

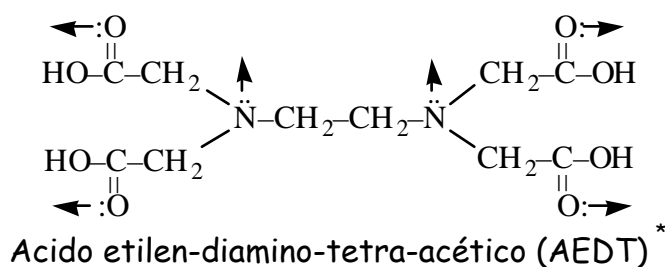
## VOLUMETRIAS DE FORMACION DE COMPLEJOS

Hasta hace relativamente poco tiempo las volumetrías de formación de complejos no se utilizaban demasiado. Ello era debido a que la mayor parte de los complejos ordinarios no son lo suficientemente estables para permitir una valoración y, además, muchas veces no se origina una sola clase de iones complejos, sino que se producen reacciones secundarias con productos finales diferentes. Y aún disponiéndose de una buena reacción, a veces era difícil encontrar un indicador para señalar el punto final de la misma. Muchas de las dificultades mencionadas se han solucionado con la utilización de ligandos polidentados como reactivos, especialmente el AEDT y derivados, lo que ha hecho que proliferen considerablemente este tipo de determinaciones volumétricas. Por ello, en este capítulo se dedicará atención preferente a las valoraciones con ligandos polidentados, indicando posteriormente algunas aplicaciones volumétricas con ligandos monodentados.

### VALORACIONES CON LIGANDOS POLIDENTADOS

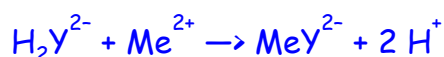
Para que una reacción de formación de complejos sea aplicable al análisis volumétrico es necesario que el complejo formado sea lo suficientemente estable. Esta premisa se cumple con muchos complejos amoniacales, cianurados, etc., por lo que, en principio se podrían utilizar estos complejos para la determinación volumétrica de muchas especies. Por ejemplo, para el complejo  $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ ,  $\log \beta_4 = 17.9$ , parece que es factible la valoración de  $\text{CN}^-$  con  $\text{Cd}^{2+}$ . Sin embargo, en la práctica ello no es posible por la formación de otros complejos intermedios:  $\text{Cd}(\text{CN})^+$ ,  $\text{Cd}(\text{CN})_2$ ,  $\text{Cd}(\text{CN})_2^-$ , lo que impide que haya una relación estequiométrica sencilla entre el  $\text{CN}^-$  y el  $\text{Cd}^{2+}$ .

El empleo de ligandos polidentados evita este inconveniente y, entre los mencionados ligandos, ocupa un lugar destacado el AEDT y algunos de sus derivados.



Las **características generales de los complejos metálicos de AEDT** son las siguientes:

- La **estequiometría** siempre es 1:1, lo cual facilita enormemente los cálculos.
- La **estabilidad** de muchos complejos depende del pH, al ser el AEDT un ácido tetraprótico ( $H_4Y$ ) y el anión ( $Y^{4-}$ ) la verdadera especie complejante. La formación de los complejos estará favorecida en medio alcalino, al ser mayor en este medio la concentración de  $Y^{4-}$ . Sin embargo, al aumentar el pH de la disolución aparece un segundo factor que afecta a la estabilidad del complejo y es el hecho de que muchos iones metálicos precipitan en forma de hidróxidos. La formación de estos precipitados se evita, en ocasiones, operando en medio amoniacal.
- La **velocidad** con que el AEDT forma complejos con iones metálicos suele ser alta, aunque hay algunos iones, como  $Cr^{3+}$  ó  $Co^{3+}$  que lo hacen lentamente. Sin embargo, algunas reacciones de desplazamiento o de solubilización son mucho más lentas.
- Como **reactivo** suele utilizarse la sal di-sódica  $H_2Na_2Y$ , por lo que la formación de complejos produce un aumento en la acidez del medio, según el proceso




---

\* La fórmula del AEDT se suele abreviar como  $H_4Y$ .

## CURVAS DE VALORACION

Se va a considerar la valoración de 100 ml de  $\text{Zn}^{2+}$   $1.00 \times 10^{-2}$  M con AEDT  $1.00 \times 10^{-2}$  M en medio tampón amoniacal 0.1 M - cloruro amónico 0.1 M (pH=9.2)

En primer lugar es preciso calcular la constante de formación condicional,

$$K'_{\text{ZnY}^-} = \frac{K}{\alpha_{\text{Zn}} \cdot \alpha_{\text{Y}}}$$

**Constante termodinámica.**  $K_{\text{ZnY}^{2-}} = 1.26 \times 10^{16}$

**Cálculo de  $\alpha_{\text{Zn}^{2+}}$ .** Operando de forma análoga a como se indicó en el tema correspondiente a los equilibrios de complejos y considerando los complejos amoniacales,  $\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}$ ,  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ ,  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}$  y  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ , se llega fácilmente a la expresión:

$$\alpha_{\text{Zn}^{2+}} = 1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2 + \beta_3[\text{NH}_3]^3 + \beta_4[\text{NH}_3]^4$$

donde  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_3$  y  $\beta_4$  son las constantes de formación global de los complejos amoniacales de  $\text{Zn}^{2+}$ . Como la concentración inicial de amoniacal es 0.1 M y la de Zn(II) solamente 0.01 M puede considerarse que la concentración de  $\text{NH}_3$  libre es prácticamente 0.1 M. Según esto, sustituyendo en la expresión anterior, se obtiene,

$$\alpha_{\text{Zn}^{2+}} = 1 + 158(0.1) + 3.1 \times 10^4 (0.1)^2 + 7.9 \times 10^6 (0.1)^3 + 7.9 \times 10^8 (0.1)^4 = 87227$$

**Cálculo de  $\alpha_{\text{Y}^{4-}}$ .** El pH del medio en el que se trabaja es 9.2, por lo que  $[\text{H}^+] = 6.3 \times 10^{-10}$ . Sustituyendo este valor en la ecuación

$$\alpha = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_4} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_3 \cdot K_4} + \frac{[\text{H}^+]^3}{K_2 \cdot K_3 \cdot K_4} + \frac{[\text{H}^+]^4}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4}$$

se obtiene para  $\alpha$  el valor de 64.08.

La **constante condicional** es

$$K'_{\text{ZnY}^{2-}} = (1.26 \times 10^{16}) / 64.08 \times 87227 = 2.3 \times 10^9; \log K' = 9.4$$

La curva de valoración  $pY'$  frente a % valorado puede obtenerse directamente a partir del correspondiente diagrama logarítmico, tal como se muestra en la figura 6.1., donde no se ha tenido en cuenta la dilución.

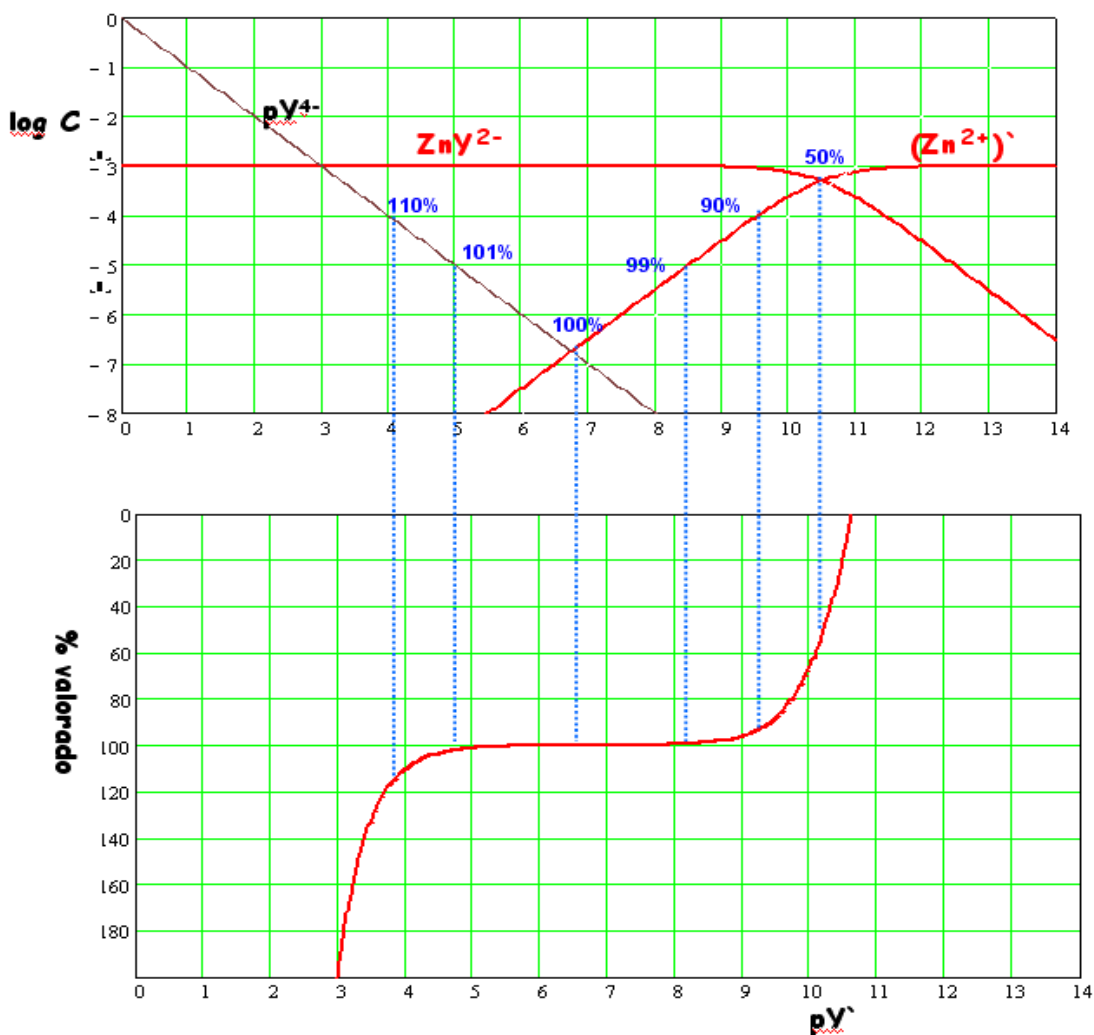


Figura 6.1. Curva de valoración de  $Zn^{2+}$  con AEDT

De forma análoga podría construirse la curva  $p(Zn^{2+})'$  en función del % valorado determinando los valores de  $p(Zn^{2+})'$  que corresponden a los distintos porcentajes de valoración.

