

CNEA - 190

REPUBLICA ARGENTINA
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

DETERMINACION DE COEFICIENTES DE FORMACION DE COMPLEJOS
I. - PARTE GENERAL

por

Carlos Bamberger y Antonio Suárez

==

BUENOS AIRES

1966

DETERMINACION DE COEFICIENTES DE FORMACION DE COMPLEJOS

I.- PARTE GENERAL

Carlos Bamberger y Antonio Suárez
Comisión Nacional de Energía Atómica

TEMARIO

- 1) PREFACIO
 - 2) CONSIDERACIONES GENERALES
 - Definición
 - Fórmulas
 - Importancia
 - 3) EQUILIBRIO DE COMPLEJOS EN SOLUCIONES
 - Definiciones; diversos tipos de constantes:
 - a) Termodinámicas
 - b) Estequiométricas
 - c) Condicionales
 - d) Mixtas
 - 4) CONSIDERACIONES TERMODINAMICAS Y ESTADISTICAS
 - Introducción
 - Relación entre K^T y ΔG
 - Fenómeno entrópico
 - Cálculo probabilístico de Bjerrum
 - 5) METODOS DE MEDICION DE COEFICIENTES DE FORMACION
 - A - Medición experimental de las variables independientes
 - a) Medición de (L)
 - b) Medición de (M)
 - c) Medición de (ML_n)
 - d) Medición de n :
 - 1) Método de Job
 - 2) Método de las relaciones molares
 - 3) Método de relación de tangentes
 - 4) Método de Kraus
 - 5) Método de Schubert
 - 6) Método de extracción con disolventes
 - B - Cálculo de variables dependientes:
 - \bar{n} , α y γ_c
 - C - Criterio de selección de condiciones experimentales para lograr mayor precisión.
 - 6) BIBLIOGRAFIA
-

1.- PREFACIO

La bibliografía sobre estabilidad de complejos en solución carece prácticamente de publicaciones en nuestro idioma. Con el fin de llenar este vacío iniciamos esta serie, en la que se irán describiendo en detalle las diferentes técnicas experimentales y métodos de computación usados para el cálculo de los coeficientes de formación.

Por ser esta la primera publicación de la serie, se da en ella un panorama general, en un lenguaje cualitativo, de las bases teóricas y métodos experimentales existentes en este campo de la físico-química de las soluciones.

No se pretende ofrecer un análisis exhaustivo, sino simplemente dar una idea de los diversos enfoques del problema, los que pueden profundizarse en las siguientes publicaciones:

BJERRUM, J.; SCHWARZENBACH, G. y SILLEN, L.G.: *Stability Constants, Special Publication N° 6*, publicado por The Chemical Society of London, 1956. Es una recopilación muy amplia de los valores de los coeficientes de estabilidad. Dividida en dos partes: la 1ra. se refiere a ligantes orgánicos y la 2da. a inorgánicos.

CHABERECK, S. y MARTELL, A.E.: *Organic Sequestering Agents*. J.Wiley N.Y.- 1959- Aunque aplicado fundamentalmente a quelatos, es muy útil por sus conceptos generales.

ROSSOTTI, F. J. y ROSSOTTI, H.: *The Determination of Stability Constants*. Mc Graw Hill Book. New York 1961. Es la obra básica sobre el tema y debe ser consultada en todo momento.

RINGBOM, A.: *Complexation in Analytical Chemistry*. Interscience Pub. 1963.

Su subtítulo traducido es: *Una guía para la selección crítica de métodos analíticos basados en reacciones de complejamiento*. Se realiza todo el estudio mediante el uso de coeficientes de reacciones laterales.

BJERRUM, J.: *Metal Ammine Formation in Aqueous Solution. Theory of the reversible step reactions*. Copenhagen, Publicado por P. Haase and Sons 1957.

Es un libro clásico donde se introduce y describe detalladamente el concepto de equilibrios en etapas sucesivas.

BAILAR, J.C.: *The Chemistry of the Coordination Compounds Reinhold Pub. Corp.* 1956.

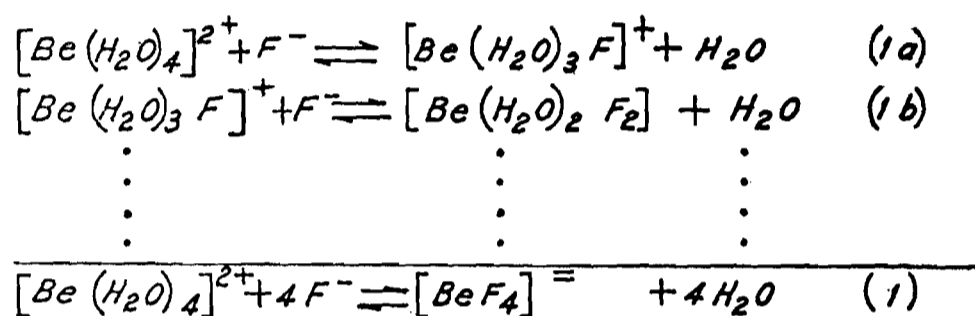
Estudia los complejos con un enfoque basado principalmente en la estereoquímica de los compuestos.

