicado, pero puede simplificarse si se atiende al equilibrio principal y se consideran las demás reacciones como laterales o parásitas. Para ello, se introdujo el término denominado **constante condicional**, definido por

$$K' = \frac{[ML]}{[M]'[L]'}$$

donde $[M]'$ representa la concentración de ión metálico libre y de todas las formas en las que pueda encontrarse en disolución, excepto el combinado con L . En el ejemplo anterior,

$$[Ni^{2+}]' = [Ni^{2+}] + [NiOH^+] + [Ni(OH)_2] + [HNiO_2^-]$$

Análogamente, $[L]'$ representa la concentración de todo el ligando en disolución no combinado con M . Para el complejo Cu-AEDT,

$$[Y]' = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^-] + [H_4Y]$$

La constante K' puede ser utilizada de idéntica forma a como se usan las constantes de equilibrio, si bien, hay que tener en cuenta que *no es una verdadera constante*, sino que depende de las condiciones de operación. De ahí el nombre de condicional.

Las constantes condicionales se relacionan con las constantes de equilibrio a través de los llamados *coeficientes de reacción parásita*, definidos por,

$$\alpha_M = \frac{[M]'}{[M]}; \quad \alpha_L = \frac{[L]'}{[L]}$$

Cuando no hay procesos secundarios a la formación de un complejo (no hay reacciones parásitas), $\alpha_M = \alpha_L = 1$, mientras que cuando existen esas reacciones laterales, $\alpha > 1$. La relación, pues, entre K y K' puede expresarse así:

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

y para un complejo de fórmula M_mL_l ,

$$K' = \frac{K}{\alpha_M^m \alpha_L^l}$$

Cálculo de coeficientes de reacción parásita

Se expondrá para el caso particular del complejo Ni^{2+} -AEDT.

Cálculo de $\alpha_{Ni^{2+}}$

$$\alpha_{\text{Ni}^{2+}} = \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}]} = \frac{[\text{Ni}^{2+}] + [\text{NiOH}^+] + [\text{Ni(OH)}_2] + [\text{HNiO}_2^-]}{[\text{Ni}^{2+}]}$$

Mediante las constantes de los hidroxocomplejos de Ni^{2+} , se pueden poner todas las expresiones anteriores en función de $[\text{Ni}^{2+}]$, y $[\text{H}^+]$:

$$\frac{[\text{NiOH}^+]}{[\text{Ni}^{2+}][\text{OH}^-]} = \beta_1; [\text{NiOH}^+] = [\text{Ni}^{2+}]\beta_1[\text{OH}^-] = [\text{Ni}^{2+}]\beta_1 \cdot \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

$$\frac{[\text{Ni(OH)}_2]}{[\text{Ni}^{2+}][\text{OH}^-]^2} = \beta_2; [\text{Ni(OH)}_2] = [\text{Ni}^{2+}]\beta_2[\text{OH}^-]^2 = [\text{Ni}^{2+}]\beta_2 \cdot \frac{K_w^2}{[\text{H}^+]^2}$$

$$\frac{[\text{HNiO}_2^-]}{[\text{Ni}^{2+}][\text{OH}^-]^3} = \beta_3; [\text{HNiO}_2^-] = [\text{Ni}^{2+}]\beta_3[\text{OH}^-]^3 = [\text{Ni}^{2+}]\beta_3 \cdot \frac{K_w^3}{[\text{H}^+]^3}$$

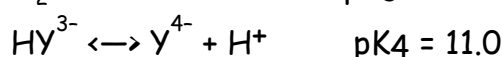
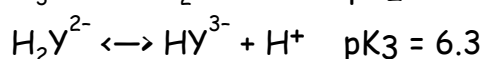
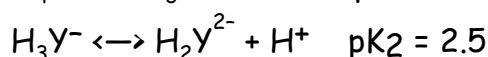
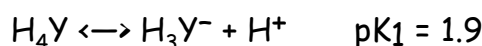
Sustituyendo en $\alpha_{\text{Ni}^{2+}}$, se tiene:

$$\alpha_{\text{Ni}^{2+}} = 1 + \beta_1 \cdot \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + \beta_2 \cdot \frac{K_w^2}{[\text{H}^+]^2} + \beta_3 \cdot \frac{K_w^3}{[\text{H}^+]^3} = 1 + \frac{10^{-9.3}}{[\text{H}^+]} + \frac{10^{-20}}{[\text{H}^+]^2} + \frac{10^{-30.4}}{[\text{H}^+]^3} \quad [8.1.]$$