La forma de obtener numéricamente los valores de  $[Zn^{2+}]$  libre a lo largo de la valoración se muestra en la Tabla 6.1.

- *Inicialmente*, antes de añadir AEDT la concentración de  $Zn^{2+}$  libre es,

$$[Zn^{2+}] = \frac{[Zn^{2+}]}{\alpha_{Zn}} = \frac{1 \times 10^{-2}}{87227} = 1.15 \times 10^{-7} \quad pZn^{2+} = 6.94$$

Tabla 6.1.  
Valoración de 100 ml de  $\text{Zn}^{2+}$   $1.00 \times 10^{-2}$  M con AEDT  $1.00 \times 10^{-2}$  M

ml AEDT	especie en exceso	m moles	M	$[\text{Zn}^{2+}]$	$\text{pZn}^{2+}$
0	$[\text{Zn}^{2+}]'$	1	$1.00 \times 10^{-2}$	$1.15 \times 10^{-7}$	6.94
50	$[\text{Zn}^{2+}]'$	0.50	$3.33 \times 10^{-3}$	$3.8 \times 10^{-8}$	7.4
90	$[\text{Zn}^{2+}]'$	0.10	$5.26 \times 10^{-4}$	$6.0 \times 10^{-9}$	8.2
99	$[\text{Zn}^{2+}]'$	0.01	$5.0 \times 10^{-5}$	$5.7 \times 10^{-10}$	9.3
100				$1.7 \times 10^{-11}$	10.8
101	$[\text{Y}^{4-}]'$	0.01	$4.97 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-13}$	12.3
110	$[\text{Y}^{4-}]'$	0.10	$4.76 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-14}$	13.3
150	$[\text{Y}^{4-}]'$	0.50	$2.0 \times 10^{-3}$	$10^{-14}$	14

- **Antes del punto de equivalencia.** Como  $K'_{\text{ZnY}^{2-}}$  es lo suficientemente grande se considera que la reacción transcurre virtualmente hasta completarse. Por ello, únicamente hay que considerar el exceso de  $\text{Zn}^{2+}$  no complejoado con AEDT y por medio de  $\alpha_{\text{Zn}^{2+}}$  obtener la concentración de  $\text{Zn}^{2+}$  libre en cada momento.

50%:  $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Zn}^{2+}]' / \alpha_{\text{Zn}^{2+}} = 3.33 \times 10^{-3} / 87227 = 3.82 \times 10^{-8}$  M;  $\text{pZn}^{2+} = 7.4$

- **En el punto de equivalencia.** En el punto de equivalencia prácticamente todo el  $\text{Zn(II)}$  inicial está complejoado con AEDT.

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{1.00}{200} = 5.00 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Debido a la estequiometría de la reacción,

$$[\text{Zn}^{2+}]' = [\text{Y}^{4-}]'$$

por lo que,

$$K'_{ZnY^{2-}} = \frac{[ZnY^{2-}]}{[Zn^{2+}][Y^{4-}]} = \frac{5.00 \times 10^{-3}}{[Zn^{2+}] \cdot [Zn^{2+}]}$$

$$[Zn^{2+}]' = 1.47 \times 10^{-6} \text{ y } [Zn^{2+}] = 1.7 \times 10^{-11} \Rightarrow p_{Zn^{2+}} = 10.8$$

- **Después del punto de equivalencia** virtualmente todo el ión metálico se encuentra en forma de  $ZnY^{2-}$  y hay un exceso de AEDT. Así, cuando se hubiera sobrepasado un 10 % el punto de equivalencia, los cálculos se harían de la siguiente manera:

$$[Y^{4-}] = \frac{0.1 \text{ ml moles(exceso)}}{210 \text{ mL}} = 4.76 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[ZnY^{2-}] = \frac{1}{210} = 4.76 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$K'_{ZnY^{2-}} = \frac{4.76 \times 10^{-3}}{[Zn^{2+}] \cdot (4.76 \times 10^{-4})}$$

$$[Zn^{2+}]' = 4.35 \times 10^{-9} \text{ M} \Rightarrow [Zn^{2+}] = 5 \times 10^{-14} \text{ M}; p_{Zn^{2+}} = 13.3$$

### Influencia del medio sobre las curvas de valoración

La composición del medio en el que se efectúa la valoración influye sobre la constante condicional de la reacción por afectar a los valores de  $\alpha_{Zn^{2+}}$  y  $\alpha_{Y^{4-}}$ .

### Influencia de la concentración de amoníaco

La cantidad de amoníaco presente debe influir sobre la curva de valoración *antes del punto de equivalencia*, debido a que, como se ha indicado en los cálculos precedentes, la concentración de esta especie influye sobre el valor de  $\alpha_{Zn^{2+}}$ , y, en consecuencia, sobre la concentración del ión metálico libre. En la Figura 6.2.A. se presentan las curvas de valoración para tres concentraciones de amoníaco (manteniendo la relación  $NH_3/NH_4Cl$  en 1:1 y, consecuentemente, el pH en 9.2), observando que este afecta a la posición del punto de equivalencia, pero no influye sobre la parte de la curva posterior a él. Asimismo, se pone de manifiesto que para concentraciones de amoníaco del orden de 1 M el cambio de  $p_{Zn^{2+}}$  en las

proximidades del punto de equivalencia hace inadecuada la valoración directa.

Por otra parte, no es aconsejable trabajar con concentraciones muy bajas de amoníaco, con objeto de evitar la precipitación del hidróxido de cinc.