En cada publicación de esta serie se irá describiendo un grupo de métodos empleados para el estudio de la estabilidad de los complejos, sus fundamentos y desarrollo, ejemplificándolo con una descripción detallada de su aplicación experimental a un caso concreto de la química de complejos de berilio, cuyos coeficientes de estabilidad nos hemos visto en la necesidad de medir para cumplir con el plan de trabajo de la División Química del Berilio de la C.N.E.A.

2.- CONSIDERACIONES GENERALES -

Uno de los más importantes adelantos de la química actual, ha sido la iniciación de la comprensión de la naturaleza de las soluciones acuosas de sales metálicas; dichos sistemas están compuestos por iones metálicos *complejados* en un cierto grado por su propio anión y demás especies de la solución.

La formación de complejos en solución consiste en el reemplazo de moléculas en la capa solvatada del catión metálico llamado libre, por otros ligantes. El número máximo de ligantes que puede tener el catión, se llama número de coordinación (2). Es decir que, por ej. en el caso del ión Be^{2+} en presencia de iones F^- en solución acuosa, se producen las siguientes reacciones químicamente reversibles:



que obedecen la ley de acción de masas y por lo tanto la proporción de cada una de las especies que intervienen en las reacciones, depende del valor de las constantes de equilibrio de las mismas.

N. Bjerrum y J. Bjerrum (1 y 3) contribuyeron notablemente al tratamiento del problema, por el procedimiento de las asociaciones parciales delineado más arriba y usando la noción de función de formación*.

El conocimiento de la composición de las soluciones acuosas de sales metálicas en presencia de uno o varios ligantes, es básico para la comprensión de los mecanismos de las reacciones químicas. Por ello el estudio de los complejos se aplica en muchos campos de la química, sea pura o aplicada y abarca temas tan dispares como los que van desde el estudio de los mecanismos vitales en química biológica hasta los procesos industriales y desde las separaciones en química analítica, hasta los procesos de galvanoplastia.

3.- EQUILIBRIO

Como se señalara anteriormente, la concentración en que se encuentran los complejos en solución está determinada por la ley de acción de masas, la que se aplica al equilibrio existente entre el o los complejos y sus componentes. Dos especies iónicas M, grupo central (que generalmente es un ión metálico libre) y L, ligante (que puede ser un ión o una molécula), pueden reaccionar en solución para formar uno o más complejos de fórmula general $\text{M}_p\text{L}_n^{**}$.

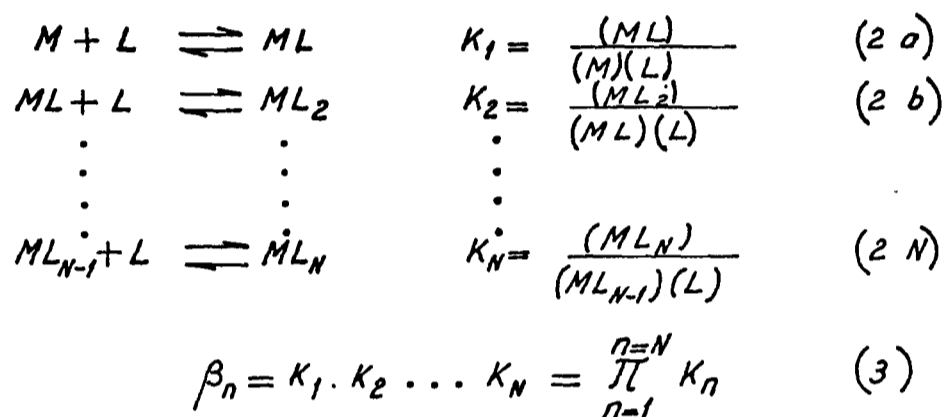
* Ver cap. 5 B.

** Omitiremos en general anotar las cargas de las especies del sistema, por razones de claridad.

Los complejos se llaman mononucleares cuando $p = 1$ y polinucleares si $p > 1$.

El término *estabilidad* se usará para describir el grado de asociación o formación de un complejo en soluciones que contienen dos o más componentes en equilibrio. La estabilidad de un complejo se puede expresar cuantitativamente en términos de su constante de estabilidad, según se define a continuación. La literatura en algunos casos usa el concepto de estabilidad para referirse a la cinética de formación o descomposición del complejo, propiedades dependientes en primera aproximación de la estructura del mismo y ajenas al tema de este trabajo.

Dadas las siguientes reacciones de complejamiento, pueden definirse sus respectivos equilibrios:



las K_1, K_2 etc. son constantes parciales o sea las que se refieren al equilibrio de cada etapa de formación del complejo. Las β_n , son llamadas constantes totales del equilibrio.

Según lo que simbolice el paréntesis en las ecuaciones (2 y 3), será el tipo de *constante* que se calcule: si significan actividades, serán verdaderas constantes, denominadas constantes termodinámicas y serán simbolizadas con una T superscrita. Cuando el paréntesis se usa para representar concentraciones, las correspondientes K_n y β_n dependen de la concentración y dejan de ser constantes, por lo que preferimos denominarlas coeficientes de estabilidad o de formación, en vez de *constantes*, tal como indican ciertos autores. Una variante de este tipo de coeficiente es el denominado mixto, que resulta generalmente de la medición de actividades de algunos términos y concentraciones de otros. Un ejemplo típico lo constituyen los coeficientes calculados a partir de medidas potenciométricas de pH y concentraciones.