Cálculo de $\alpha_{\text{Y}^{4-}}$

$$\alpha_{\text{Y}^{4-}} = \frac{[\text{Y}^{4-}]}{[\text{Y}^{4-}]} = \frac{[\text{Y}^{4-}] + [\text{HY}^{3-}] + [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] + [\text{H}_3\text{Y}^-] + [\text{H}_4\text{Y}]}{[\text{Y}^{4-}]}$$

La disociación ácida del H_4Y es,



Utilizando estas constantes de disociación se tiene,

$$\alpha_{\text{Y}^{4-}} = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_4} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_3 K_4} + \frac{[\text{H}^+]^3}{K_2 K_3 K_4} + \frac{[\text{H}^+]^4}{K_1 K_2 K_3 K_4} \quad [7.2.]$$

$$\alpha_{\text{Y}^{4-}} = 1 + 10^{11}[\text{H}^+] + 10^{17.3}[\text{H}^+]^2 + 10^{19.8}[\text{H}^+]^3 + 10^{21.7}[\text{H}^+]^4$$

Los coeficientes de reacción parásita, tanto del metal como del ligando, son función del pH, por lo que resulta de interés representar en un diagrama logarítmico la evolución de α con el pH del medio.

La gráfica $\log \alpha_{\text{Ni}^{2+}} - \text{pH}$ es una curva, pero puede transformarse en varias rectas que corresponden al predominio de cada especie, ya que la importancia relativa de los diferentes términos de la ecuación [8.1.] depende del pH. En el cuadro siguiente se indican las especies predominantes y los valores de $\alpha_{\text{Ni}^{2+}}$ para las distintas zonas de pH.

<i>pH</i>	<i>especie predominante</i>	$\alpha_{\text{Ni}^{2+}}$	$\log \alpha_{\text{Ni}^{2+}}$
pH < 9.3	Ni^{2+}	$\alpha = 1$	$\log \alpha = 0$
9.3 < pH < 10.5	$\text{Ni}(\text{OH})^+$	$\alpha = \frac{10^{-9.3}}{[\text{H}^+]}$	$\log \alpha = -9.3 + 2 \text{ pH}$
pH > 10.5	HNiO_2^-	$\alpha = \frac{10^{-30.4}}{[\text{H}^+]^2}$	$\log \alpha = -30.4 + 3 \text{ pH}$

Para el ligando, las especies predominantes y los valores de $\alpha_{\text{Y}^{4-}}$ son:

<i>pH</i>	<i>especie predominante</i>	$\alpha_{\text{Y}^{4-}}$	$\log \alpha_{\text{Y}^{4-}}$
pH < 1.9	H_4Y	$\alpha = 21.7 [\text{H}^+]^4$	$\log \alpha = 21.7 - 4 \text{ pH}$
1.9 < pH < 2.5	H_3Y^-	$\alpha = 10^{19.8} [\text{H}^+]^3$	$\log \alpha = 19.8 - 3 \text{ pH}$
2.5 < pH < 6.3	H_2Y^{2-}	$\alpha = 10^{17.3} [\text{H}^+]^2$	$\log \alpha = 17.3 - 2 \text{ pH}$
6.3 < pH < 11	HY^{3-}	$\alpha = 10^{11} [\text{H}^+]$	$\log \alpha = 11 - \text{pH}$
pH > 11	Y^{4-}	$\alpha = 1$	$\log \alpha = 0$

Representando las rectas cuyas ecuaciones figuran en la columna de la derecha de los cuadros anteriores se obtiene el diagrama de la Figura 5.8.(líneas de puntos)*.