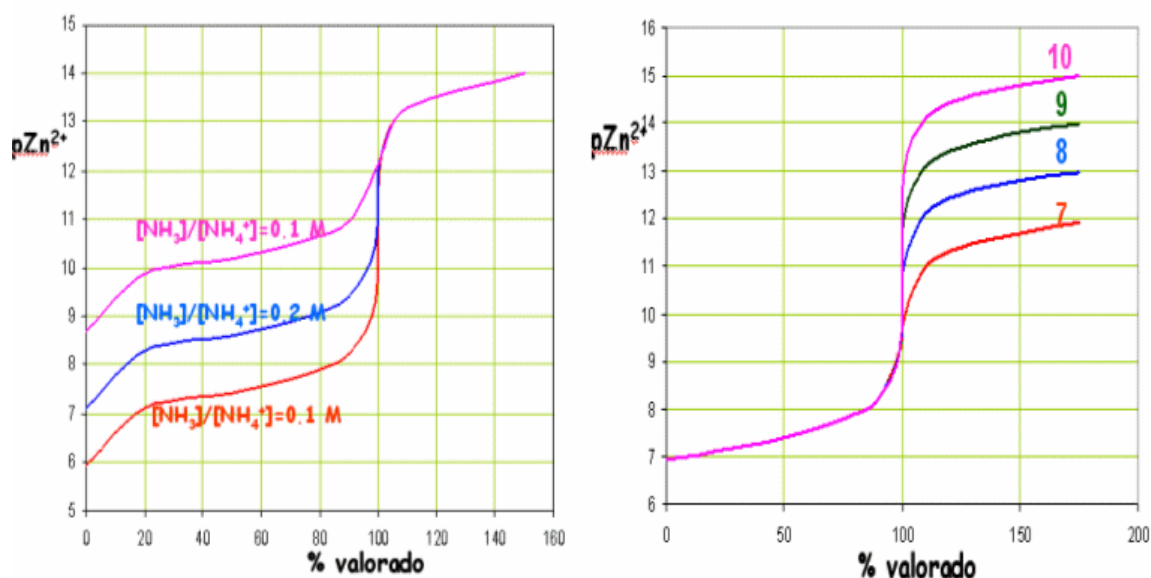


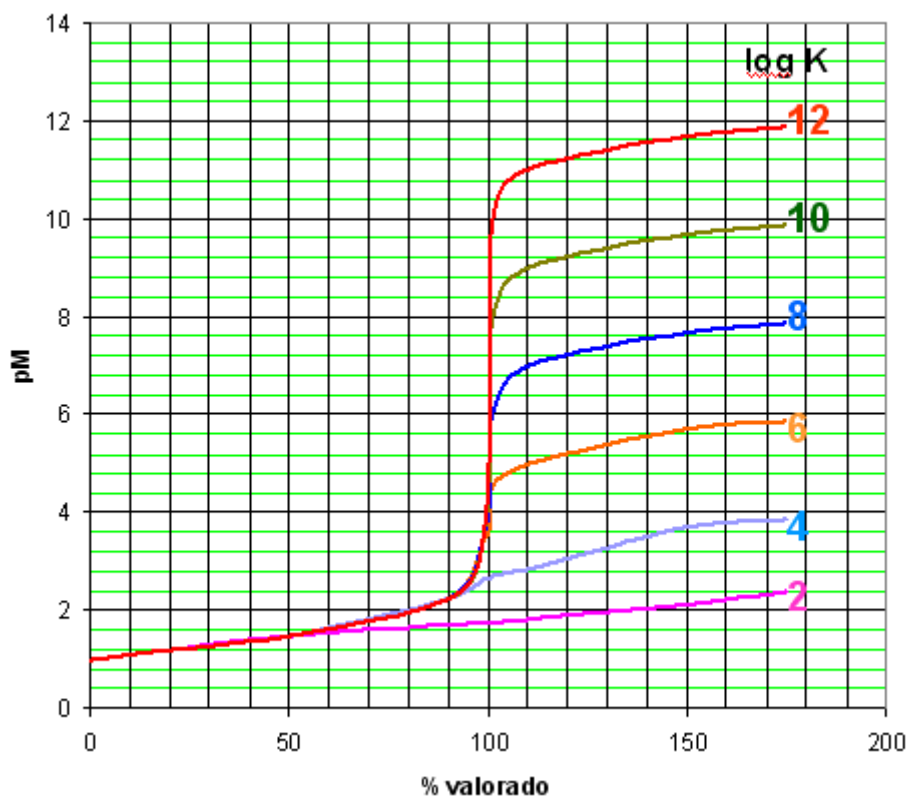
Figura 6.2. Curva de valoración de Zn(II)  $1.00 \times 10^{-2}$  M con AEDT 0.1 M. A. pH=9.2 y distintas concentraciones de tampón  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ . B.  $[\text{NH}_3]=0.1$  M y distintos valores de pH.

### Influencia del pH

A diferencia del amoníaco, el pH influye sobre la curva de valoración después del punto de equivalencia, por afectar al valor de  $\alpha_{Y4-}$ . La Figura 9.2.B. ilustra el efecto del pH sobre la curva de valoración del  $\text{Zn}^{2+}$  con AEDT, observando un desplazamiento de la curva después del punto de equivalencia hacia valores de pZn<sup>2+</sup> más altos a medida que aumenta el pH.

### Influencia de la estabilidad del complejo formado

En la figura 6.3. se muestran las curvas de valoración de un ión metálico,  $M$ , 0.1 molar con un ligando,  $L$ , 0.1 molar para formar complejos,  $ML$ , con diferentes constantes de estabilidad.

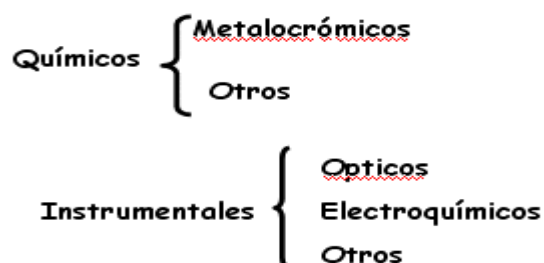


*Figura 6.3. Valoración de M 0.1 molar con L 0.1 molar.*

Se observa que para valores grandes de K, las curvas son coincidentes antes del punto de equivalencia y paralelas después del mismo.

### INDICACION DEL PUNTO FINAL

Los sistemas utilizados para la detección del punto final en complexometrías pueden clasificarse en



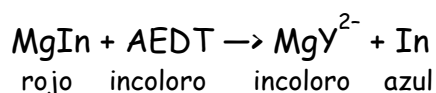
De todos ellos, los más importantes desde el punto de vista práctico son los indicadores metalocrómicos; por ello se tratarán con mayor extensión que los demás.



### Indicadores metalocrómicos

Los indicadores metalocrómicos son compuestos orgánicos que forman quelatos coloreados con los iones metálicos. *El quelato debe tener un color diferente al del indicador libre y debe unirse al ión metálico menos fuertemente que el AEDT.* La forma de actuación se ilustra para la valoración de  $\text{Mg}^{2+}$  en presencia del indicador negro de eriocromo T (neT).

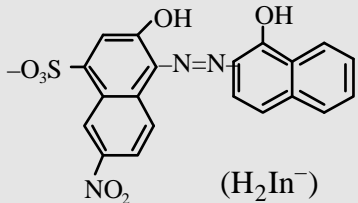
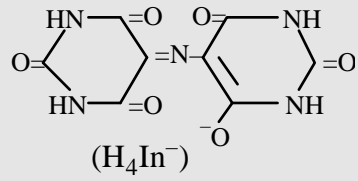
Cuando a una disolución que contiene  $\text{Mg}^{2+}$  se le añade una pequeña cantidad de neT, se forma un quelato de color rojo entre el indicador y el  $\text{Mg}^{2+}$ :  $\text{MgIn}$ . A medida que se agrega el AEDT, éste reacciona primero con el  $\text{Mg}^{2+}$  libre, formándose  $\text{MgY}^{2-}$  (incoloro). Cuando todo el  $\text{Mg}^{2+}$  libre ha reaccionado, en las proximidades del punto de equivalencia se produce la reacción:



El cambio de color del rojo al azul indica el final de la valoración.

Normalmente, los indicadores metalocrómicos tienen carácter ácido-base, por lo que su color es también sensible al pH. En la Tabla 6.2. se muestran las características de dos indicadores metalocrómicos muy utilizados.

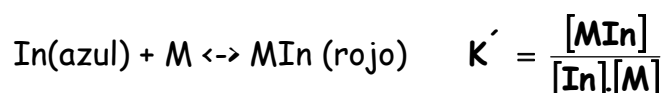
*Tabla 6.2.*  
*Indicadores metalocrómicos*

Indicador	Estructura	pKa	Color del indicador libre	Color del complejo metálico
Negro de eriocromo T	 ( $\text{H}_2\text{In}^-$ )	$\text{pK}_1=3.9$ $\text{pK}_2=6.3$ $\text{pK}_3=11.6$	$\text{H}_2\text{In}^-$ rojo $\text{HIn}^{2-}$ azul $\text{In}^{3-}$ naranja	rojo vino
Murexida	 ( $\text{H}_4\text{In}^-$ )	$\text{pK}_2=9.2$ $\text{pK}_3=10.9$	$\text{H}_4\text{In}^-$ rojo $\text{H}_3\text{In}^{2-}$ violeta $\text{H}_2\text{In}_4^{3-}$ azul	amarillo ( $\text{Co}^{2+}$ $\text{Ni}^{2+}$ $\text{Cu}^{2+}$ ) rojo ( $\text{Ca}^{2+}$ )

Las **condiciones** para que una sustancia pueda actuar como indicador metalocrómico pueden concretarse en las siguientes:

- *El color del complejo metal-indicador tiene que ser distinto al del indicador libre*
- *La intensidad de las formas coloreadas debe ser alta para que sea necesario utilizar una cantidad pequeña de indicador.*
- *El quelato metal-indicador debe ser menos estable que el quelato metal-AEDT.*
- *La reacción de desplazamiento en el punto de equivalencia debe ser rápida*
- *Las formas coloreadas deben ser solubles en agua.*
- *La reacción metal-indicador debe ser selectiva o específica (se cumple pocas veces).*

Análogamente a lo que sucede con los indicadores ácido-base, el **intervalo de viraje** de un indicador metalocrómico se deduce considerando el equilibrio



El color en la disolución está determinado por la relación

$$\frac{[\text{MIn}]}{[\text{In}]} = \frac{\text{rojo}}{\text{azul}} = K' [\text{M}]$$

Considerando que la intensidad de los colores de las formas In y MIn es aproximadamente la misma, se observará claramente el color azul cuando  $[\text{In}] \geq 10 [\text{MIn}]$  y se observará el color rojo cuando  $[\text{MIn}] \geq 10 [\text{In}]$ . Según esto, el intervalo de viraje será:

$$\log M = pK' \pm 1$$

El **punto de transición** se define como el momento de la valoración en que se igualan las concentraciones de In y de MIn. En este punto, se cumple que

$$[\text{M}] = 1/K'; \log [\text{M}] = pK'$$

## Selección de las condiciones experimentales

Para seleccionar las condiciones experimentales en las que llevar a cabo una determinada valoración hay que tener en cuenta lo siguiente:

- *pH al que se produce la precipitación del hidróxido metálico.*
- *Estabilidad de los complejos  $MIn$  y  $M-AEDT$  en función del pH.*
- *Comportamiento ácido-base del indicador (colores) frente al pH.*

La influencia de los factores mencionados para la valoración de  $Mg^{2+}$  con AEDT se muestra en la Figura 6.4., donde,

- La línea punteada representa la constante de estabilidad condicional para el complejo  $Mg^{2+}-AEDT$  ( $MgY^{2-}$ ).
- La línea recta de trazo discontinuo ( $\log Mg^{2+}=17-2pH$ ) indica la zona de precipitación del  $Mg(OH)_2$ .
- La línea continua representa la constante de estabilidad condicional para el sistema  $Mg^{2+}-neT$  (I:  $\log K'=-7$ ; II:  $\log K'=4.5-pH$ ; III:  $\log K'=10.9-2pH$ ). Esta línea separa la zona de existencia del indicador y la del complejo  $Mg-In$ .
- Asimismo se indican las zonas de existencia de las distintas formas del neT y los colores correspondientes.

