

## APLICACIONES ANALITICA DE LOS COMPLEJOS

---

➤ **Propiedades físicas y químicas de los complejos son utilizables para la obtención de información analítica.**

➤ **Las propiedades más importantes para fines analíticos son:**

- a) **color**
- b) **actividad magnética**
- c) **propiedades ácido-base**
- d) **propiedades óxido - reducción**
- e) **estequeometría definida**

➤ **Uso de complejos en química analítica:**

<b>Identificación de elementos</b>	<b>(Análisis cualitativo)</b>
<b>Cuantificación de elementos</b>	<b>(Análisis cuantitativo)</b>
<b>Separación de elementos</b>	<b>(pretratamiento de muestras)</b>

➤ **Las aplicaciones analíticas más frecuentes de los complejos son:**

- 1.- Titulaciones complejométricas**
- 2.- Colorimetría de complejos**
- 3.- Gravimetría de complejos**
- 4.- Extracción por solventes**

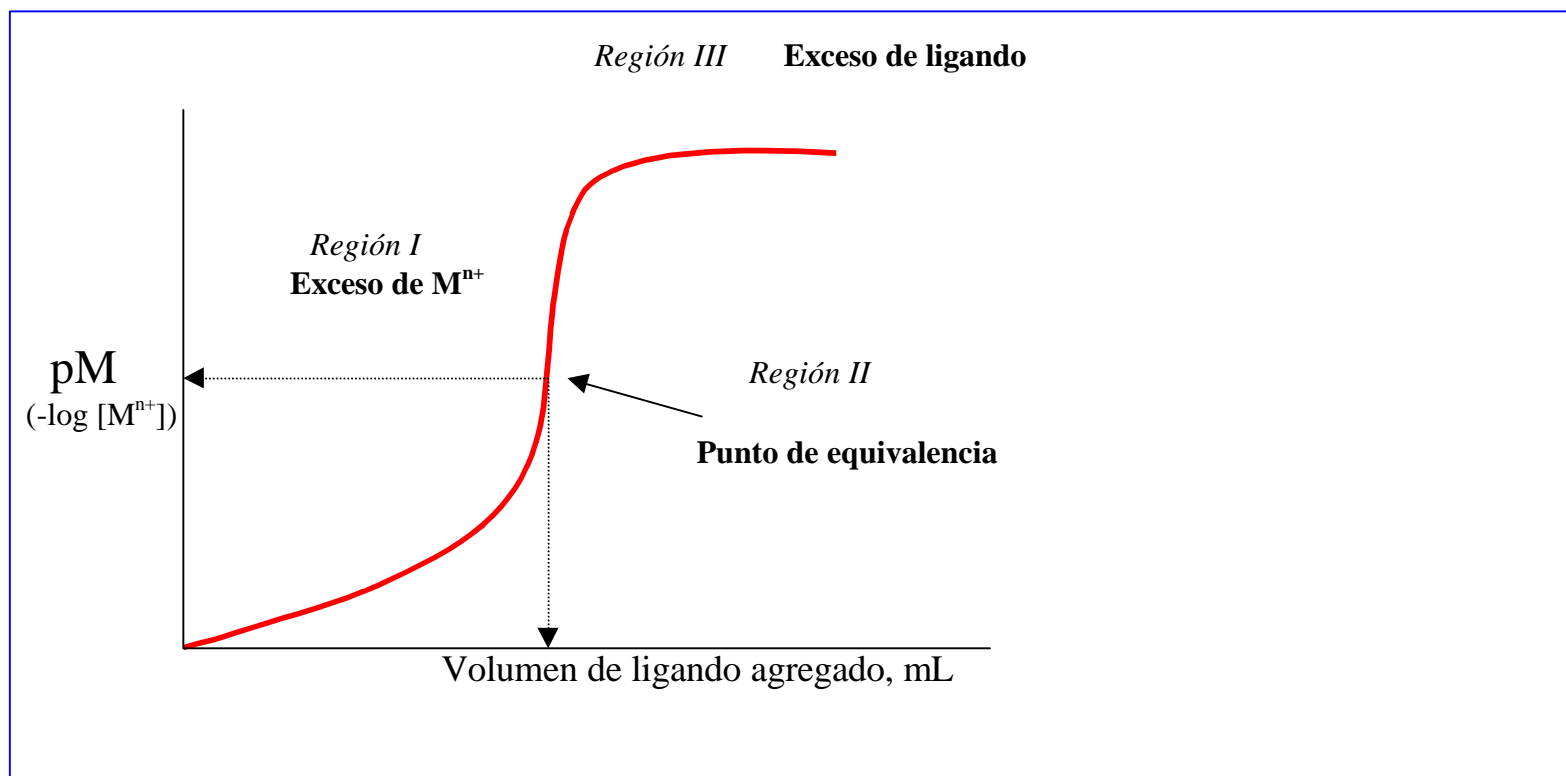
# TITULACIONES COMPLEJOMÉTRICAS

➤ En las titulaciones complejométricas, la reacción entre analito y titulante es la formación de un complejo.