* En los puntos de corte, las curvas reales pasan 0.3 unidades por debajo de la intersección, lo cual se ha omitido en la gráfica.

Los valores que adquiere la constante condicional se obtienen de la relación:

$$\log K' = \log K - \log \alpha_{\text{Ni}^{2+}} - \log \alpha_{\text{Y}^{4-}}$$

La forma más sencilla de representar en el mismo diagrama $\log K'$ consiste en situar en el valor de $\log \alpha = 0$ el valor de $\log K = 18.2$ (constante termodinámica del complejo NiY^{2-}) y obtener $\log K'$ de la operación (que se hace geométricamente)

$$\log K' = 18.2 - (\log \alpha_{\text{Ni}^{2+}} + \log \alpha_{\text{Y}^{4-}})$$

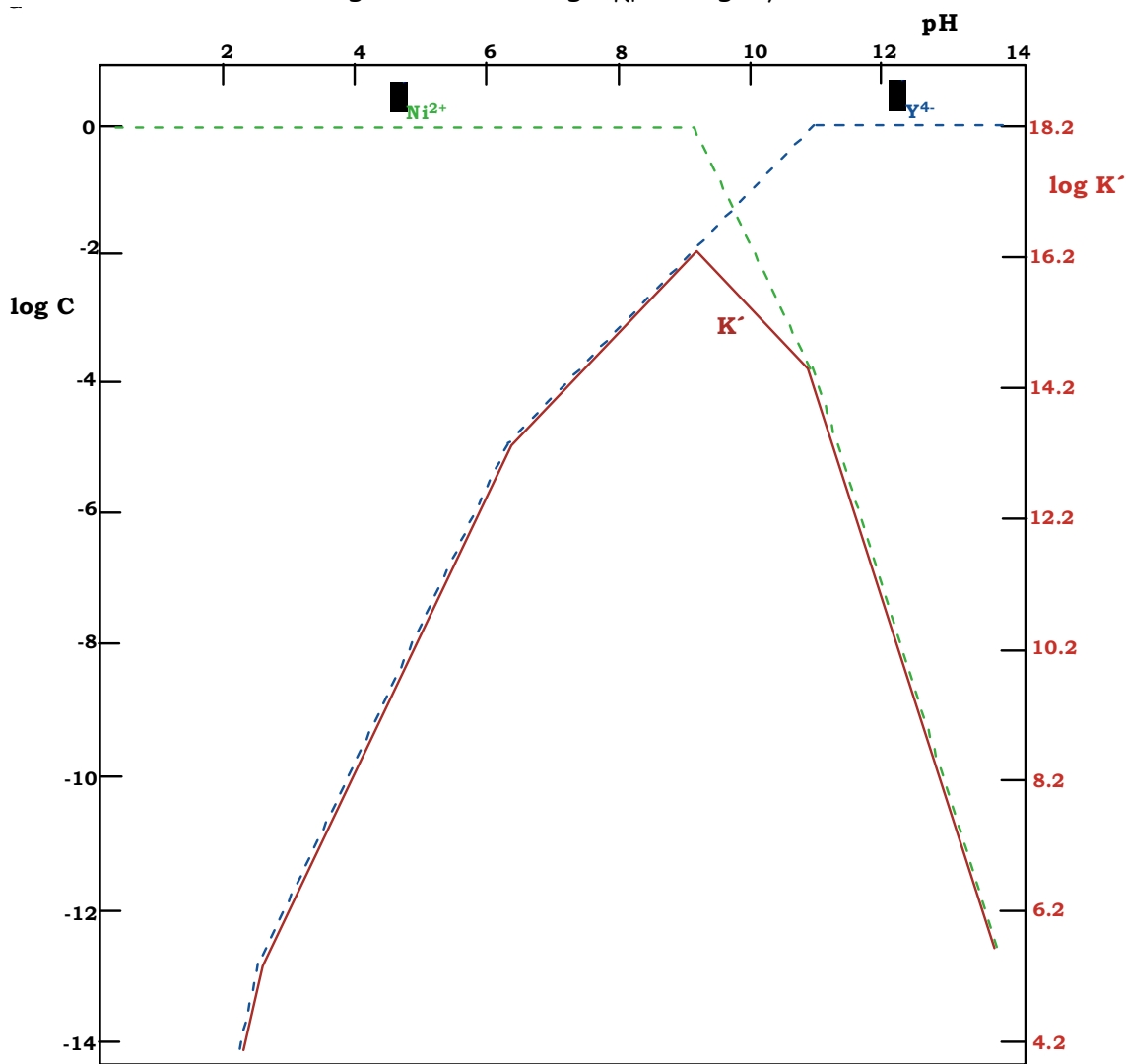
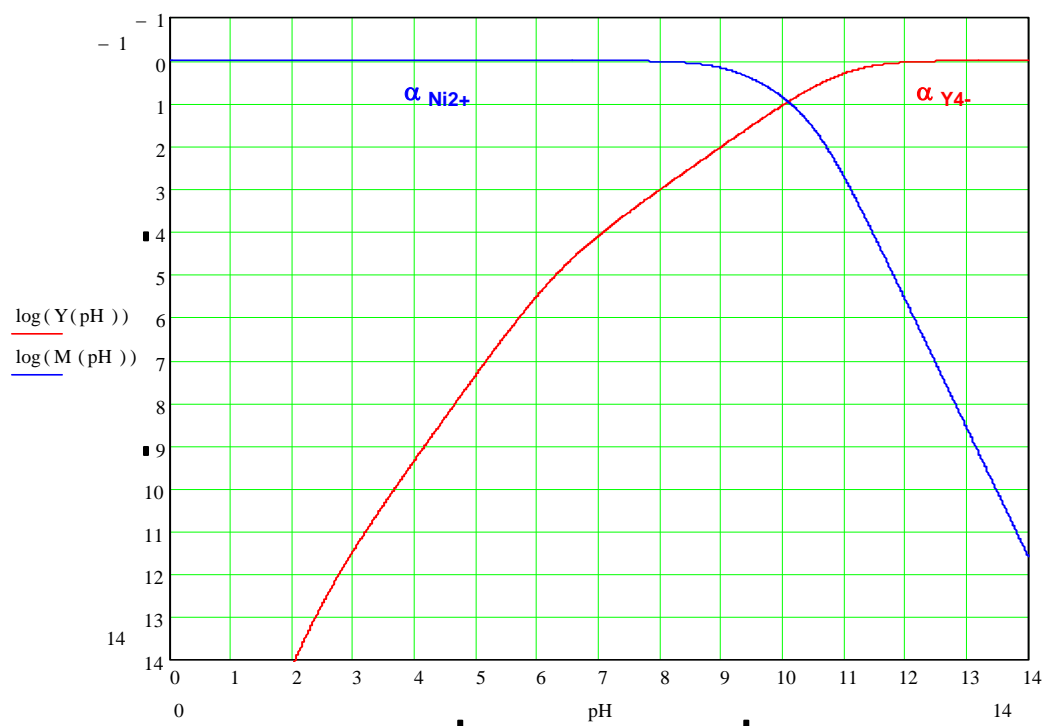