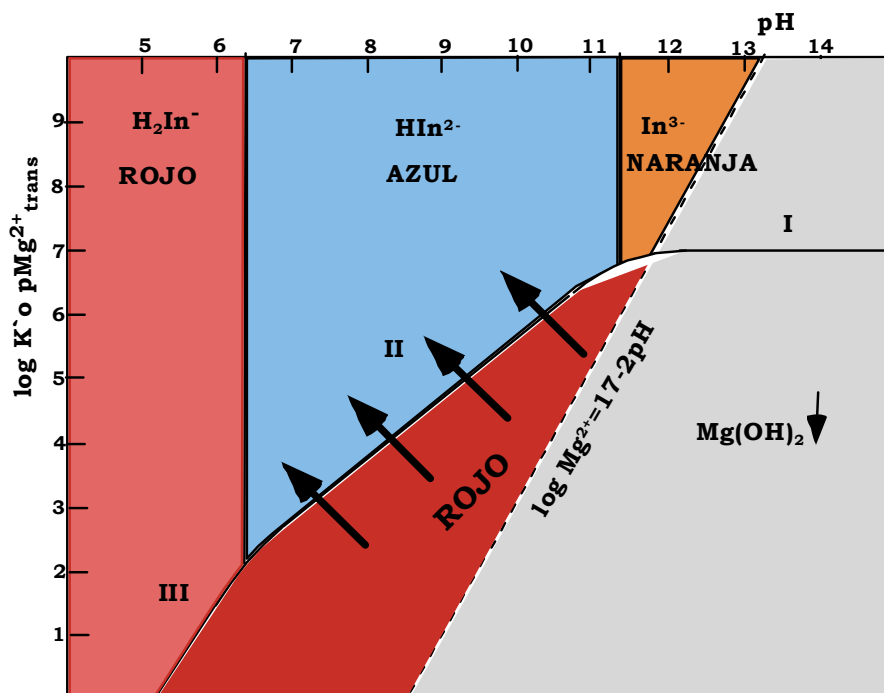
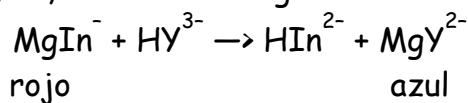


Figura 6.4. Sistema  $Mg^{2+}$ -neT-(AEDT)

A la vista del gráfico, se deduce que la zona de pH adecuada para que se produzca un cambio de color neto en el punto de transición es la comprendida entre 7 y 11, donde tiene lugar la reacción:

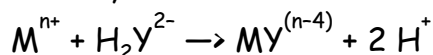


Como hay que tener en cuenta la sensibilidad del método, el viraje debe producirse a pequeñas concentraciones de  $\text{Mg}^{2+}$  (valores altos de  $\text{pMg}^{2+}$ ). Por ello, la zona óptima queda limitada entre pH 10 y 11.

### Otros indicadores químicos

Para algunas valoraciones complexométricas, especialmente las usadas para la determinación de Fe(III), existen indicadores químicos específicos. Así, por ejemplo, los complejos de color rojo que forma el Fe(III) con  $\text{SCN}^-$  pueden utilizarse para detectar el punto final de la valoración de Fe(III) en medio ácido, el cual se pone de manifiesto por la desaparición del color rojo en el punto de equivalencia\*.

En ocasiones se puede utilizar un indicador ácido-base operando de la forma siguiente: en la reacción,



se liberan dos moles de  $\text{H}^+$  por mol de  $\text{M}^{n+}$ , por lo que, después de añadido el agente complejante puede valorarse con una base. Para que el método sea aplicable es necesario que no se formen otros complejos distintos del considerado. Actualmente esta forma de proceder únicamente tiene interés histórico.

También pueden utilizarse gran número de **métodos instrumentales** para detectar el punto final de las valoraciones complexométricas. Posiblemente el método más utilizado sea la valoración potenciométrica con electrodo de mercurio, aunque también se usan valoraciones fotométricas, conductimétricas, amperométricas, etc. De cualquier forma, estos métodos solo se mencionan aquí, pero se tratarán en la parte correspondiente a Análisis Instrumental.

---

\* En realidad esta forma de proceder equivale a la de un indicador metalocrómico con ligandos monodentados.

## ERROR DE VALORACION

Es el que resulta cuando el punto final de la valoración difiere del punto de equivalencia.

Cuando se valora un metal, **M**, con un ligando, **L**, para formar un complejo, **ML**, el error relativo en el punto final, en tanto por uno, es:

$$\varepsilon = \frac{C_{L \text{ puesto}} - C_{M \text{ inicial}}}{C_M} = \frac{\{[ML] + [L]_{\text{final}}\} - \{[ML] + [M]_{\text{final}}\}}{C_M} = \frac{[L]_{\text{final}} - [M]_{\text{final}}}{C_M}$$

Desde el punto de vista analítico es importante conocer la magnitud del error cuando el punto de equivalencia no se alcanza ( $C_L < C_M$ ) o se ha sobrepasado en un cierto margen, que normalmente se expresa como  $\pm \Delta pM$

$$\Delta pM = pM_{\text{final}} - pM_{\text{equivalencia}}$$

o lo que es lo mismo,

$$-\Delta pM = \log[M]_{\text{final}} - \log[M]_{\text{equivalencia}} = \log \frac{[M]_{\text{final}}}{[M]_{\text{equivalencia}}}$$

$$10^{-\Delta pM} = \frac{[M]_{\text{final}}}{[M]_{\text{equivalencia}}}; [M]_{\text{final}} = [M]_{\text{equivalencia}} \cdot 10^{-\Delta pM}$$

Del mismo modo,

$$[L]_{\text{final}} = [L]_{\text{equivalencia}} \cdot 10^{-\Delta pL}$$

En el punto de equivalencia,  $[M]_{\text{equivalencia}} = [L]_{\text{equivalencia}}$

Si el error no es demasiado grande, la diferencia de volumen entre el punto de equivalencia y el punto final es despreciable, lo cual significa que,

$$\Delta pM = -\Delta pL$$

Entonces,  $[L]_{\text{final}} = [M]_{\text{equivalencia}} \cdot 10^{\Delta pM}$

$$\varepsilon = \frac{[L]_{\text{f}} - [M]_{\text{f}}}{C_M} = \frac{[M]_{\text{eq}} 10^{\Delta pM} - [M]_{\text{eq}} 10^{-\Delta pM}}{C_M} = \frac{[M]_{\text{eq}} [10^{\Delta pM} - 10^{-\Delta pM}]}{C_M}$$

Como en el punto de equivalencia,  $[M]_{\text{eq}} = [L]_{\text{eq}}$  y  $[ML]_{\text{eq}} \approx C_M$ ,

$$[M]_{\text{eq}} = \sqrt{\frac{[ML]_{\text{eq}}}{K'_{ML}}} = \sqrt{\frac{C_M}{K'_{ML}}}$$

siendo  $K'_{ML}$  la constante de formación condicional. Entonces,

$$\varepsilon = \frac{10^{\Delta pM} - 10^{-\Delta pM}}{\sqrt{C_M K'_{ML}}}$$

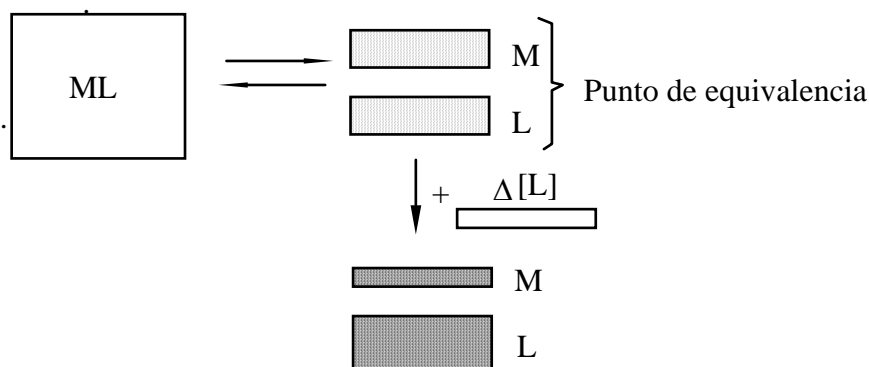
Cuando existan reacciones parásitas es preciso utilizar una constante condicional.

La expresión anterior puede simplificarse en los siguientes casos:

a) Cuando  $\Delta pM$  es grande. Entonces,

$$\varepsilon = \frac{10^{\Delta pM}}{\sqrt{C_M K'_{ML}}}$$

b) Cuando  $\Delta pM$  es pequeña. En el punto de equivalencia,  $[M]_{eq} = [L]_{eq}$  y, cuando, una vez alcanzado ese punto se añade una pequeña cantidad de L,  $\Delta[M]$  disminuirá simultáneamente la misma cantidad, es decir,  $\Delta[M] \approx -\Delta[L]$ .



El error será,

$$\varepsilon = \frac{\{[L]_{eq} + \Delta[L]\} - \{[M]_{eq} + \Delta[M]\}}{C_M} = \frac{2\Delta[L]}{C_M} = \frac{-2\Delta[M]}{C_M}$$

De acuerdo con los principios generales del cálculo diferencial,

$$\frac{d[M]}{[M]} = d \ln [M] = -2.3 d pM$$

y cuando las diferencias son pequeñas,

$$\Delta[M] = -2.3 [M] \Delta pM$$

El error es, entonces,

$$\varepsilon = \frac{-2\Delta[M]}{C_M} - \frac{4.6[M]\Delta pM}{C_M}$$

y, como,  $[M] = \sqrt{\frac{C_M}{K'_{ML}}}$ , entonces

$$\varepsilon = \frac{4.6 \sqrt{\frac{C_M}{K'_{ML}}} \Delta pM}{C_M} = \frac{4.6 \Delta pM}{\sqrt{C_M K'_{ML}}}$$

Esta ecuación es válida para valores de  $\Delta pM$  inferiores aproximadamente a 0.4.