Ión metálico	=	analito	(especie a titular)
Ligando	=	titulante	(solución estándar de concentración conocida)

➤ La reacción química entre analito y titulante debe ser rápida, cuantitativa y estequiométrica.

➤ Curva de titulación



## REGIONES DE LA CURVA DE TITULACIÓN

---

### Región I :

El exceso de  $M^{n+}$  . Existe fracción de  $M^{n+}$  que no ha reaccionado con el titulante.  
La disociación del complejo se asume despreciable.

### Región II: Punto de equivalencia:

Existe en solución igual concentración de metal  $M^{n+}$  y ligando.  
La concentración del metal está dada sólo por la disociación del complejo.

$$\textit{Equivalentes de ligando} = \textit{Equivalentes de}$$

### Región III:

Prácticamente todo el metal esta formando complejo y la concentración de  $M^{n+}$  libre es muy pequeña. Existe un exceso de ligando.

## Localización del Punto de Equivalencia

- **Indicador** o **indicador metalocrómico**

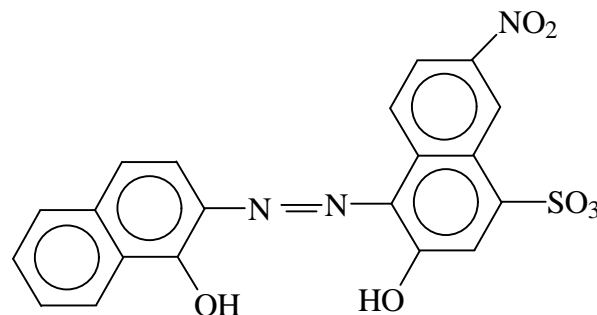
El indicador forma complejo [M-Ind.] de *color característico* antes del punto de equivalencia.

La constante de formación debe ser menor a la del complejo metal-ligando titulante.

$$K_{f\text{M-Ind.}} < K_{f\text{M-Lig.}}$$

- Al añadir el ligando titulante se forma un complejo más estable [M-Lig] y de mayor  $K_f$ , por lo que cambia o desaparece el color anterior en el punto de equivalencia dado por [M-Ind.].

*Negro de eriocromo T:*



## ***APLICACIÓN DE TITULACIÓN DE COMPLEJOS: “DUREZA DEL AGUA”***

---

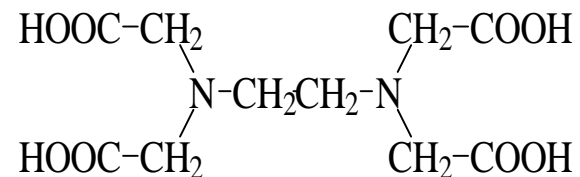
- Representa el contenido total de alcalinos térreos en el agua.
- La concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  es preponderante (Conc.  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{Sr}^{2+}$  muy baja).
- El resultado se expresa como  $\text{mg CaCO}_3/\text{L}$ .
- La concentración límite es  $60 \text{ mg/L CaCO}_3$ .

**Agua blanda** < 60  $\text{mgCaCO}_3/\text{L}$  < **Agua dura**

## “DUREZA DEL AGUA”

---

### ➤ Procedimiento y reactivos



- Agente titulante : EDTA a pH 10.
- Indicador : negro de eritrocromo
- Reactivo enmascarante :  $\text{CN}^-$
- Forma complejos estables :  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$   
impide formación de complejos con EDTA
- El  $\text{Fe}^{3+}$  se reduce a  $\text{Fe}^{2+}$  con ácido ascórbico.

# COLORIMETRÍA DE COMPLEJOS

---

- Los complejos presentan normalmente una actividad óptica = *ABSORCION DE REM*
- La absorción se produce al excitar electrones del enlace covalente dativo = *ESPECTROMETRIA DE ABSORCION MOLECULAR*.
- Si un complejo absorbe radiación luminosa en el rango visible al ojo humano (400nm - 800 nm), su determinación se denomina = *ANÁLISIS COLORIMÉTRICO*.
- Complejo absorbe sólo ciertas longitudes de onda de la luz (380-780 nm) = *ESPECTROGRAMA*
- El ojo humano detecta las longitudes de onda no absorbidas (reflejadas) = *COLOR COMPLEMENTARIO*.