Figura 5.8. Diagrama de α_{Ni} , α_{Y} y K' frente al pH para el complejo NiY^{2-} .

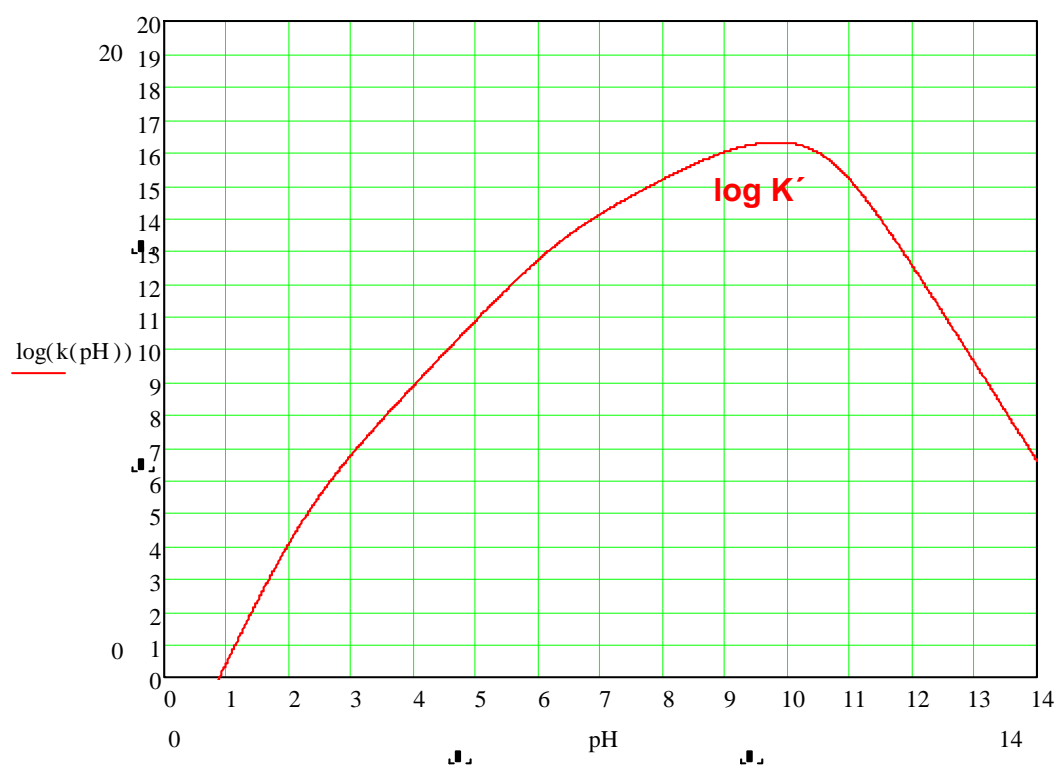
Utilizando el programa Mathcad, se obtienen los siguientes gráficos:

$$\begin{aligned}
 &\text{pH} := 0, 0.01.. 14 \quad \text{ca} := 10^{-2} \quad \text{OH}(\text{pH}) := 10^{-14+\text{pH}} \\
 &\text{H}(\text{pH}) := 10^{-\text{pH}} \quad \text{pK1} := 1.5 \quad \text{K1} := 10^{-\text{pK1}} \quad \text{pK2} := 2.5 \quad \text{K2} := 10^{-\text{pK2}} \\
 &\text{pK3} := 6.3 \quad \text{K3} := 10^{-\text{pK3}} \quad \text{K4} := 10^{-\text{pK4}} \quad \text{pK4} := 11 \\
 &\text{Y}(\text{pH}) := 1 + \frac{\text{H}(\text{pH})}{\text{K4}} + \frac{\text{H}(\text{pH})^2}{\text{K3} \cdot \text{K4}} + \frac{\text{H}(\text{pH})^3}{\text{K2} \cdot \text{K3} \cdot \text{K4}} + \frac{\text{H}(\text{pH})^4}{\text{K1} \cdot \text{K2} \cdot \text{K3} \cdot \text{K4}} \\
 &\text{pb1} := -4.7 \quad \text{b1} := 10^{-\text{pb1}} \quad \text{pb2} := -8 \quad \text{b2} := 10^{-\text{pb2}} \quad \text{pb3} := -11.6 \quad \text{b3} := 10^{-\text{pb3}} \\
 &\text{M}(\text{pH}) := 1 + \text{b1} \cdot \text{OH}(\text{pH}) + \text{b2} \cdot \text{OH}(\text{pH})^2 + \text{b3} \cdot \text{OH}(\text{pH})^3
 \end{aligned}$$



$$K := 10^{18.2}$$

$$k(\text{pH}) := \frac{K}{M(\text{pH}) \cdot Y(\text{pH})}$$



Ejemplo 5.8. Calcular la constante condicional del complejo Zn-AEDT en un medio básico que contiene HBO_2 0.1 M + NaBO_2 0.1 M. pK_a del $\text{HBO}_2=9.2$; $\log \text{ZnY}^{2-}=16.1$; $\log \beta$ hidroxocomplejos de Zn: $\text{ZnOH}^+=5.0$; $\text{Zn(OH)}_2=8.3$; $\text{Zn(OH)}_3^-=13.7$; $\text{Zn(OH)}_4^{2-}=18.0$