Con muchos indicadores coloreados puede alcanzarse una precisión de  $\pm 0.2$  a  $\pm 0.5$  unidades de pM, lo que significa que los errores no sobrepasarán valores comprendidos entre  $\pm 0.5$  y  $\pm 1$  % cuando se valoran concentraciones superiores a  $10^{-3}$  M y para constantes condicionales superiores a  $10^8$ .

Concretamente, cuando  $C_M = 10^{-3}$  y  $K'_{ML} = 10^8$ ,

$$\varepsilon = \frac{4.6 \times 0.5}{\sqrt{10^{-3} \times 10^8}} = 7.3 \times 10^{-3} \rightarrow \varepsilon = 0.7 \%$$

Con métodos instrumentales se puede obtener una precisión de  $\pm 0.1$  unidad de pM, lo que hace posible realizar valoraciones con constantes poco favorables y diluciones altas. En estos casos, debe prestarse atención a otras potenciales fuentes de error experimental, lo que hace necesario utilizar material volumétrico, especialmente buretas, de alta precisión.

## DISOLUCIONES PATRON: PREPARACION Y NORMALIZACION

### Reactivos valorantes

La sustancia más utilizada con fines analíticos es la sal sódica del ácido etilendiaminotetraacético,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Este compuesto puede utilizarse como patrón primario previa purificación si no se dispone del producto suficientemente puro\*. Tanto si se utiliza directamente el producto comercial, como el purificado, es necesario secar a  $80^\circ\text{C}$  durante 3-4 días

---

\* La purificación del  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  se lleva a cabo preparando una disolución casi saturada (unos 10 g/100 ml de agua) a temperatura ambiente y añadiendo etanol hasta que se forme un precipitado permanente, que se filtra y se descarta. A la disolución se le añade un volumen igual de etanol y el precipitado obtenido se lava con acetona y éter y se seca al aire.

en un ambiente con humedad relativa del 50 %. No es aconsejable operar a temperaturas superiores debido a que puede producirse una pérdida parcial del agua de cristalización.

La sal anhidra,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ , que puede obtenerse secando a 120 °C en estufa de vacío, no es adecuada como patrón primario debido a su carácter higroscópico.

La forma ácida,  $\text{H}_4\text{Y}$ , se puede obtener en estado puro por tratamiento de una disolución de la sal di-sódica con ácido clorhídrico y posterior lavado y secado a 110 °C del precipitado obtenido. El ácido se utiliza en raras ocasiones como patrón primario, posiblemente por ser poco soluble en agua, si bien, para preparar una disolución patrón de AEDT se disuelve en NaOH y después se enrasa con agua.

Para almacenar las disoluciones de AEDT deben utilizarse recipientes de polietileno. El vidrio común libera cationes por contacto prolongado con las disoluciones, por lo que la concentración efectiva de AEDT disminuye con el tiempo. Sin embargo, el vidrio boro-silicatado, previamente lavado con una disolución fuertemente alcalina de AEDT durante varias horas puede usarse satisfactoriamente.

Para **normalizar** una disolución de AEDT (no es necesario si se ha utilizado un patrón primario) puede usarse una disolución patrón de  $\text{Zn}^{2+}$  (preparada disolviendo una cantidad exacta de cinc metálico en ácido clorhídrico) operando en medio amoniacal y con neT como indicador. De todas formas, el ideal es que las *disoluciones de AEDT se normalicen en las mismas condiciones en que se van a utilizar*. Así, por ejemplo, si se va a determinar calcio, lo deseable es normalizar el reactivo frente a una disolución patrón de  $\text{Ca}^{2+}$ , preparada a partir de  $\text{CaCO}_3$ .

## APLICACIONES

El AEDT y sus derivados se utilizan para la determinación de un gran número de especies químicas, principalmente cationes metálicos, individualmente o en mezclas. En la Tabla 6.3. se muestran algunos cationes metálicos que pueden determinarse con AEDT, así como las condiciones y el tipo de muestras que pueden analizarse.

Es necesario recordar que, en el caso de muestras reales, con frecuencia es necesario un tratamiento previo (lo mismo que en otros tipos



de volumetrías) a la valoración propiamente dicha. Además, frecuentemente, una misma muestra contiene varias especies, por lo que en ocasiones es necesario realizar separaciones previas (mediante precipitación, extracción, cromatografía, etc.) o recurrir a fenómenos de enmascaramiento. A continuación se consideran distintas formas de llevar a cabo las valoraciones complexométricas.

*Tabla 6.3.*  
*Algunas determinaciones volumétricas con AEDT*

	<b>Especie analizada</b>	<b>Condiciones (medio, indicador, etc.)</b>	<b>Productos objeto de análisis</b>
<b>DIRECTAS</b>	Bi(III)	pH=2.5. Violeta de pirocatecol	aleaciones, fármacos
	Ca(II)	pH>12. Murexida	aguas, fármacos, rocas, fluidos biológicos
	Cd(II)	tampón $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ . neT	aleaciones
	Co(II)	pH=6. Murexida	aleaciones, pinturas
	Cu(II)	pH=8. ( $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ ). Murexida	aleaciones, minerales
	Fe(III)	pH=4. Acido salicílico	cemento, aleaciones, hemoglobina, pulpa de papel
	Mg(II)	tampón $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ . neT	aguas, fluidos biológicos, pólvora, fármacos, suelos
	Mn(IV)	trietanolamina, ac. ascórbico tampón $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ . neT	escorias metalúrgicas, silicatos, aleaciones ferromanganeso
	Ni(II)	$\text{NH}_3$ . Murexida	baños electrodeposición, catalizadores
	Zn(II)	tampón $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ . neT	aleaciones
<b>RETROCESO</b>	Al(III)	pH=6.5. Acido salicílico reactivo valorante: Fe(III)	aleaciones, minerales de criolita ( $\text{F}_6\text{AlNa}_3$ ), arcillas, catalizadores de cracking
	Ga(III)	tampón $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ , neT reactivo valorante: Mn(II)	
	Sn(IV)	pH=5, 75 °C. violeta de pirocatecol reactivo valorante: Zn(II)	aleaciones, baños de electrodeposición

## 1. Valoraciones directas

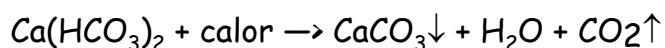
La forma de proceder consiste en añadir el indicador a la disolución a valorar, tamponada a un pH adecuado (frecuentemente alrededor de 9 con  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ ) para que la constante condicional del complejo sea lo suficientemente grande y para que se perciba claramente el viraje del

indicador, y finalmente valorar con disolución patrón de AEDT. Con frecuencia se utiliza un complejante auxiliar (muchas veces es el mismo tampón), como amoníaco, citrato, trietanolamina, etc. para evitar la precipitación del ión metálico.

### *Ejemplo. Determinación de la dureza del agua*

El agua que contiene disueltas cantidades apreciables de iones alcalinotérreos, principalmente  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , se llama *agua dura*, porque en contacto con jabón se originan productos insolubles (sales cálcicas y magnésicas de ácidos orgánicos). La dureza es un parámetro a determinar casi siempre que se lleva a cabo el análisis de un agua, si bien, el agua dura no se considera nociva para el consumo humano, siempre que no exceda un determinado límite. Es benéfica para el riego, porque los iones alcalinotérreos tienden a flocular las partículas coloidales del suelo, lo que incrementa la permeabilidad de éste al agua. Sin embargo, es perjudicial para algunos procesos e instalaciones industriales\*.

Los compuestos de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  presentes en el agua son casi siempre cloruros, sulfatos y bicarbonatos. La dureza debida a los bicarbonatos de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  se llama *dureza temporal*, porque puede eliminarse por ebullición, al tener lugar el proceso:



La dureza producida por los compuestos solubles de calcio y magnesio no puede eliminarse de esa manera y se conoce como *dureza permanente*.

Para la determinación de la *dureza total* (suma de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ ) se utiliza el siguiente procedimiento:

*"Poner un volumen adecuado de muestra, filtrada si es necesario, en un erlenmeyer colocado sobre una superficie blanca. Para una dureza total inferior a 100 mg/l utilizar 100 ml de agua, y para una dureza superior, usar 50 ml. Añadir 1 ml de tampón ( $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$  de pH 10) por cada 50 ml de muestra, mezclar bien y añadir 1 ml de sulfito sódico (inhibidor*

---

\* El agua dura no puede usarse en las calderas de vapor, pues las sales de calcio y magnesio se depositan como carbonatos en los tubos de ebullición formando una costra. Puesto que los compuestos inorgánicos conducen mal el calor, la incrustación es termoaislante y obliga a consumir mucho más combustible. Al aumentar el fuego puede ocurrir que los tubos de la caldera, separados del agua por el residuo sólido de carbonatos, se pongan al rojo y al dilatarse se desprendan de él. Si esto sucede, la costra puede romperse en fragmentos y el metal enrojecido quede al descubierto, que al ponerse en contacto con el agua, ésta se vaporice muy rápidamente y la enorme presión del vapor sobre la plancha metálica reblandecida la rompa con violencia, produciéndose una explosión.

para evitar interferencias de iones metálicos como  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) si es necesario. Mezclar y añadir dos gotas de disolución indicadora de neT. Valorar con disolución patrón de AEDT agitando continuamente. Añadir las últimas gotas del reactivo con intervalos de 3 a 5 segundos. Debe procurarse que el tiempo transcurrido desde la adición del tampón hasta el final de la valoración no exceda de 5 minutos".