# ANÁLISIS COLORIMÉTRICO

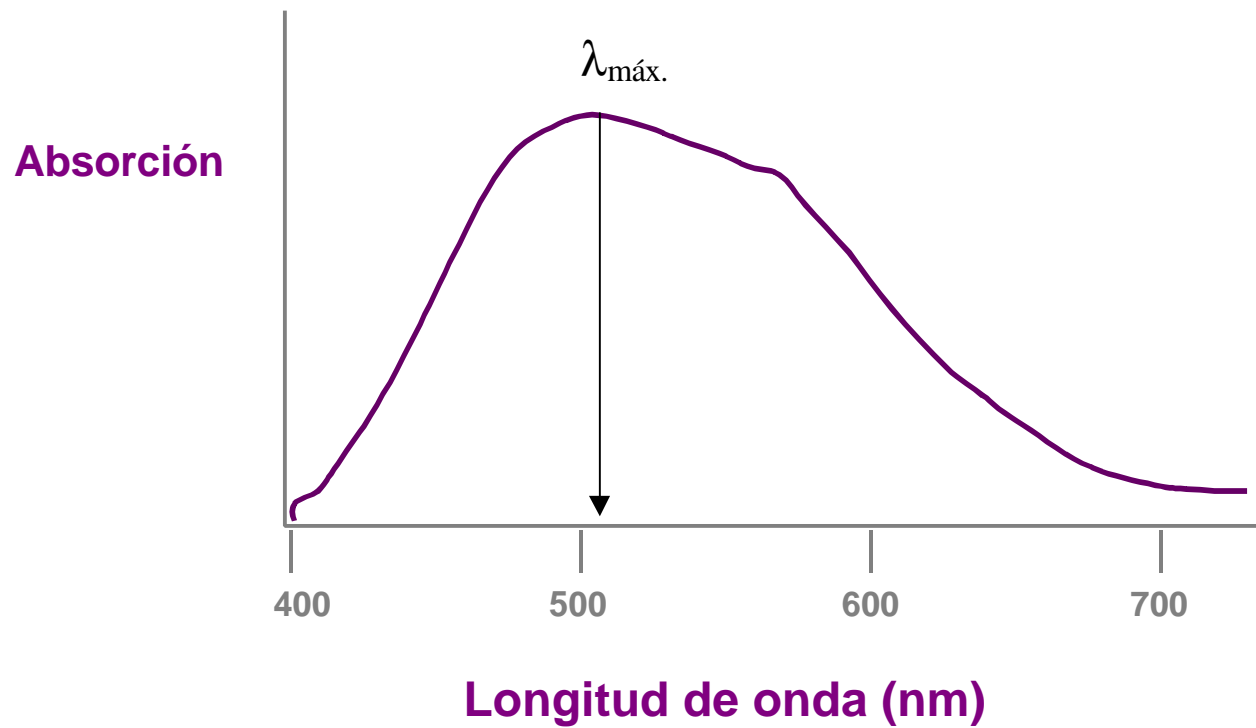
## A) CUALITATIVO      B) CUANTITATIVO

<b>LONG. DE ONDA (nm)</b>	<b>COLOR ABSORBIDO CUANTITATIVO</b>	<b>COLOR OBSERVADO CUALITATIVO</b>
<b>300-420</b>	<b>Violeta</b>	<b>Amarillo -verde</b>
<b>420-440</b>	<b>Azul-violeta</b>	<b>Amarillo</b>
<b>440-470</b>	<b>Azul</b>	<b>Anaranjado</b>
<b>470-500</b>	<b>Verde azul</b>	<b>Rojo</b>
<b>500-520</b>	<b>Verde</b>	<b>Púrpura</b>
<b>520-550</b>	<b>Amarillo-verde</b>	<b>Violeta</b>
<b>550-580</b>	<b>Amarillo</b>	<b>Azul-violeta</b>
<b>580-620</b>	<b>Anaranjado</b>	<b>Azul</b>
<b>620-680</b>	<b>Rojo</b>	<b>Verde-Azul</b>
<b>680-780</b>	<b>Púrpura</b>	<b>Verde</b>