En el medio básico en el que se opera,

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{BO}_2^-]}{[\text{HBO}_2]} = 9.2 + \log \frac{0.1}{0.1} = 9.2$$

Cálculo de $\alpha_{\text{Zn}^{2+}}$:

$$\alpha_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]} = \frac{[\text{Zn}^{2+}] + [\text{ZnOH}^+] + [\text{Zn(OH)}_2] + [\text{Zn(OH)}_3^-] + [\text{Zn(OH)}_4^{2-}]}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

$$= 1 + \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2 + \beta_3[\text{OH}^-]^3 + \beta_4[\text{OH}^-]^4 =$$

$$= 1 + 10^{5.0} \times 10^{-4.8} + 10^{8.3} (10^{-4.8})^2 + 10^{13.7} (10^{-4.8})^3 + 10^{18.0} (10^{-4.8})^4 = 2.89$$

Cálculo de $\alpha_{\text{Y}^{4-}}$:

$$\alpha_{\text{Y}^{4-}} = \frac{[\text{Y}_4^-]}{[\text{Y}_4^-]} = \frac{[\text{Y}_4^-] + [\text{HY}^{3-}] + [\text{H}_2\text{Y}_2^-] + [\text{H}_3\text{Y}^-] + [\text{H}_4\text{Y}]}{[\text{Y}_4^-]} =$$

$$= 1 + 10^{11}[\text{H}^+] + 10^{17.3}[\text{H}^+]^2 + 10^{19.8}[\text{H}^+]^3 + 10^{21.7}[\text{H}^+]^4 = 64.2$$

$$K' = \frac{K}{\alpha_{\text{Zn}^{2+}} \cdot \alpha_{\text{Y}^{4-}}} = \frac{10^{16.1}}{2.89 \times 64.2} = 6.8 \times 10^{13}$$

APLICACIONES DE LOS COMPLEJOS EN QUIMICA ANALITICA

Además de las aplicaciones en Análisis Cuantitativo, que se estudiarán con cierta extensión en el tema 6, pueden mencionarse las siguientes:

EN ANALISIS CUALITATIVO

- **Aumento de la sensibilidad en reacciones de identificación**

La *sensibilidad* de un ensayo analítico expresa la cantidad o la concentración mínima de una sustancia que se puede identificar con una determinada reacción. En muchas ocasiones la identificación se lleva a cabo

mediante la observación de un determinado color, y se da la circunstancia de que el color de muchas especies se intensifica mediante la formación de complejos. Así, por ejemplo, los cationes Ni^{2+} y Cu^{2+} en disolución acuosa son de color verde y azul pálidos respectivamente, mientras que en presencia de amoníaco se forman los complejos $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ y $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ de color azul intenso.

- **Aumento de la selectividad**

La *selectividad* expresa el grado de interferencia de unas especies químicas en la identificación de otras. El proceso mediante el cual se aumenta la selectividad de las reacciones eliminando interferencias por métodos sencillos, distintos de la precipitación, recibe el nombre de "enmascaramiento" de iones. Así, el Co^{2+} puede identificarse mediante el color azul de su complejo con SCN^- . Sin embargo, si en la muestra también hay Fe^{3+} , el color rojo intenso de los complejos $\text{Fe}^{3+}\text{-SCN}^-$ impide ver el color azul característico del Co^{2+} . La interferencia se elimina operando en presencia de fluoruro, ya que se forma el complejo FeF_6^{3-} , incoloro, y se hace, de esta manera, visible el azul del complejo $\text{Co}^{2+}\text{-SCN}^-$.