Dada la dificultad experimental que existe en general para medir actividades, las constantes termodinámicas se determinan raramente, y en cambio es común y recomendable determinar coeficientes de estabilidad a fuerza iónica constante, usando como complemento sales que no tengan efecto complejante apreciable sobre el sistema que se estudia, por ejemplo ClO_4^- ó NO_3^- , en la mayoría de los iones metálicos.

La utilidad práctica de estas constantes es inmediata en sistemas relativamente sencillos, pero no así en otros, como por ejemplo fluidos biológicos que contienen simultáneamente gran variedad de ligantes y iones metálicos. En estos casos, la concentración de una especie dada no está determinada por un equilibrio solamente sino por el conjunto de los equilibrios en que esta especie interviene. El coeficiente que mide esta interacción se denomina coeficiente *condicional* o *efectivo de formación* (15) y para un complejo 1: 1 está definido por:

$$K_1' = K_{M'L'} = \frac{(ML)}{(M')(L')} \quad (4)$$

donde (M') es la suma de las concentraciones de todas las especies que contienen M, excepto aquellas que han reaccionado con L, y (L') es la suma de las concentraciones de todas las especies que contienen L, excepto aquellas que han reaccionado con M.

Tomando como ejemplo el caso del berilio complejoado con ácido acético en solución acuosa, (M') y (L') serán respectivamente:

$$\begin{aligned} (M') &= (Be^{2+}) + (Be(OH)_2)^* + (Be_2(OH)^{3+})^* + (Be_3(OH)_3^{3+})^* \\ (L') &= (CH_3COO^-) + (CH_3COOH) \end{aligned}$$

Este concepto es de aplicación general para cualquier coeficiente de estabilidad, ya sea parcial o total. Así para un complejo M/L = 1:2 será:

$$K_2' = \frac{(ML_2)}{(ML)(L')} \quad (5)$$

donde (L') al igual que en (4), comprende todas las especies de L, excepto las que reaccionaron con M. (ML) representa sólo la concentración de ML ya que incluye implícitamente las reacciones de M, es decir (M').

La especie ML puede participar a su vez de reacciones laterales, pero esto involucra la formación de complejos mixtos, tema al que nos referimos más adelante.

En forma general los coeficientes condicionales de formación se definen:

$$K_n' = \frac{(ML_n)}{(ML_{n-1})(L')} \quad (6) \quad \beta_n' = \frac{(ML_n)}{(M')(L')^n} \quad (6')$$

* Se han tomado sólo estos productos de hidrólisis, considerando los datos de Kakihana y Sillen (20).

Estas definiciones expresan que los coeficientes condicionales de formación indican la relación entre las concentraciones de las especies que tienen verdadero interés para el investigador en las condiciones de la experiencia. Esto es, entre la del complejo en estudio y las fracciones de M y L que no participan de la formación ML_n ; vale decir (M') y (L') , aunque M y L reaccionen simultáneamente con otros aniones y cationes, formando otros complejos.

Los coeficientes condicionales de estabilidad son tratados en forma análoga a las verdaderas constantes y a los coeficientes convencionales de formación, con la ventaja de que su cálculo se hace muy simple con ayuda de los coeficientes de reacción lateral, α .

Los coeficientes de reacción lateral se definen:

$$\alpha_M = (M') / (M) \quad (7)$$

$$\alpha_L = (L') / (L) \quad (7')$$

con lo cual se establecen las siguientes relaciones entre los coeficientes condicionales y los convencionales

$$\beta_n' = \beta_n / (\alpha_M \alpha_L^n) \quad (8)$$

Los coeficientes de reacción lateral α son función de los coeficientes de estabilidad de las reacciones laterales que implican, así, si A es un ligante, que se encuentra simultáneamente con L y forma varios complejos con el metal; la relación será:

$$\alpha_{M(A)} = (M') / M = \frac{(M) + (MA) + (MA_2) + \dots + (MA_n)}{(M)} \quad (9)$$

$$\alpha_{M(A)} = 1 + \gamma_1(A) + \gamma_2(A)^2 + \dots + \gamma_n(A)^n \quad (9 I)$$

$$\gamma_1 = \frac{(MA)}{(M)(A)} \dots \dots \dots \gamma_n = \frac{(MA_n)^*}{(M)(A)^n} \quad (9 II)$$

En forma similar si B es un metal presente en el sistema además de M y que reacciona con L, la relación será:

$$\alpha_{L(B)} = 1 + \gamma_1'(B) + \gamma_2'(B)(L) + \dots + \gamma_n'(B)(L)^{n-1} \quad (9 III)$$

$$\gamma_1' = \frac{(BL)}{(B)(L)} \dots \dots \dots \gamma_n' = \frac{(BL_n)^*}{(B)(L)^n} \quad (9 IV)$$

* γ y γ' son coeficientes de estabilidad de complejos formados en reacciones laterales. Hemos preferido usar esta letra en vez de la β correspondiente para evitar confusiones.