# ESPECTROGRAMA DE COMPLEJOS

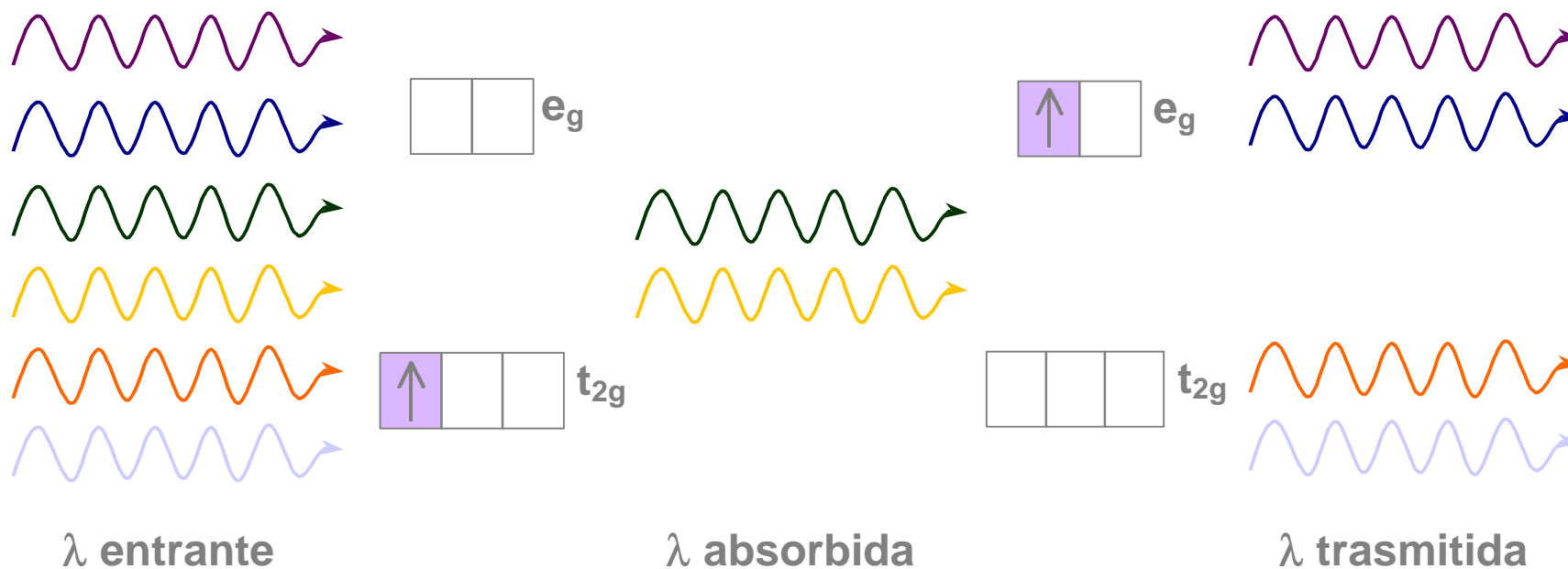
Explica el Color de los Complejos:

$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$  ABSORBE VERDE



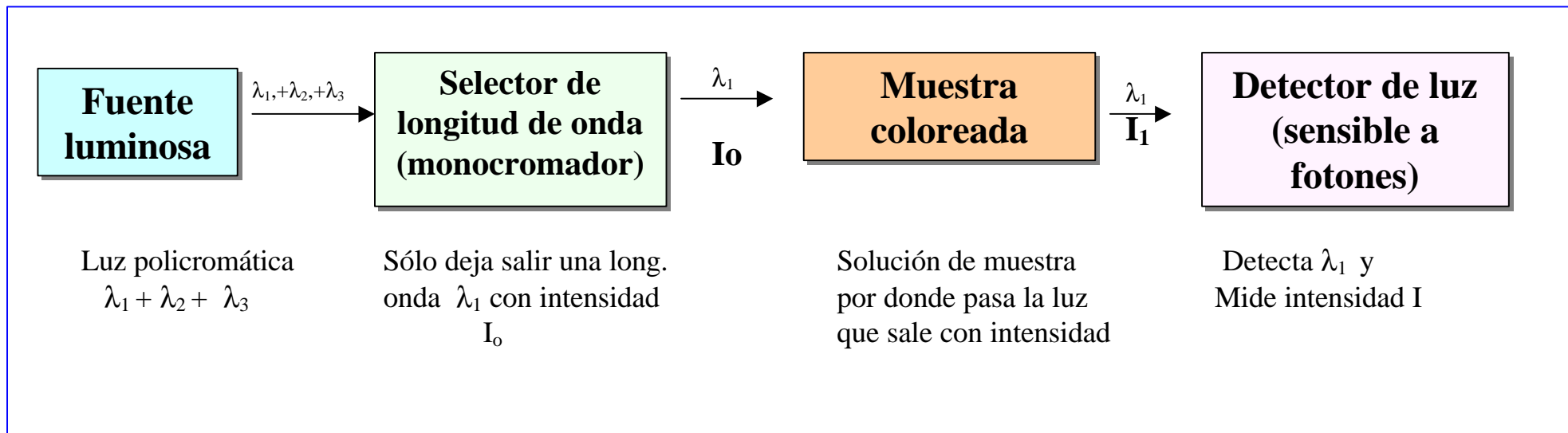
# REPRESENTACION DE ABSORCION MOLECULAR DE UN COMPLEJO

---



## ¿Cómo se aplica la absorción de luz de los complejos en forma cuantitativa?

- En los complejos la parte que absorbe luz son los electrones aportados por los ligandos, el metal aporta los orbitales.
- La absorción de REM es proporcional a la concentración del metal.
- El principio de la medición colorimétrica es el siguiente:



# COLORIMETRÍA CUANTITATIVA

---

## TEORÍA DE ABSORCIÓN MOLECULAR

- Si un compuesto absorbe luz, la intensidad o potencia del haz disminuye:

$$(intensidad\ de\ entrada) \quad I_0 > I \quad (\text{intensidad de salida})$$

- La transmitancia (T), es la fracción de luz incidente que sale de la muestra.

$$T = \frac{I}{I_0}, \quad \text{donde T varía de}$$

- La Absorbancia

$$A = \log_{10} \left( \frac{I_0}{I} \right) = -\log T$$

# RELACIÓN ENTRE ABSORBANCIA (A) Y TRANSMITANCIA (T)

---

➤ Existe una relación inversa y logarítmica entre A y T.

$I/I_0$	% T	A
1	100	0
0.1	10	1
0.01	1	2

➤ La absorbancia de un compuesto (complejo) es proporcional a su concentración y se relaciona por la *Ley de Lambert -Beer*.

$$A = \epsilon b c$$

- c concentración del compuesto que absorbe
- b espesor de la muestra, también llamado camino óptico en la muestra (cubeta)
- $\epsilon$  coeficiente de absorción molar (es una constante para cada compuesto)

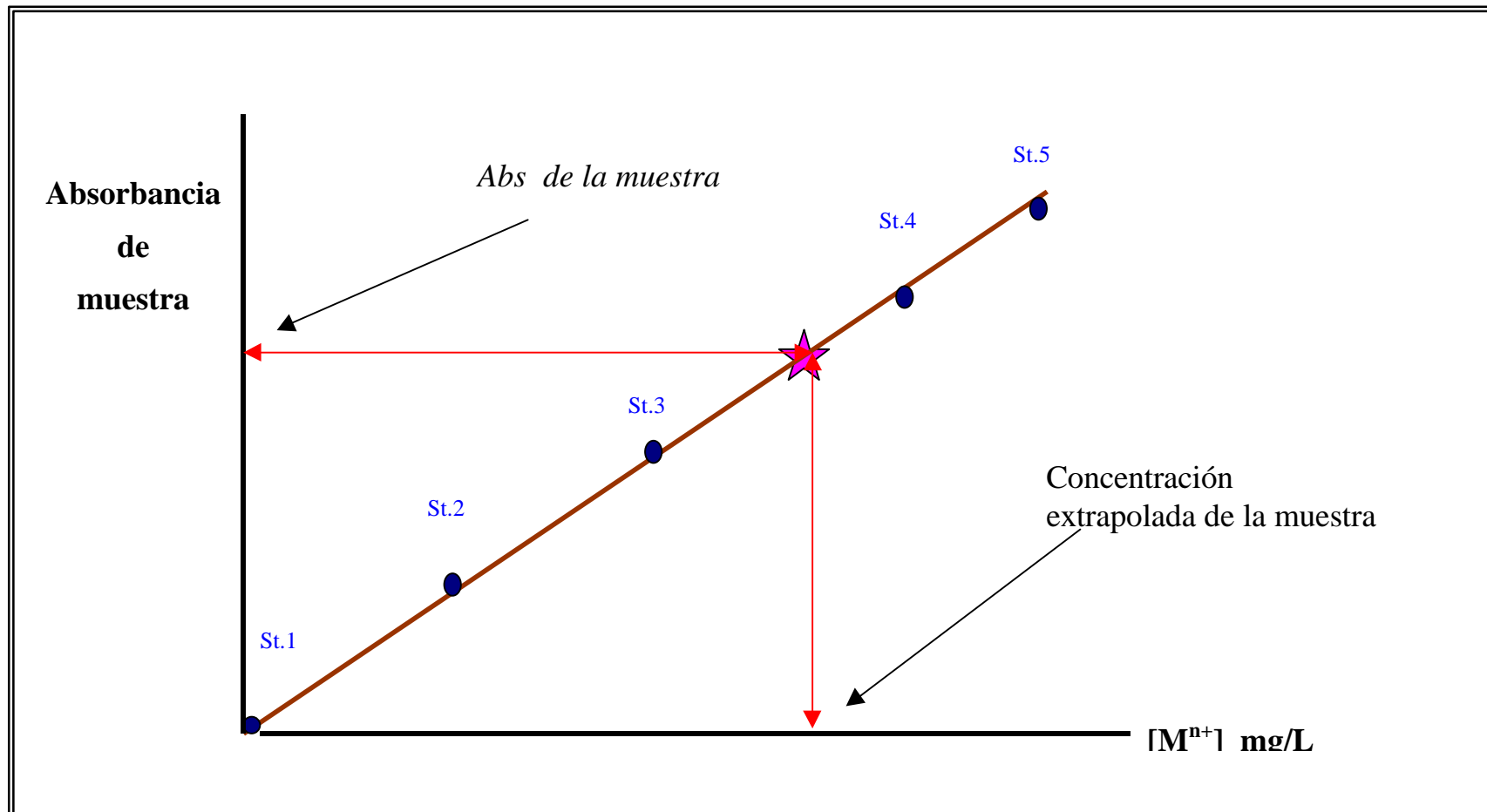
## Aplicación analítica Cuantitativa

---

- Absorción (A) del complejo ( $Ml_n$ ) es proporcional a su concentración.
- Concentración desconocida de  $M^{n+}$  y exceso de  $L^{n-}$  se formará un complejo  $Ml_n$  con color  $K_{ML}$  que absorbe a  $\lambda_x$ .
- La cantidad de complejo está determinada por la concentración de  $M^{n+}$
- Para medir la absorción se usa “espectrometro de absorción molecular UV-VIS”
- (mide REM absorbida en rango ultravioleta y visible).
- Los valores de la  $\lambda_x$ . (longitud de onda de mayor absorción del complejo) y  $\epsilon$  (coeficiente de absorción) se obtienen generalmente de tablas y también experimentalmente en un espectrograma (ABS v/s  $\lambda$ ).

## PROCEDIMIENTO

- Se preparan 5 ó 6 estándares con concentración creciente de  $M^{n+}$ : 0-2-4-6-8-10 mg/L
- Se agrega ligando L para formar complejo (igual cantidad a todos).
- Se construye una curva de calibración A v/s  $C_M^{n+}$  a longitud de onda dada.



