



Trabajo Práctico de Laboratorio

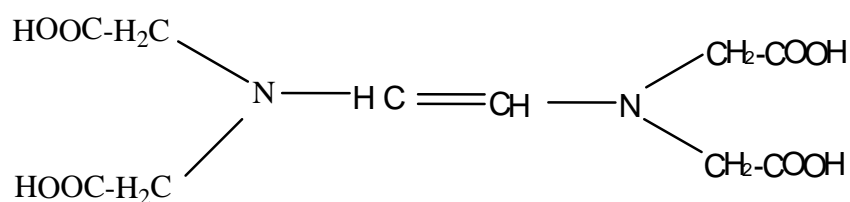
Titulaciones con formación de Complejos. Determinación de Calcio y Magnesio en agua, titulación con EDTA.

Objetivo: Enseñar al estudiante las aplicaciones más importantes de las técnicas volumétricas basadas en reacciones con formación de complejos.

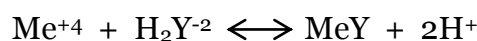
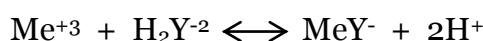
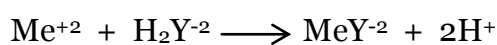
I. Fundamento Teóricos:

Las reacciones de formación de complejos, se han utilizados hace ya mucho tiempo, con fines analíticos cuantitativos, especialmente desde la introducción de los compuestos de coordinación denominados quelatos, obtenidos por la reacción de un ión metálico con un ligando o complejante. Varias aminas terciarias que contienen además grupos carboxílicos, forman complejos de notable estabilidad con diversos iones metálicos; estos compuestos se encuentran en el comercio bajo el nombre de complexonas o como versenatos, entre los que se encuentran al ácido etilendiaminotetraacético, EDTA, y sus sales disódicas que adquirieron mucha importancia por sus aplicaciones.

El EDTA etilendiamintetracético cuya fórmula es:



El EDTA forma con los iones metálicos, complejos 1:1, obteniéndose las siguientes reacciones para los diversos cationes:



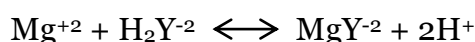


Como se puede ver, la extensión con que se forman estos complejos viene afectada notablemente por el pH, existiendo además una correlación entre la carga del catión y la estabilidad del complejo resultante, que se resume así:

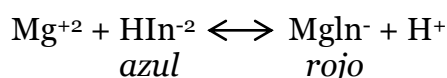
- a. Los complejos del EDTA con los cationes divalentes son muy estables en soluciones básicas o débilmente ácidas.
- b. Los complejos de los cationes trivalentes son estables aún en el campo de pH de 1 a 2.
- c. Los complejos de los cationes tetravalentes son estables en muchos casos, incluso a pH menor que 1.

Debido a esta tendencia del EDTA a formar complejos con varios cationes es que, para conseguir controlar su comportamiento, se debe regular convenientemente el pH de la reacción.

La valoración directa de los iones metálicos con EDTA es posible siempre que se disponga de algún método adecuado para la detección del punto final, p.e., el Mg^{+2} se determina empleando el indicador metalocrómico llamado *negro de eriocromo T* (NET) en solución algo alcalina.



El indicador es un agente quelante orgánico que en soluciones neutras o débilmente básicas existe en forma de ión débilmente cargado, HIn^{-2} , de color azul. Este ión forma compuestos quelatos de color rojo con varios iones metálicos, el Mg entre ellos; la quelación va acompañada del desplazamiento de iones hidrógeno.

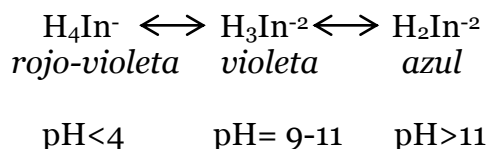


Así, en la valoración directa del Mg empleando como indicador al NET, la solución posee inicialmente color rojo debido a la elevada concentración de iones Mg^{+2} , esta concentración disminuye en el punto de equivalencia y el equilibrio anterior se desplaza hacia la izquierda. Lógicamente la estabilidad del complejo metal indicador debe ser menor que la del complejo metal-EDTA para que sea posible que el valorante compita favorablemente con el indicador en la complejación de los iones magnesio.

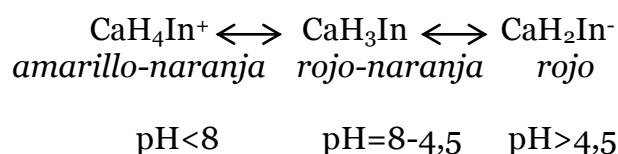


El calcio también puede valorarse con EDTA y el complejo que forma es más estable que el del magnesio, pero produce con el indicador NET una coloración muy tenue. El calcio puede titularse con EDTA a punto final definido usando *murexida* como indicador aun pH de 12 o más.

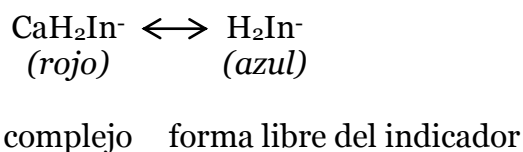
La murexida presenta, en solución los siguientes cambios:



El Ca^{+2} reacciona con la murexida dando 3 especies complejas:



De acuerdo con los equilibrios planteados y las especies presentes, el cambio de color que se observa a pH = 12 es del rojo al azul debido



El Ca^{+2} y el Mg^{+2} pueden estar presentes simultáneamente en una muestra y así serán titulados con EDTA del siguiente modo:

- Una alícuota de la muestra se ajusta a pH = 10 y se titula la suma de los dos metales con EDTA, y NET como indicador.
- Otra alícuota idéntica se ajusta a pH mayor que 12 con lo cual precipita $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y el Ca^{+2} que permanece en solución se titula con EDTA y murexida como indicador. La diferencia de volúmenes de solución de EDTA requerida en la primera y segunda titulación corresponde a la cantidad de Mg^{+2} .