Es interesante destacar que B puede ser el ión hidrógeno, lo cual constituye el caso más frecuente, con lo que los respectivos γ de la ecuación (9 III) resultan ser los coeficientes de asociación del ácido (1/coef. de disociación).

Cuando hay q ligantes interferentes distintos (A_1, A_2, \dots, A_q) y r cationes interferentes diferentes (B_1, B_2, \dots, B_r), lo anterior puede generalizarse calculando solo 2 coeficientes totales de reacción lateral, según se describe a continuación:

$$\alpha_M = \alpha_{M(A_1)} + \alpha_{M(A_2)} + \dots + \alpha_{M(A_q)} + (1-q)^* \quad (10)$$

$$\alpha_L = \alpha_{L(B_1)} + \alpha_{L(B_2)} + \dots + \alpha_{L(B_r)} + (1-r)^* \quad (10')$$

De esta manera aunque haya un gran número de sustancias que interfieren con el equilibrio que se desea estudiar, el tratamiento sigue siendo matemáticamente sencillo, pues permite el cálculo por separado de cada reacción secundaria o lateral.

Se incluye a continuación el cálculo de coeficientes condicionales de formación de complejos que participan de reacciones laterales dando origen a complejos mixtos del tipo MHL y/o MOHL.

En este caso, el coeficiente condicional resulta:

$$K_{M'L'}(ML)' = \frac{(ML)'}{(M')(L')} \quad (11)$$

donde $(ML)' = (ML) + (MHL)$ (12) o sea, $(ML)'$ es la suma de las concentraciones de todos los complejos que contienen M y L.

El coeficiente de reacción lateral, análogamente a los ya descritos es:

$$\alpha_{ML(H)} = (ML)' / (ML) = 1 + (H)\beta_{MHL}^H \quad (13)$$

$$\beta_{MHL}^H = (MHL) / (ML)(H) \quad (14)$$

Por tanto, el coeficiente condicional de formación resulta:

$$K_{M'L'}(ML)' = K_{ML} (\alpha_{ML} / \alpha_M \cdot \alpha_L) \quad (15)$$

El tratamiento es similar para oxocompuestos del tipo (MOHL), resultando:

$$\alpha_{ML(OH)} = (ML)' / (ML) = [(ML) + (MOHL)] / (ML) = 1 + \beta_{MOHL}^{OH} \quad (16)$$

$$\beta_{MOHL}^{OH} = (MOHL) / (ML)(OH) \quad (17)$$

* El último sumando de las ecuaciones (10) y (10') es simplemente un término que corrige la repetición de (M) y (L) en cada sumando respectivamente.

Para ilustrar sobre la importancia de la aplicación del concepto de coeficientes condicionales de formación, hemos elegido un ejemplo de Schubert (18) que calcula los correspondientes a los complejos FeY^- y CuY^- (Y^{4-} : anión del EDTA) in vivo ($\text{pH} \approx 7.25$)

Después de tomar en cuenta todas las interferencias por medio de los respectivos

$$\alpha_{L(H)}; \alpha_{L(\text{Ca})}; \alpha_{M(\text{OH})}; \alpha_{ML(H)} \text{ y } \alpha_{ML(\text{OH})}$$

los resultados son:

$$\begin{aligned} \log \beta_{\text{FeY}^-} &= 25,1 & \log \beta_{\text{CuY}^-} &= 18,8 \\ \log \beta'_{\text{FeY}^-} &= 9 & \log \beta'_{\text{CuY}^-} &\approx 11 \end{aligned}$$

Estos resultados son lo suficientemente elocuentes, como para hacer innecesaria toda discusión sobre los mismos.

A la anterior descripción de las distintas *constantes* de estabilidad, cabe agregar aquí que independientemente de las unidades en que se expresa la concentración de los componentes del sistema (actividades, concentraciones molares, etc.), los métodos que se emplean para determinar los valores de dichas constantes están basados en mediciones de los equilibrios del sistema, en función de las propiedades coligativas de sus componentes.

En consecuencia, no es posible discriminar con esta metodología si el ligante va a la esfera de coordinación *externa* o *interna*, o a qué tipo de isómero pertenece el complejo, ni cualquier otro aspecto de su estructura.

4.- CONSIDERACIONES TERMODINAMICAS Y ESTADISTICAS

Las constantes de estabilidad (K^T y β^T), descritas anteriormente, tienen las propiedades comunes de las constantes termodinámicas de equilibrio y permiten el cálculo de las funciones relacionadas con dicho equilibrio. Si ΔG° , ΔH° y ΔS° son los cambios de energía libre, entalpía y entropía respectivamente, en un estado *standard* hipotético expresado en una misma escala de concentración que K_n^T ó β_n^T , se puede relacionar dicha constante con las funciones citadas por medio de la ecuación:

$$-RT \ln K_n^T = \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

Luego, los valores de las constantes parciales o totales de estabilidad, dan una medida de los ΔG° asociados a sus respectivas reacciones. Los cambios correspondientes de entropía de formación del complejo pueden ser obtenidos combinando las constantes de estabilidad con el respectivo cambio de entalpía, que se puede medir sea calorimétricamente, sea determinando la constante de estabilidad a distintas temperaturas.