## COLORIMETRÍA DE METALES CON DITIZONA

Elemento	Complejo	pH óptimo	Solvente extracción	Color a medir	$\lambda_{\text{máx.}}$
Ag	Ag[Dt <sub>z</sub> ]	1-7	< CCl <sub>4</sub>	Amarillo	462
Au	Au[Dt <sub>z</sub> ] <sub>2</sub>	~2	CCl <sub>3</sub> H	Amarillo oro	405
Cd	Cd[Dt <sub>z</sub> ] <sub>2</sub>	6-14	CCl <sub>4</sub>	Rosado rojo	502
Co	Co[Dt <sub>z</sub> ] <sub>2</sub>	6-10	CCl <sub>4</sub>	Rojo-violeta	542
Cu	Cu[Dt <sub>z</sub> ] <sub>2</sub>	2-5	CCl <sub>4</sub>	Rojo-violeta	550
Fe	Fe[Dt <sub>z</sub> ] <sub>3</sub>	7-8	CCl <sub>4</sub>	Violeta-rojo	555
Mn	Mn[Dt <sub>z</sub> ] <sub>2</sub>	~10	CCl <sub>3</sub> H	Café-violeta	--
Ni	Ni[Dt <sub>z</sub> ] <sub>2</sub>	6-9	CCl <sub>4</sub>	Café-violeta	665
Pb	Pb[Dt <sub>z</sub> ] <sub>2</sub>	6-10	CCl <sub>4</sub>	Rojo-carmín	520
Sn	Sn[Dt <sub>z</sub> ] <sub>2</sub>	5-9	CCl <sub>4</sub>	Rojo	520
Zn	Zn[Dt <sub>z</sub> ] <sub>2</sub>	6-9	CCl <sub>4</sub>	Púrpura-rojo	538
Hg	Hg[Dtz] <sub>2</sub>	1-4	CCl <sub>4</sub>	Naranja	485

## ESPECIFICIDAD E INTERFERENCIAS

---

- Los ligandos no son específicos y reaccionan con varios metales
- Se debe aplicar el pH óptimo para hacer reaccionar sólo el metal deseado
- También se puede agregar un ligando 2 llamado “agente enmascarante”.

### **Ejemplo de Regulación de Especificidad de acuerdo al pH:**

- Mezcla de  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ : Se desea determinar sólo  $\text{Cu}^{2+}$ .
  1. Tratamiento muestra: El pH indicado será  $< 4$  : sólo se forma  $\text{Cu}(\text{Dt}_z)_2$ .
  2. Medir  $\text{Cu}(\text{Dt}_z)_2$  a 550 nm.
  3. Sobre pH 8 se forman ambos en forma cuantitativa (100%).

# GRAVIMETRÍA

---

- Se aplica a Complejos insolubles ( $K_f$  alta) y composición constante  $[Ml_x]^n$
- Estos complejos son factibles de determinar por el análisis de su masa (Gravimetría)
- El precipitado se separa por filtración. Su masa se mide con una balanza analítica.
- Si se conoce su estequiometría y la razón de los pesos moleculares del metal y el complejo, se puede calcular la masa de metal.