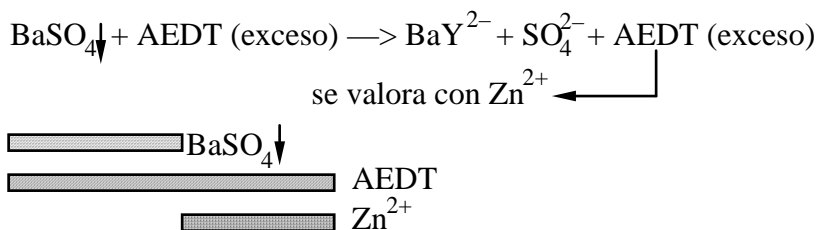
Para evaluar la *dureza cálcica* o la *magnésica* individualmente suele operarse de forma separada con dos alícuotas de la muestra. En una se determina la dureza total según el procedimiento previamente descrito, y en la otra se determina únicamente el contenido de  $\text{Ca}^{2+}$ . Para ello se valora con AEDT a pH mayor de 12 [el  $\text{Mg}^{2+}$  no interfiere por estar precipitado como  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ] en presencia de murexida como indicador.

El resultado suele expresarse en *grados hidrotimétricos* o *grados franceses*\* ( $^{\circ}\text{H}$  ó  $^{\circ}\text{f}$ ). El grado hidrotimétrico representa la dureza de una disolución que contenga 10 mg de  $\text{CaCO}_3$  por litro, o sea, 4 mg de calcio. Un agua cuya dureza sea menor de 60 mg de  $\text{CaCO}_3$  por litro se considera "blanda", mientras que si es mayor de 270 se considera "dura".

## 2. Valoraciones por retroceso

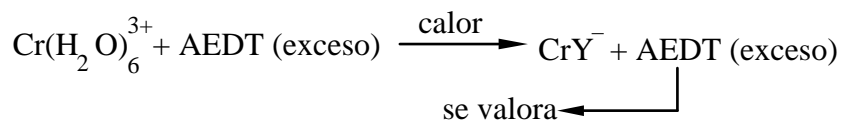
Consisten en añadir al analito un exceso conocido de AEDT y valorar el exceso con una disolución patrón de otro ión metálico. Estas valoraciones implican mayor error, pero algunos elementos no pueden valorarse directamente por alguna de las siguientes causas (entre otras):

a) Cuando el ión metálico a determinar precipita al pH de valoración. Así, el  $\text{Ba}^{2+}$  en presencia de  $\text{SO}_4^{2-}$  se puede determinar de la forma siguiente:



\* La dureza también puede expresarse en grados alemanes (centigramos de  $\text{CaO}$  por litro) o ingleses (gramos de  $\text{CaCO}_3$  por galón de agua o bien centigramos de  $\text{CaCO}_3$  por 701.5 ml de agua). 1 grado francés equivale a 0.56 grados alemanes y a 0.70 grados ingleses.

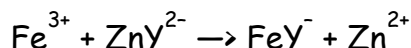
b) Cuando la especie a determinar reaccione lentamente con el reactivo. Por ejemplo, el  $\text{Cr}^{3+}$  puede determinarse así:



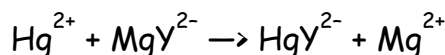
c) Cuando no se dispone de un buen indicador para la valoración directa. Por ejemplo, para  $\text{Tl}^+$ .

### 3. Valoraciones por desplazamiento

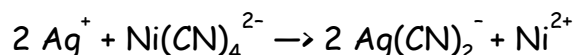
Si un ión metálico que forma con AEDT un complejo más estable que el de  $\text{Zn}^{2+}$  ó  $\text{Mg}^{2+}$  se trata con una disolución de  $\text{ZnY}^{2-}$ , tiene lugar una sustitución, y los iones  $\text{Zn}^{2+}$  pueden valorarse posteriormente con AEDT patrón. Así, puede determinarse  $\text{Fe}^{3+}$  de la forma siguiente:



La cantidad de  $\text{Zn}^{2+}$  liberado es equivalente a la cantidad de  $\text{Fe}^{3+}$ . El analito suele tratarse con un exceso del complejo  $\text{ZnY}^{2-}$  para desplazar el  $\text{Zn}^{2+}$ , que se valora posteriormente con una disolución patrón de AEDT. El  $\text{Hg}^{2+}$  también se determina de esta manera:



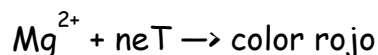
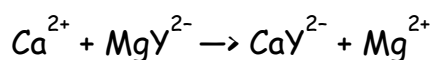
Puede ser factible una valoración por desplazamiento cuando no se dispone de indicador satisfactorio para un ión determinado. Así, no existen indicadores satisfactorios para la  $\text{Ag}^+$ . Sin embargo, este ión desplaza al  $\text{Ni}^{2+}$  de su complejo cianurado:



El  $\text{Ni}^{2+}$  liberado puede valorarse con AEDT.

La valoración directa de  $\text{Ca}^{2+}$  con neT es mala, al presentar el indicador un viraje muy poco nítido. Sin embargo, puede valorarse calcio con neT operando de la forma siguiente, en la que tiene lugar un proceso de desplazamiento: a la disolución de la muestra conteniendo solo  $\text{Ca}^{2+}$  se le añade neT y se valora con AEDT al que se le ha añadido una pequeña cantidad conocida de  $\text{Mg}^{2+}$ . El proceso que ocurre puede resumirse de la forma siguiente:

- Al añadir las primeras porciones del reactivo ( $\text{AEDT} + \text{MgY}^{2-}$ ) se produce el desplazamiento del  $\text{Mg}^{2+}$ , el cual con el indicador forma un complejo de color rojo:



(El complejo  $\text{CaY}^{2-}$  es más estable que el complejo  $\text{MgY}^{2-}$ )

- En el punto de equivalencia, cuando todo el ión  $\text{Ca}^{2+}$  está como  $\text{CaY}^{2-}$ ,

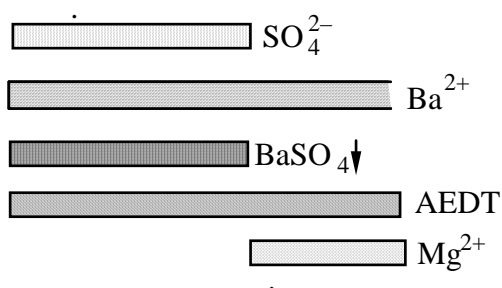


Hay que señalar que el indicador no consume AEDT, porque se añade en forma de complejo y ocurre la reacción de desplazamiento.

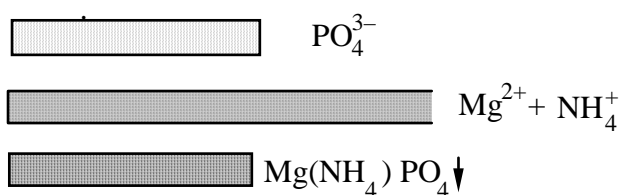
#### 4. Valoraciones indirectas

Muchas sustancias que no reaccionan con AEDT pueden determinarse por vía indirecta. Se muestran a continuación algunos ejemplos:

**a) Determinación de aniones.** El ión **sulfato** puede determinarse por precipitación con un exceso de  $\text{Ba}^{2+}$  a pH 1. El precipitado de  $\text{BaSO}_4$ , después de filtrado y lavado se hierve con un exceso de AEDT a pH 10, con lo que se disuelve, formándose  $\text{BaY}^{2-}$ . Finalmente, el exceso de AEDT se valora por retroceso con  $\text{Mg}^{2+}$



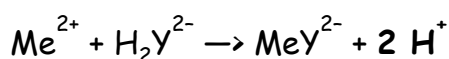
Operando de forma similar puede determinarse  $\text{PO}_4^{3-}$ :



El precipitado de  $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$  se disuelve en ácido acético y el  $\text{Mg}^{2+}$  se valora con AEDT.

**b) Determinación de  $\text{Na}^+$ .** El proceso es análogo al indicado para el fosfato. Consiste en precipitar con acetato de uranilo y cinc, y una vez filtrado y lavado, redissolver el precipitado en HCl y valorar el  $\text{Zn}^{2+}$ .

**c) Determinación alcalimétrica.** Como la reacción del AEDT con los iones metálicos libera iones  $\text{H}^+$ , éstos pueden valorarse con hidróxido sódico:



Esto proporciona una vía indirecta para la determinación del ión  $\text{Me}^{2+}$ .

**d) Determinación de sustancias orgánicas.** El método se basa en la reacción entre un exceso conocido de un ión metálico y la sustancia a determinar. Dependiendo de las características del sistema, se puede calcular la cantidad de componente orgánico midiendo la cantidad de ión metálico que ha reaccionado o la cantidad en exceso que permanece sin reaccionar. Así, por ejemplo, sustancias como nicotinamida, fenobarbital y teobromina precipitan con Hg(II), pudiéndose determinar el exceso de Hg(II) que permanece en disolución. Por otra parte, especies como cafeína, quinina, codeína, estricnina y morfina pueden precipitar en medio ácido como sales del anión  $\text{BiI}_4^-$  y el exceso de Bi(III) se determina con AEDT. Asimismo, puede determinarse el contenido de azúcar en multitud de productos tratando la muestra con cobre (II) en medio alcalino, con lo que se produce la reducción del cobre (II) a  $\text{Cu}_2\text{O}$ , determinando finalmente la cantidad de  $\text{Cu}_2\text{O}$  formado, o el exceso de cobre(II).