El análisis de β_n^T y K_n^T en sus componentes de entropía y entalpía es esen-

cial para un total conocimiento de los factores que influyen en la estabilidad del complejo, tales como tamaño, forma electrónica del ligante y del grupo central, etc.

En general, se encuentra experimentalmente que los valores de K_n para un mismo sistema, disminuyen uniformemente a medida que n aumenta.

Esto es de esperar, ya que a medida que va aumentando el número de ligantes que tiene la esfera de coordinación, es menor la atracción que ejerce el grupo central sobre el siguiente ligante que se va a adicionar. Esta disminución de K_n tiene varias causas: a) factores estadísticos; b) mayor impedimento estérico a medida que aumenta n ; y c) factores electrostáticos, especialmente en complejos con carga eléctrica.

Las causas descritas como b) y c) son obvias; los factores estadísticos más difíciles de visualizar directamente pueden ser estimados de la siguiente forma: para un sistema de mismo metal y ligante, podemos suponer que el número de coordinación permanece constante en todas las especies presentes (mononucleares). La especie $(M(H_2O)_{N-n} L_n)$ (I), tienen n lugares para perder un ligante, mientras que la especie $(M(H_2O)_{N-n+1} L_{n-1})$ (II), tiene $(N-n+1)$ lugares para ganar un ligante.

De esta manera, la probabilidad relativa para pasar de II a I es proporcional a $(N-n+1)/n$.

De igual forma la probabilidad relativa para pasar de I a $(M(H_2O)_{N-n-1} L_{n+1})$ (III) es proporcional a $(N-n)/n+1$.

Por tanto, en base a sólo estas consideraciones estadísticas, se debe esperar:

$$\frac{K_{n+1}}{K_n} = \frac{(N-n)}{(n+1)} \cdot \frac{N-n+1}{n} = \frac{n(N-n)}{(n+1)(N-n+1)} \quad (19)$$

Existen casos donde las relaciones de las constantes experimentales no permanecen fijas o no varían monotónicamente, ocurriendo en cambio que alguna relación es sensiblemente pequeña o grande.

Estas discontinuidades son generalmente atribuibles a alguna de las siguientes causas:

- Un cambio brusco en el número de coordinación o hibridización en alguna etapa del complejamiento.
- Efectos estéricos especiales que comienzan a pesar a partir de una dada relación de M/L .
- Cambio sensible en la estructura electrónica del ión metálico apreciable a partir de un cierto valor de L .

5.- METODOS DE MEDICION DE COEFICIENTES DE FORMACION

Son muy numerosos los métodos que existen para determinar los coeficientes de formación. Unos difieren en la técnica experimental usada (potenciometría, espectrofotometría, etc.); otros por la variable independiente que determinan: (M), (L), (ML_n), ó n. Finalmente, los métodos que registra la bibliografía pueden diferir también en la forma en que utilizan los datos experimentales para calcular el valor de los coeficientes de formación.

A) *Medición experimental de las variables independientes.*

El problema que plantea la medición de un coeficiente de formación para especies mononucleares es el siguiente:

Dada la ecuación del equilibrio:

$$\beta_n = \frac{(ML_n)}{(M)(L)^n} \quad (20)$$

Puede observarse en esta expresión que β_n estará unívocamente definida cuando se conozcan las cuatro incógnitas:

(L); (M); (ML_n) y n

Es obvio que en cualquier experiencia programada para medir β_n , se conozcan M_t y L_t (metal total y ligante total, presentes en el sistema), lo cual simplifica el problema a la necesidad de medir sólo 2 incógnitas de las 4 señaladas.

Hay casos en que razones teóricas permiten postular de antemano valores definidos de n para un determinado sistema, lo que hace aún más sencillo la tarea de calcular β_n , ya que se necesita conocer entonces una sola de las incógnitas (M), (L) ó (ML_n).

Por estas razones hemos preferido clasificar los métodos de cálculo de coeficientes en cuatro grupos, según la variable independiente que se mida: 1) (M), 2) (L), 3) (ML_n) y 4) n, como se puede observar en el cuadro siguiente:

CUADRO I

<i>Variable independiente a medir</i>	<i>Técnica experimental empleada</i>
(M)	Medición directa { <ul style="list-style-type: none"> potenciometría con electrodo de metal potenciometría con electrodo de amalgama polarografía espectrofotometría
	Medición indirecta { <ul style="list-style-type: none"> resinas de intercambio iónico métodos enzimáticos métodos fisiológicos
(L)	directa { espectrofotometría indirecta { <ul style="list-style-type: none"> Medición de pH desplazamiento de un metal por otro desplazamiento de un ligante por otro
(ML _n)	Extracción con disolventes Espectrofotometría
n	Métodos de: <ul style="list-style-type: none"> Job Harvey y Manning Yoe y Jones Kraus Schubert } Técnicas varias

En principio, cualquier propiedad intensiva o coligativa que dependa de la concentración del complejo, puede ser usada para determinar la posición del equilibrio. Por ello existe esta gran variedad de métodos experimentales.