## Cálculos:

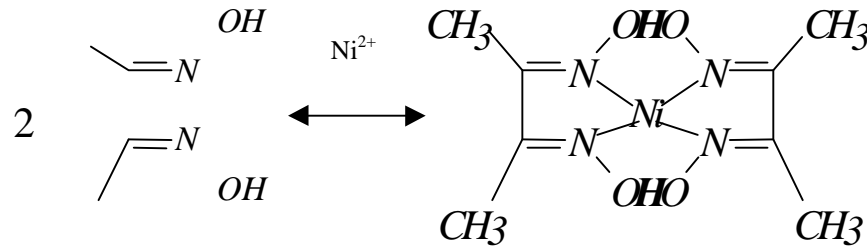
$$\text{masa metal } M^{n+} = \frac{PA_{METAL}}{PM_{COMPLEJO}} \times \text{MASA COMPLEJO}$$

# GRAVIMETRIA DE Ni CON DIMETILGLIOXIMA

---

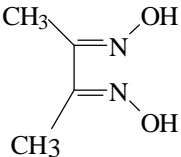
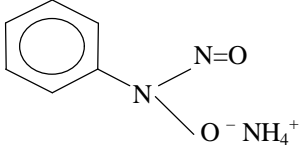
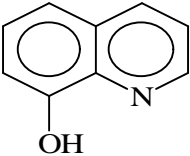
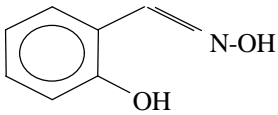
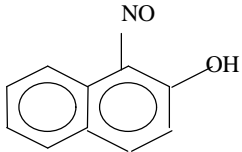
Nivel II Dimetilglioxima  
PM: 58.71 (g/mol)

Bis Dimetilglioxima de Ni II  
PM: 288.93 (g/mol)



- Determinación clásica de contenido de Ni(II) en aceros por gravimetría de Ni(DMG)<sub>2</sub>.

# AGENTES COMPLEJANTES MÁS COMUNES EN GRAVIMETRÍA DE COMPLEJOS

Nombre	Estructura	Iones a precipitar y determinar
Dimetilglioxima		$\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Pd}^{2+}$ , $\text{Pt}^{2+}$
Cupferrón		$\text{Fe}^{3+}$ , $\text{VO}_2^+$ , $\text{Ti}^{4+}$ , $\text{Ce}^{4+}$ , $\text{Sn}^{4+}$ , $\text{Ga}^{3+}$ , $\text{Zn}^{4+}$
8-OH-Quinoleína		$\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Bi}^{3+}$ , $\text{Ga}^{3+}$ , $\text{UO}_2^{2+}$ , $\text{TiO}^{2+}$
Salicil-aldoxima		$\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Bi}^{3+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Pd}^{2+}$ .
1-Nitroso-2-Naftol		$\text{Co}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Pd}^{2+}$ , $\text{Zr}^{4+}$