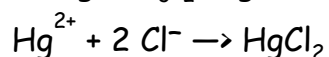
La determinación del grado de insaturación (dobles enlaces carbono-carbono) de un compuesto orgánico puede llevarse a cabo tratando la muestra con un exceso de acetato mercúrico en presencia de un catalizador, con lo que se produce la adición de Hg(II) al doble enlace. El Hg(II) que no ha reaccionado se determina añadiendo un exceso de AEDT y valorando por retroceso con Zn(II).

## VALORACIONES CON LIGANDOS MONODENTADOS

Dentro de este tipo de volumetrías se incluyen las basadas en la formación de especies poco disociadas, como halogenuros de mercurio (pueden considerarse complejos) y algunas que utilizan complejos propiamente dichos, como la valoración de cianuro con  $\text{Ag}^+$ .

### Mercurimetrías

El mercurio da lugar a una serie de compuestos inorgánicos, como el  $\text{HgCl}_2$ , que están muy poco disociados en disolución acuosa. Por ello, los cloruros pueden valorarse con  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  según la reacción:

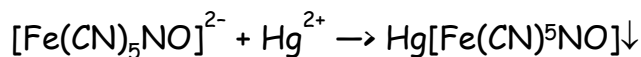


El ión  $\text{Hg}^{2+}$  forma los siguientes complejos clorurados:  $\text{HgCl}^+$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgCl}_3^-$  y  $\text{HgCl}_4^{2-}$ , cuyas constantes son:  $\log K_1=6.7$ ,  $\log K_2=6.5$ ,  $\log K_3=0.7$  y  $\log K_4=1.1$ .

Con estos datos se puede obtener el diagrama logarítmico  $\log C-\text{pHg}^{2+}$ , y en cuyos detalles de construcción no debemos entrar aquí. En la Figura 6.5. se muestra el mencionado diagrama para una concentración inicial 0.1 M, así como la curva de valoración correspondiente.

En el punto de equivalencia,  $[\text{Cl}^-] = [\text{HgCl}^+]$  y la concentración de  $\text{Hg}^{2+}$  es  $10^{-6.7}$  M.

Como **indicador** se utiliza una sustancia que reaccione de forma visible con ese  $\text{Hg}^{2+}$  libre. El *nitroprusiato sódico* es un indicador adecuado, pues forma un compuesto poco soluble con  $\text{Hg}^{2+}$ , pero no reacciona con cloruro ni con bromuro.



Se opera en medio ácido nítrico y puede valorarse cloruro hasta concentraciones del orden de  $5 \times 10^{-4}$  M.

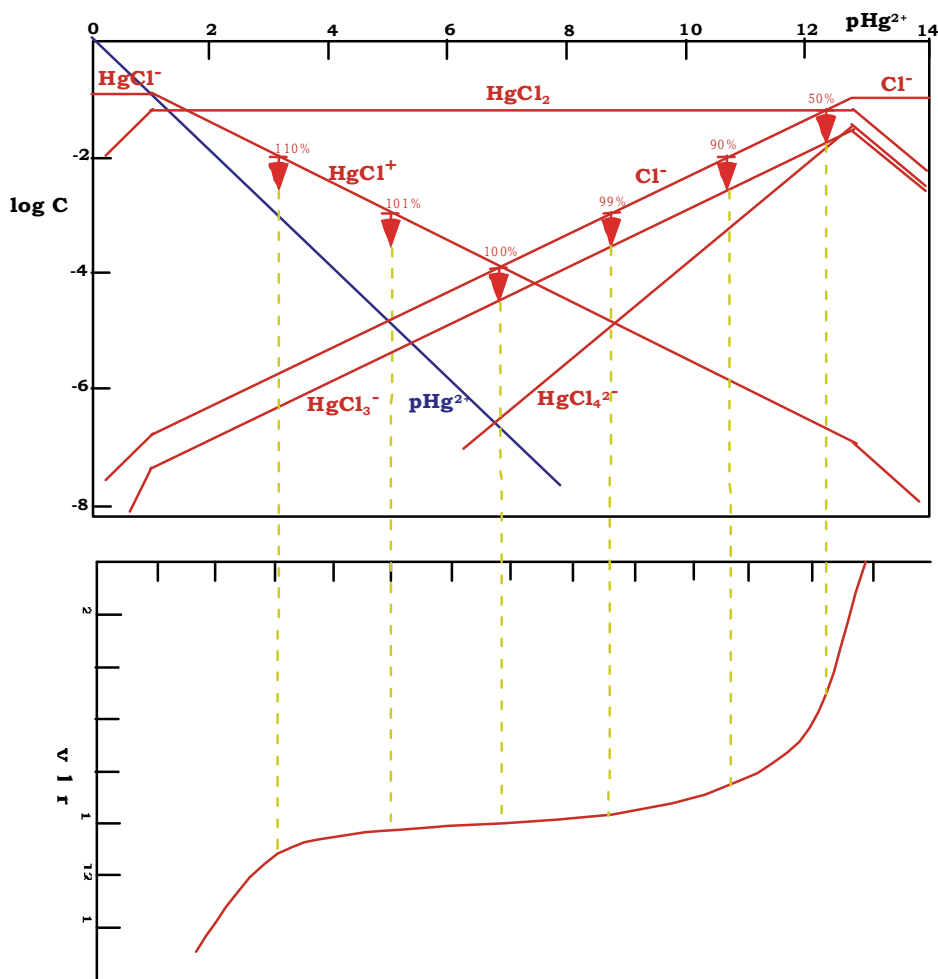
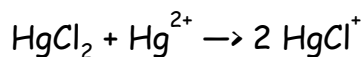


Figura 6.5. Curva de valoración de  $\text{Cl}^-$  con  $\text{Hg}^{2+}$ .  $[\text{Cl}^-]$  inicial = 0.1 M

En disoluciones diluidas, la disociación de los complejos clorurados de mercurio hace que la concentración de  $\text{Hg}^{2+}$  aumente, lo que puede adelantar la aparición del precipitado de nitroprusiato mercúrico, cometiéndose un error por defecto, mientras que en disoluciones concentradas la formación de  $\text{HgCl}^+$  por la reacción,



tiende a retrasar la aparición del precipitado y el error en este caso es por exceso. Por ello es necesario hacer la correspondiente corrección empírica.

El método es de gran importancia práctica al hacer posible la valoración directa de cloruro en medio ácido. **Interfieren** aquellos iones que precipitan con nitroprusiato,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ , etc., y aquellas especies que formen complejos con  $\text{Hg}^{2+}$ .



También pueden emplearse otros indicadores, como difenilcarbocida o difenilcarbazona, que originan precipitado violeta con  $\text{Hg}^{2+}$ . Con el primero, el pH óptimo es el comprendido entre 1.5 y 2 y con el segundo, entre 3.2 y 3.3. En este último caso suele usarse un indicador ácido-base auxiliar (azul de bromofenol) para ajustar el pH.

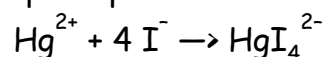
La determinación de **bromuro** se lleva a cabo de forma análoga, pero la corrección del indicador es distinta.

La determinación de **yoduro** no puede efectuarse con nitroprusiato como indicador debido a que el yoduro mercuríco es poco soluble y además tiene color rojo intenso.

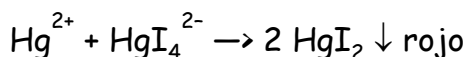
Las constantes de los complejos yodurados de  $\text{Hg}^{2+}$ ,

$$\log K_1=12.9, \log K_2=10.9, \log K_3=3.8, \log K_4=2.2$$

indican que el  $\text{HgI}_4^{2-}$  es mucho más estable que los correspondientes de cloruro y bromuro. Por ello, cuando se añade  $\text{Hg}^{2+}$  a una disolución ácida que contiene yoduro, la reacción principal es



Un pequeño exceso de  $\text{Hg}^{2+}$  origina una turbidez roja de  $\text{HgI}_2$ , producido según,



Los cálculos realizados a partir de las constantes de los complejos y del producto de solubilidad del  $\text{HgI}_2$  indican que el punto final se percibe antes del punto de equivalencia debido a que la concentración de  $\text{HgI}_2$  que deja libre el complejo  $\text{HgI}_4^{2-}$  es mayor que su solubilidad. Por ello hay que hacer la correspondiente corrección, que puede ser empírica o teórica\*.

---

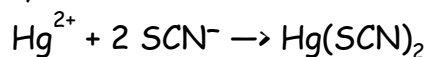
\* Según el equilibrio de disociación  $\text{HgI}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{HgI}_2 + 2 \text{I}^-$ ,

$$K = \frac{[\text{HgI}_2][\text{I}^-]^2}{[\text{HgI}_4^{2-}]}; [\text{I}^-] = \sqrt{\frac{[\text{HgI}_4^{2-}]}{[\text{HgI}_2]} K}$$

El número de moles de  $\text{HgI}_2$  es la mitad del número de moles de  $\text{I}^-$ . El **exceso** de  $\text{HgI}_2$  presente en el punto de equivalencia, y responsable de que el precipitado aparezca antes, es la diferencia entre el  $\text{HgI}_2$  que deja libre el  $\text{HgI}_4^{2-}$  y la solubilidad del  $\text{HgI}_2$ :

### Determinación de $\text{Hg}^{2+}$ con $\text{SCN}^-$

La reacción entre el ión  $\text{Hg}^{2+}$  y el tiocianato para formar tiocianato mercúrico poco disociado,



puede utilizarse para determinar tiocianato o para determinar  $\text{Hg}^{2+}$ . En el primer caso se valora con nitrato mercúrico en medio ácido y en presencia de  $\text{Fe}^{3+}$ , hasta que desaparezca el color rojo del tiocianato férrico, y en el segundo el punto final se detecta por la aparición del color rojo.