La elección de una o varias propiedades con el fin de determinar coeficientes de formación, es el aspecto crítico del problema, pero no se pueden aconsejar normas generales, pues ello depende del sistema que se quiere medir y la precisión de la medida a hacer. Es decir que el método debe elegirse tomando en cuenta las propiedades más relevantes del sistema y los valores relativos de los coeficientes, los que a su vez indicarán el instrumental a usar en cada caso.

Cuando las circunstancias lo permiten es conveniente medir las variables independientes con técnicas que no estén relacionadas entre sí. Otra alternativa recomendable es medir las distintas variables independientes para un mismo complejo.

Si bien limitaremos nuestra exposición a los complejos mononucleares, podemos señalar, con fines de comparación, que para el caso de los complejos polinucleares es necesario medir una variable más para poder calcular β_n . Esto es fácil de visualizar con el siguiente ejemplo:

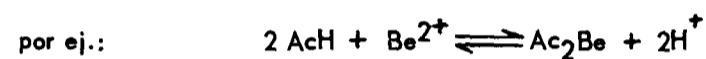
$$\beta_{pn} = \frac{(M_p L_n)}{(M)^p (L)^n} \quad (21)$$

donde las incógnitas son las mismas que en los complejos mononucleares, pero con la adición de p.

A continuación se describe cada uno de estos grupos, con especial énfasis en el que mide n, ya que los restantes son generalmente de común conocimiento para el químico.

a) Medición de (L).

La medición experimental de la variable (L) es la más común, puede efectuarse indirectamente por determinación potenciométrica del H^+ desplazado (4):



Conocido (H^+) y la constante de disociación de LH, se calcula (L).

Análogamente a este tipo de reacciones, que es de competencia entre el H^+ y el ión metálico por L, también es posible medir (L) usando la competencia entre dos metales por dicho ligante (19).

Cuando se mide indirectamente (L) por medio de la (22), las condiciones experimentales deben elegirse de modo que el equilibrio no esté muy desplazado ni hacia la derecha, ni hacia la izquierda. En otras palabras, la medición se hará con precisión si la constante de disociación de LH no es muy grande con respecto al coeficiente de formación de ML_n .

Espectrofotométricamente será posible medir (L) si existe una frecuencia a la que éste tenga una extinción diferente de los demás componentes del sistema.

b) Medición de (M).

Los métodos que determinan (M) emplean diversas técnicas experimentales: potencimetría con electrodo del metal M, amalgama del mismo, mediciones del potencial redox, usando electrodos que respondan indirectamente al metal en estudio o polarográficamente. Existe además otro grupo de técnicas experimentales que indirectamente también determinan (M) y entre éstas se cuentan las que emplean resinas de intercambio iónico, las fisiológicas, enzimáticas, cinéticas y el desplazamiento de un metal por otro (2).

c) *Medición de $(ML)_n$.*

Las técnicas experimentales que miden $(ML)_n$ son múltiples, pero merecen destacarse por su uso frecuente las espectrofotométricas y las de extracción con disolventes. La aplicación de la espectrofotometría a la medición de $(ML)_n$ es de fácil comprensión y dado que son innumerables los complejos coloreados, son frecuentemente usadas.

Las técnicas de extracción por disolventes no polares emplean la propiedad de la extracción de un complejo sin carga a la fase no acuosa, lo que facilita la medición de su concentración en la fase acuosa.

d) *Medición de n .*

Los métodos que determinan n , se conocen en la bibliografía como métodos para la determinación de la fórmula de los complejos; a continuación se describen los más conocidos.

i) *Método de Job (9).*

Este método, llamado de las variaciones continuas, fué originalmente empleado usando como herramienta experimental la espectrofotometría y posteriormente adaptado a otras técnicas (5, 6, 8). En esencia es una aplicación de la regla de las mezclas a cualquier propiedad intensiva de los constituyentes del sistema. El método consiste en medir dicha propiedad (p. ej. absorbancia, índice de refracción, solubilidad en solventes, etc.) y representarla gráficamente en función de $(M)_t$ ó $(L)_t$ a $(M)_t + (L)_t = \text{constante}$.

Un máximo o un mínimo en dicho gráfico indica en la abcisa la composición del complejo o sea el número de ligantes por ión metálico. El método así descrito es válido para el caso de que exista sólo un complejo, lo que puede probarse cuando el máximo o mínimo es independiente de la longitud de onda empleada. Lo contrario indica que hay más de un complejo (en cantidades apreciables), obligando a aplicar entonces métodos derivados del de Job (8, 21, 22).

2i) *Método de las relaciones molares.*

Este método aplica espectrofotometría al estudio de complejos, pero no es de aplicación tan amplia como el precedente, ya que está basado únicamente en la medición de la absorbancia del complejo formado.

El método, tal como fué originariamente aplicado por Yoe y Jones (23), consiste en representar la absorbancia de soluciones contra $(L)/(M)$ etc. ; la formación de un complejo de relativa alta estabilidad da una línea recta que nace en el origen y se corta bruscamente en otra paralela al eje de las abcisas. El punto de la abcisa donde ocurre cambio de inclinación corresponde a la relación molar de los componentes del complejo.