## Extracción y Preconcentración de Metales

### Extracción en Solventes Orgánicos

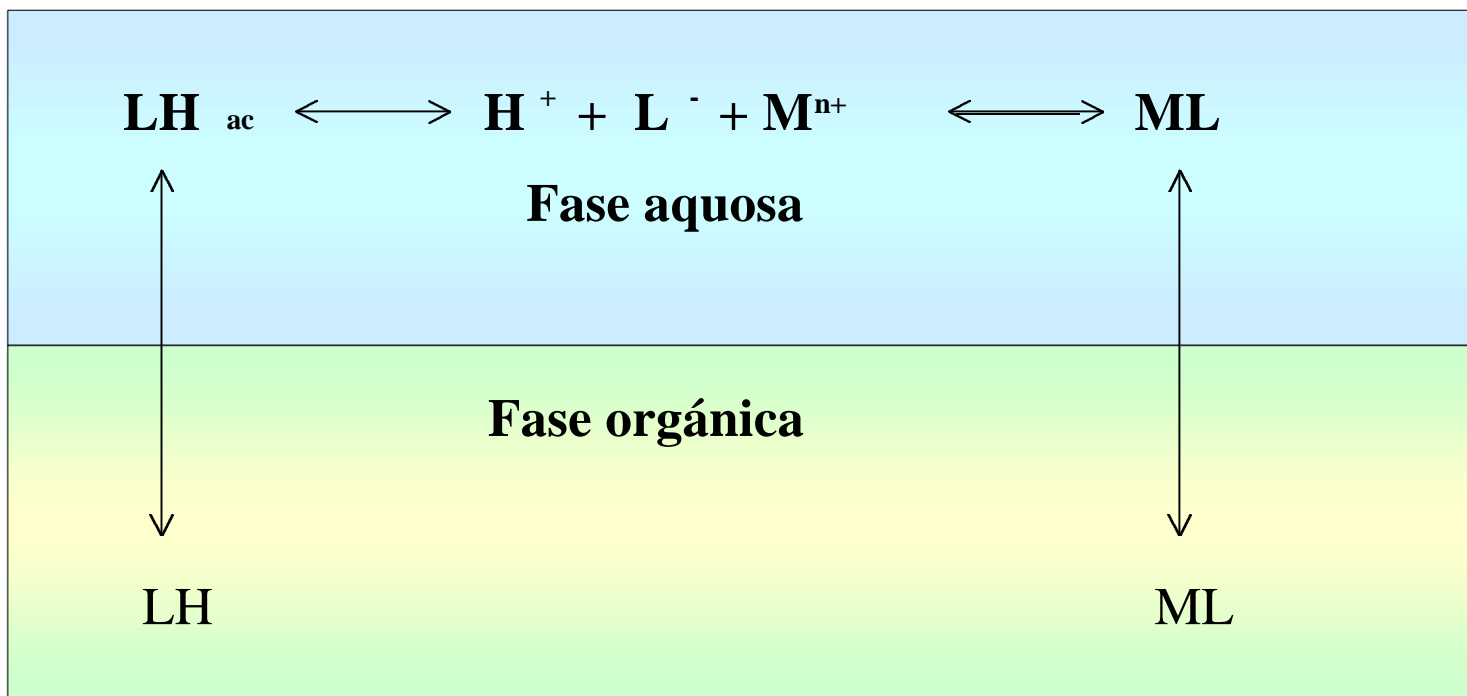
- cationes metálicos y alcalinos térreos se extraen desde una solución acuosa hacia una fase orgánica en forma de complejos neutros y apolares.
- Los agentes complejantes más utilizados para extracción de metales son quelantes.
  - 8-OH-quinoleína
  - ditizona
  - tiocarbamatos.
- Los solventes orgánicos más utilizados con estos fines son el tetracloruro de carbono, cloroformo y MIBK.

## ***APLICACIONES***

- Separación de metales de una matriz iónica que interfiere en:
  - Análisis
  - Proceso industrial.
- Pre-concentración de un metal desde una solución acuosa a un volumen menor de solvente orgánico.

$$\text{Calcular: } \textit{FACTOR DE CONCENTRACIÓN} = \frac{[\text{ML}]_{\text{org}}}{[\text{M}^{n+}]_{\text{aq}}}$$

## Equilibrios en la Extracción de complejos



## El coeficiente de reparto para complejos (D)

$$D = [\text{metal total}]_{\text{org}} / [\text{metal total}]_{\text{ac}}$$

$$D = [\text{ML}_n]_{\text{org}} / [\text{M}^{n+}]_{\text{ac}}$$

..... donde el D en función de los equilibrios presentes:

$$D = K_M \beta K_a^n [\text{HL}]^n_{\text{org}} / K_I^n [\text{H}^+]_{\text{ac}}$$

- Variables que influyen en coeficiente de reparto D:
  - pH
  - Concentración del ligando
  - Constantes de estabilidad

## EXTRACCIÓN Y CONCENTRACIÓN DE $\text{Cu}^{2+}$

- Muestra: solución de agua natural (1000 mL)
- Se extrae Cu a la forma de un complejo  $\text{Cu}(\text{Ox})_2$  en  $\text{CCl}_4$ .
- La concentración de cobre en la solución era 1 mg/L.
- Volumen de solvente: 100 mL
- Fuerte agitación y mezcla de fases, luego reposo para separación de fases.
- Se extrajo el 100% de cobre a la fase orgánica.

∴ 1 mg  $\text{Cu}^{2+}$  extraído a 100 mL  $\text{CCl}_4$ . La concentración de Cu en fase orgánica 10 mg/L.

$$\text{Factor de concentración} = \frac{[\text{Cu}] \text{ fase orgánica}}{[\text{Cu}] \text{ fase acuosa}} = 10$$

# COMPLEJOS DE IMPORTANCIA BIOLÓGICA

Investigar estructura y mecanismo de acción de:

- **HEMINA**
- **CLOROFILA**
- **COBALAMINA**
- **CIS-PLATIN (Complejos con actividad antitumoral)**

# Química del Revelado Fotográfico en b/n

1

**Exposición:** Los fotones chocan con la película. El  $\text{Br}^-$  se oxida, la  $\text{Ag}^+$  se reduce.

2

**Desarrollo:** El exceso de  $\text{Ag}^+$  se reduce.

3

**Fijación:** La reducción de  $\text{Ag}^+$  se previene con la formación de  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}(\text{ac})$ .

4

**Lavado:** Las especies solubles se remueven, dejando gránulos de  $\text{Ag}$  sobre la película.