Si la concentración de  $\text{Hg}^{2+}$  es grande, se forma un precipitado antes del punto final, pero no interfiere con la apreciación del color.

Esta valoración es una de las mejores para la determinación volumétrica de  $\text{Hg}^{2+}$ .

### Determinación de cianuro con $\text{Ag}^+$

La valoración de cianuro con  $\text{Ag}^+$  (*valoración de Liebig*) está basada en una reacción mixta de formación de complejos y de precipitación. Al añadir  $\text{Ag}^+$  a una disolución conteniendo un cianuro alcalino se forma un complejo cianurado soluble,  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  y la posterior adición de  $\text{Ag}^+$  origina la aparición de un precipitado de argentocianuro de plata.



En la Tabla 6.4. se muestran los valores con los que se ha obtenido la curva de valoración representada en la Figura 6.6.

Los cálculos se han realizado de la siguiente manera:

- **Antes del punto de equivalencia.** La concentración de  $\text{Ag}^+$  se obtiene a partir del equilibrio de formación del complejo  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  ( $\log \beta_2=20.5$ )

$$\text{exceso} = [\text{HgI}_2] - s_{\text{HgI}_2} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{[\text{HgI}_4^{2-}]}{s_{\text{HgI}_2}}} \cdot K - s_{\text{HgI}_2}; \quad K = 10^{-6}; \quad s_{\text{HgI}_2} = 1.3 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{exceso} = 4.4 \cdot 10^{-2} \sqrt{[\text{HgI}_4^{2-}]} - 1.3 \cdot 10^{-4}$$

$$[Ag^+] = \frac{[Ag(CN)_2^-]}{\beta_2 \cdot [CN^-]^2}$$

Las concentraciones de  $Ag(CN)_2^-$  y de  $CN^-$  se obtienen considerando que la reacción de formación del complejo se produce de forma prácticamente cuantitativa.

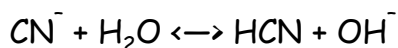
*Tabla 6.4.*

*Curva de valoración de 50 ml de  $CN^-$  0.2 M con  $Ag^+$  0.1 M.*

ml de $Ag^+$	Especies presentes	$pAg^+$
0	$CN^-$	—
10		22.4
40	$CN^-$ , $Ag(CN)_2^-$ , ( $Ag^+$ )	19.1
45		18.5
50		10 (7.7)
60		9.9
70		9.7
80	$Ag[Ag(CN)_2] \downarrow$ , $Ag(CN)_2^-(CN^-)$ ,	9.5
90	( $Ag^+$ ) (ver texto)	9.2
95		8.8
100		5.6
110		2.2
120		1.9

- *En el punto de equivalencia.*  $[Ag(CN)_2^-] = 0.050$  y  $[Ag^+] = 1/2 [CN^-]$ , con lo que  $pAg^+ = 7.67$ .

En realidad, el  $pAg^+$  es menor que 7.67, ya que la concentración real de  $CN^-$  es menor que la prevista, debido a que una parte reacciona con el agua para originar HCN:



Según esto, el valor correcto de  $[\text{Ag}^+]$  en el punto de equivalencia se obtiene de

$$[\text{Ag}^+] = 1/2 \{[\text{CN}^-] + [\text{HCN}]\}$$

La  $[\text{HCN}]$  se obtiene del equilibrio ácido-base del  $\text{CN}^-$ , de forma que el  $\text{pAg}^+$  real en el punto de equivalencia es 6.66.

Sin embargo, antes de que la concentración de  $\text{Ag}^+$  alcance ese valor, empieza a precipitar  $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ . Concretamente, el precipitado comienza a formarse cuando

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]} = \frac{5 \cdot 10^{-12}}{0.05} = 10^{-10} \Rightarrow \text{pAg}^+ = 10$$

Este valor de  $\text{pAg}^+$  indica que el precipitado comienza a formarse antes de que se alcance el punto de equivalencia, con lo que teóricamente se comete un error por defecto. Sin embargo, hay que considerar en primer lugar que cuando  $\text{pAg}^+ = 10$  el tramo de la curva de valoración es muy inclinado y, además, aunque el precipitado comience a formarse a  $\text{pAg}^+ = 10$ , no se *detecta* hasta que se ha añadido una cantidad de  $\text{Ag}^+$  un poco mayor.

- **Después del punto de equivalencia.** Los valores de  $\text{pAg}^+$  se obtienen a partir del producto de solubilidad del  $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ .

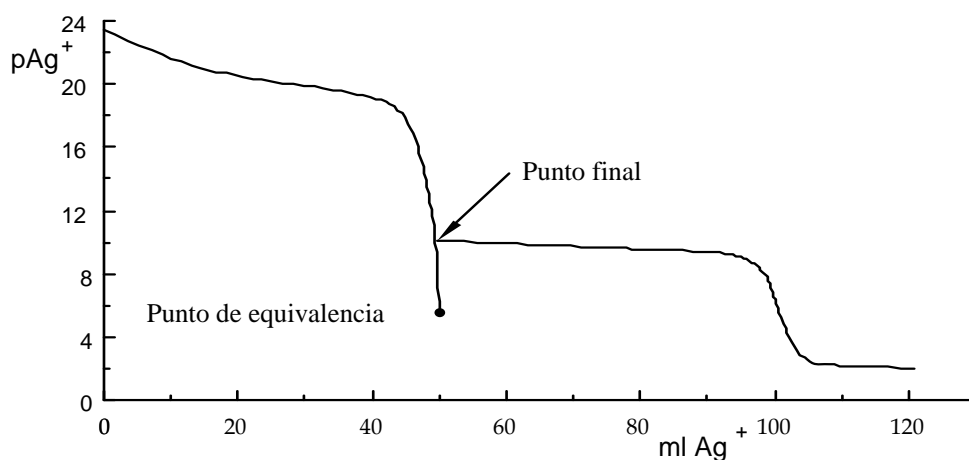


Figura 6.6. Curva de valoración de 50 ml de  $\text{CN}^-$  0.2 M con  $\text{Ag}^+$  0.1 M.

El **error de valoración** se calcula mediante la expresión:

$$\varepsilon = \frac{2[\text{Ag}^+]_{\text{puesta}} - [\text{CN}^-]_{\text{puesto}}}{[\text{CN}^-]_{\text{inicial}}}$$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{puesta}} = [\text{Ag}(\text{CN})_2^-] + [\text{Ag}^+]$$

$$[\text{CN}^-]_{\text{puesto}} = 2 [\text{Ag}(\text{CN})_2^-] + [\text{CN}^-]$$

$$\varepsilon = \frac{2([\text{Ag}(\text{CN})_2^-] + [\text{Ag}^+]) - 2[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] - [\text{CN}^-]}{[\text{CN}^-]_{\text{inicial}}} = \frac{2. [\text{Ag}^+]_{\text{final}} - [\text{CN}^-]_{\text{final}}}{[\text{CN}^-]_{\text{inicial}}}$$

En el punto final,

$$[\text{Ag}^+]_{\text{final}} = 10^{-10}$$

$$[\text{CN}^-]_{\text{final}} = \sqrt{\frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Ag}^+] \beta_2}} = \sqrt{\frac{0.050}{10^{-10} \cdot 1.26 \times 10^{21}}} = 10^{-6.2}$$

El error de valoración es:

$$\varepsilon = \frac{2 \cdot 10^{-10} - 10^{-6.2}}{0.200} \cdot 100 = -10^{-3}$$

Generalmente se prefiere trabajar en medio amoniacal y en presencia de una pequeña cantidad de yoduro (modificación de Denigés). El complejo amoniacal de plata,  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  es menos estable que el cianurado, pero lo suficiente para impedir la precipitación de  $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ . El punto final se detecta por la aparición de precipitado amarillo de  $\text{AgI}$ .

### Disoluciones patrón

Las disoluciones patrón de  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Hg}^{2+}$  se preparan de la forma siguiente:

**Plata (I).** La disolución patrón de  $\text{Ag}^+$  puede prepararse directamente a partir de  $\text{AgNO}_3$ . Esta sal se puede obtener en las condiciones de pureza exigida para las sustancias tipo primario. Solo es necesario secar primero a  $110^\circ\text{C}$  y después durante unos 15 minutos a  $220\text{--}240^\circ\text{C}$  para eliminar el agua ocluida en los cristales. La disolución acuosa de nitrato de plata debe conservarse en frascos de color topacio.

Aunque no es necesario valorar la disolución de nitrato de plata si se ha preparado a partir del producto puro, es conveniente disponer de una disolución patrón de cloruro para controlar la concentración de la disolución

de  $\text{Ag}^+$  con el tiempo. Para ello puede emplearse  $\text{NaCl}$  suficientemente puro, previamente secado a  $270^\circ\text{C}$  hasta peso constante.

**Mercurio (II).** Puede prepararse una disolución de  $\text{Hg}^{2+}$  directamente a partir de mercurio metálico, disolviendo en  $\text{HNO}_3$ , hirviendo hasta la expulsión de los óxidos de nitrógeno y enrasando con agua.

Es más frecuente partir de nitrato mercúrico (no patrón primario), disolver en  $\text{HNO}_3$  (0.8 M) y posteriormente valorar con tiocianato patrón, con  $\text{Fe(III)}$  como indicador. También se puede partir de perclorato mercúrico, cuya disolución es más estable y casi neutra, por ser esta sal menos hidrolizable. En cualquier caso, es necesaria la normalización posterior.