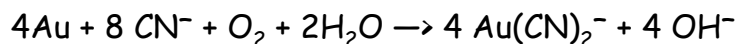
- **Utilidad en separaciones**

Las reacciones de formación de complejos se utilizan extensamente para llevar a cabo separaciones en ciertos grupos de las marchas sistemáticas. Así, por ejemplo, se utiliza AEDT para la separación selectiva y gradual de los sulfatos de Pb^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} en la marcha analítica del carbonato.

En separaciones de cationes. Los cationes Cd^{2+} y Cu^{2+} precipitan sulfuros de color negro y amarillo respectivamente. En presencia de cianuro, se forman los correspondientes complejos cianurados, partir de los cuales sólo precipita el sulfuro de cadmio amarillo.

- **Disolución de metales**

Algunos metales, como el oro o el platino, se disuelven en agua regia (3 HCl + HNO₃) donde se combinan, además del carácter ácido, los efectos oxidante del HNO₃ y complejante de los iones Cl⁻. Asimismo, el oro se disuelve en disolución concentrada de cianuro potásico, según el proceso:



- **Estabilización de grados de oxidación**

Determinadas especies iónicas, como Co(III), Mn(III), Cu(I), etc. que son inestables en agua, bien porque reaccionen con ella o porque se dismuten, pueden estabilizarse en presencia de determinados agentes complejantes que modifican los potenciales redox en suficiente medida para que impidan los mencionados procesos.

EN PRODUCTOS INDUSTRIALES

- **Productos farmacéuticos**

La sal disódica del AEDT se utiliza en los líquidos de limpieza de lentillas debido a que, además de prevenir la aparición de precipitados y turbidez, evita los crecimientos bacterianos. La pared exterior de algunas bacterias tiene una estructura polimérica en la que intervienen calcio y magnesio. El AEDT compleja estos cationes, ayudando a destruir la pared celular y facilitando que los bactericidas penetren en la bacteria. Por la misma razón suele añadirse AEDT a los desinfectantes utilizados habitualmente.

- **Cosmética y cuidado personal**

En productos cosméticos, "*champús*" y jabones líquidos, se añade AEDT para evitar crecimientos bacterianos y para complejar trazas de cationes metálicos que catalizan la oxidación de los compuestos que constituyen las fragancias (normalmente aldehídos y cetonas) y también para evitar el enranciamiento de materias grasas. Además, si las aguas son duras, la presencia de AEDT evita la precipitación de sales cálcicas y magnésicas con los jabones.

- **Productos de limpieza**

Los productos para la limpieza de baños suelen llevar derivados del AEDT; las manchas en sanitarios y cerámicas, debidas a sales cálcicas de los jabones, se eliminan mejor si se utiliza un complejante del calcio.

Los lavavajillas también contienen derivados del AEDT, evitando la turbidez y los depósitos en el fondo debidos a la precipitación de sales cálcicas y férricas. Se suele utilizar el complejante HEDTA (Hidroxy-2-ethylenediaminetriacetic acid).

Los productos que se utilizan para quitar la cera de parquets y tarimas suelen contener AEDT como complejante del Zn. Las ceras sintéticas suelen ser polímeros de entrecruzamiento que se forman con los monómeros líquidos conteniendo complejos aminados de Zn; al evaporarse el amoníaco se libera el catión Zn^{2+} y se produce la formación del polímero sólido. Cuando se quiere retirar este polímero la complejación del cinc facilita la solubilización y la formación de emulsiones acuosas.

- **Industria papelera y textil**

Tanto en la industria papelera como en la textil, en los procesos de blanqueado que no utilizan cloro se usan peróxidos que son estables en ausencia de iones metálicos (Fe, Mn, Cu,...) que actúan como catalizadores. La complejación de estos iones con AEDT o similares estabiliza el blanqueante.

- **Alimentación**

En mayonesas y salsas para ensaladas se añade AEDT para evitar el enranciamiento (oxidación catalizada) que se produce debido a la presencia de trazas de cationes como Cu, Fe y Mn.