Sin embargo cuando el complejo no es muy estable, esto es, cuando su grado de disociación es apreciable, no se obtiene un cambio brusco de inclinación sino que se obtiene una línea curva que llega a ser paralela al eje de las relaciones molares. Una extrapolación de esta curva lleva generalmente a resultados inciertos.

Harvey y Manning (7) estudiaron este caso particular y encontraron que era posible lograr cambios bruscos de tangente empleando medios de alta fuerza iónica, mediante el uso de sales inertes.

Estos autores atribuyen el efecto señalado a una disminución en la disociación del complejo, debida al aumento de la fuerza iónica del medio.

En 1962, Pierce y Peck (14) adaptaron el método de las relaciones molares a la técnica de extracción con disolventes.

3i) Método de la relación de tangentes.

Este método, cuyos autores son Harvey y Manning (7), puede ser usado para establecer la relación de ligantes a metal que forman complejos *coloreados**; posteriormente fué aplicado a otras técnicas (14). La base de este método es la siguiente:



Si (L) se mantiene constante y lo suficientemente grande como para llevar a un mínimo despreciable la disociación del complejo, la concentración de $M_m L_n$ es:

$$(M_m L_n) = (M_t) / m \quad (24)$$

siendo $(M)_t$ = concentración total de metal.

Aplicando la ley de Beer, la densidad óptica del complejo resulta:

$$E = \epsilon d (M_m L_n) \quad (25)$$

siendo E: densidad óptica medida; ϵ ; coeficiente de extinción molar y d, el espesor de la celda colorimétrica.

De (25) puede escribirse:

$$E = \epsilon d (M) / m \quad (26)$$

Cuando se representa gráficamente E en función de $(M)_{(L) = \text{cte}}$, respetando la condición $(L) \gg (M)$, la (26) será válida en la porción recta y la tangente estará dada por:

$$\text{tg}_1 = \epsilon d / m \quad (27)$$

* Tomado en sentido amplio, que absorben selectivamente ciertas zonas del espectro.

Similarmente haciendo una serie de experiencias en que $(L)_{(M)} \approx \text{cte.}$ con $(M) \gg (L)$ se tendrá:

$$(M_m L_n) = (L)_t / n \quad (28)$$

donde $(L)_t$ = concentración total de L

$$y \quad \text{tg}_2 = \mathcal{E}d/n \quad (29)$$

de esta manera:

$$\text{tg}_1/\text{tg}_2 = n/m \quad (30)$$

4 i) Método de Kraus.

El método de Kraus (11) puede ser usado para determinar la carga de complejos aniónicos por medio de resinas de intercambio aniónico, lo cual permite a su vez conocer la relación metal a ligante en el mismo.

Para simplificar el desarrollo algebraico limitaremos el caso considerando que el anión eluyente y el complejante son uno solo.

Si consideramos el siguiente equilibrio:



donde R indica fase resina.



Su constante de equilibrio resulta:

$$K^T = \frac{(M L_n R_i)^j (L^{j-})^i}{(M L_n^{i-})^j (L R_j)^i} \cdot G \quad (32)$$

Siendo G la correspondiente relación de los respectivos coeficientes de actividad.

Q , coeficiente de distribución del metal entre la fase resina y la acuosa se define:

$$Q = \frac{C_{MR}}{C_{M'}} \quad (33)$$

donde C_{MR} es la concentración total del metal en la resina y $C_{M'}$ es la concentración total de metal en la solución en equilibrio con la resina.

Para el solo efecto de simplificar el desarrollo se supone también que:

$$C_{MR} = ML_n R_i \quad (34)$$

es decir sólo una especie compleja es fijada por la resina en cantidad apreciable.

De esta forma la (33) se puede escribir:

$$Q = \frac{(ML_n R_i)}{C_M} \quad (34')$$

que combinada con la (32), en la que numerador y denominador se han multiplicado por $(C_M)^j$, da:

$$\frac{K^T}{G} = Q^j \frac{(C_M)^j}{(ML_n^L)^j} \cdot \frac{(L^{j-})^L}{(LR_j)^L} \quad (35)$$

Si se supone lo que en muchos casos se cumple, que K^T/G es constante e independiente del medio en soluciones diluídas, o que varía en forma lineal con (L^{j-}) y manteniendo $(LR_j) = \text{constante}$, lo cual se consigue en soluciones diluídas y usando resinas de alta capacidad y apreciable "cross-linking", de la ecuación (35) se llega a la siguiente expresión:

$$\frac{d \log Q}{d \log(L^{j-})} = - \frac{L}{j} \quad (36)$$

Dado que j es conocido, la representación gráfica de $\log Q$ contra $\log(L^{j-})$ dará una curva cuya tangente permite calcular n .

5) Método de Schubert.

Se emplea para determinar coeficientes de estabilidad, aunque puede ser empleado simultáneamente para establecer n .

Está basado en el uso de resinas de intercambio, generalmente catiónicas.

De la definición de los coeficientes de distribución de un metal entre una resina y su solución, sin y con complejante (I_0 y Q respectivamente), Schubert (17) llega a establecer la siguiente ecuación:

$$\frac{I_0}{Q} - 1 = \beta_n (L)^n \quad (37)$$

Aplicando logaritmos y representando gráficamente $\log [(I_0/Q) - 1]$ en función de $\log(L)$, n resulta la pendiente de la recta representada.