En alimentos que se fortifican con hierro, el AEDT se utiliza como estabilizante. En este sentido, es ampliamente utilizado en alimentos envasados, alimentación infantil y en preparados vitamínicos.

Las conservas de legumbres pueden sufrir cambios de color debidos a la presencia de hierro y otros metales pesados. Sin efecto en la calidad intrínseca del producto este efecto no es comercialmente deseable. La adición de AEDT mantiene el color aceptado por el consumidor.

- **Fertilizantes**

Entre los elementos que necesitan las plantas para su desarrollo se encuentran el fósforo y algunos elementos traza como hierro, cinc, cobre y manganeso. El fósforo suele ponerse como fosfato y esto daría lugar a la precipitación de fosfatos insolubles de estos cationes y por lo tanto no sería posible su absorción. Incluso si no existiera fosfato en el fertilizante podrían ser retenidos por la fracción arcillosa del suelo. Si se añaden como complejos de AEDT (aniones) pueden llegar hasta la zona de la raíz y ser absorbidos por la planta, ya que las especies con carga negativa no son retenidas por las arcillas, también con carga negativa.

En cultivos hidropónicos se utiliza el complejo FeY^- para suministrar hierro, ya que bajo esta forma es soluble hasta un pH próximo a 10.

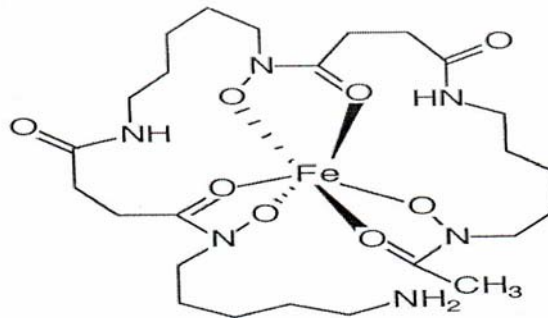
- **Fotografía**

La película de bromuro de plata al ser expuesta a la luz queda sensibilizada y posteriormente es reducida a plata metálica con un reductor. La eliminación del bromuro de plata no reducido se lleva a cabo utilizando una solución de tiosulfato que es un complejante de Ag^+ .

EN MEDICINA

- Utilización del AEDT para tratar envenenamientos por plomo. El plomo complejo con AEDT se excreta fácilmente por la orina. Se administra como complejo de calcio-AEDT para evitar que el exceso produzca descalcificaciones óseas.
- También se ha utilizado AEDT o derivados en intoxicaciones por mercurio; en el tratamiento de la hipercalcemia aguda y para eliminar estroncio radiactivo del organismo.
- El AEDT es utilizado como anticoagulante en muestras de sangre.
- Actualmente (2008) se está llevando a cabo un estudio cuya hipótesis de trabajo es la capacidad del AEDT para evitar la formación de depósitos en los vasos sanguíneos. El estudio se centra en el efecto sobre las arterias coronarias.

- Tratamiento de la β -talasemia mayor. La hemoglobina es la responsable del transporte de oxígeno en el organismo y consta de dos sub-unidades designadas α y β . La β -talasemia mayor es una enfermedad genética en la que la sub-unidad β no se sintetiza en cantidad suficiente, por lo que el paciente solo puede sobrevivir mediante transfusiones frecuentes de glóbulos rojos normales. El problema ligado es que el organismo acumula entre 4 y 8 gramos de hierro al año y no dispone de mecanismos para eliminarlo, por lo que se acumula en los tejidos y finalmente se produce la muerte debido al efecto tóxico de hierro en grandes cantidades. Para eliminar el exceso de hierro se utiliza un complejante que es la desferrioxamina B, que se aísla de bacterias. El complejo que se forma (1^a ferrioxamina) se excreta por la orina y tiene una constante de formación de $10^{30.6}$. Su estructura es.



EN BIOLOGIA

Tanto en Bioquímica como en Biología Molecular se utiliza la formación de complejos para inactivar enzimas metal-dependientes

EN PROCESOS DE RECICLADO

El AEDT también es utilizado para la recuperación del plomo de baterías desechadas.