6 i) *Extracción con disolventes.*

Cuando se emplea la técnica de extracción con disolventes no polares, se obtienen ecuaciones análogas a la (36). Las condiciones experimentales que limitan su aplicación, son más fáciles de controlar que cuando se emplean resinas (10).

Se puede demostrar que en la extracción por un solvente orgánico de un complejo ML_c se cumple que:

$$\lim_{(L) \rightarrow 0} \frac{d \log Q}{d \log (L)} = c \quad (38)$$

Gráficamente la representación de $\log Q$ contra pH da una función en su porción recta, tiene la tangente igual a c .

5B.- CALCULO DE LAS VARIABLES DEPENDIENTES

En el capítulo anterior se han descrito técnicas experimentales para medir las concentraciones de las especies que forman los complejos.

Como se ha visto en la ecuación (20), cuando se forma un solo complejo es necesario medir 1 ó 2 variables independientes para calcular el coeficiente de formación; cuando se forma más de uno, el número de incógnitas aumenta proporcionalmente y en consecuencia es necesario obtener más información del sistema. El cálculo de los coeficientes a partir de esta gran cantidad de datos experimentales obtenido, es muy arduo. Por ello se han ideado diversos métodos de cálculo que agrupan estos datos experimentales en variables dependientes, de modo que faciliten este cómputo.

Estas variables dependientes son: la función de formación \bar{n} ; la fracción γ_c del grupo central total (generalmente ión metálico) que forma un complejo determinado y α , el cociente de las concentraciones de metal total y metal libre.

La función de formación \bar{n} establecida por Bjerrum (3) está definida por:

$$\bar{n} = \frac{\sum_0^N n (ML_n)}{\sum_0^N (ML_n)} = \frac{\sum_0^N n (L)^n \beta_n}{1 + \sum_0^N (L)^n \beta_n} \quad (39)$$

y mide el número promedio de ligantes unidos al metal por átomo metálico presente en el sistema.

La función γ_c está definida:

$$\gamma_c = \frac{\beta_c (L)^c}{\sum_0^N \beta_n (L)^n} \quad (40)$$

Debe hacerse notar que en todo este tipo de expresiones se acepta por convención que:

$$\beta_0 = 1 \quad (41)$$

Las relaciones teóricas desarrolladas por Bjerrum no están restringidas a la formación de complejos, pues pueden aplicarse a cualquier proceso de equilibrio, independientemente de la naturaleza de las sustancias que interaccionan y se ha usado con éxito en equilibrios redox o ácido-base (12).

De (28) y (29) se deduce que:

$$\frac{d \log \gamma_c}{d \log (L)} = c - \bar{n} \quad (42)$$

esta ecuación tiene particular aplicación cuando se usa la técnica de extracción por disolventes no polares y se extrae solamente el complejo ML_c que tiene carga cero. Para este caso se puede expresar la (42) en términos del coeficiente de distribución Q , puesto que:

$$\varphi = \varphi_c \gamma_c \quad (43)$$

donde
$$\varphi_c = \frac{(ML_c)_{orgánico}}{(ML_c)_{acuoso}} \quad (44)$$

y de (42) y (43) resulta:

$$d \log \varphi / d \log (L) = c - \bar{n} \quad (45)$$

Cuando la técnica experimental usada da valores de (L) , su relación con \bar{n} y γ_c , está expuesta en lo dicho anteriormente. (ecuaciones (39) y (43)).

Si la medición efectuada suministra (M) , su relación con las variables dependientes de la concentración es:

$$\frac{(M_{\pm})}{(M)} = \alpha = 1 + \beta_1(L) + \beta_2(L)^2 + \dots + \beta_n(L)^n \quad * \quad (46)$$

Siendo la relación entre γ_c y α la siguiente:

$$\alpha = \frac{\beta_c(L)^c}{\gamma_c} \quad (47)$$

Análogamente a lo anterior, se demuestra que**:

$$\frac{d \log \alpha}{d \log (L)} = \bar{n} \quad (48)$$

Conociendo (L) , la (46) puede emplearse para formular un sistema de ecuaciones lineales que permita calcular las β_n .

* Esta expresión es analíticamente igual a la (9') pero el significado es distinto ya que la (46) representa en este caso la reacción principal, considerada única; de allí el uso de M_{\pm} concentración total de metal. En cambio la (9') corresponde a una reacción lateral o secundaria.

** Ver ecuación (19) en C.N.E.A. N° 191 de C. Bamberger y A. Suñer.

Obtenido el valor de una variable independiente (M), (L), etc.), por una dada técnica experimental (por ej. medición de pH), las variables dependientes π , a ó γ_c se pueden calcular de diferente manera (4). Finalmente, una vez calculadas las variables dependientes, las correspondientes β_n se han obtenido usando diferentes procedimientos de cómputo (16). Lo expuesto explica la razón de la existencia de tantos métodos *diferentes* para obtener el valor de coeficientes de formación.

5C.- CRITERIO DE SELECCION DE CONDICIONES EXPERIMENTALES EN LAS CUALES SE OBTENGA MAYOR PRECISION EN LOS RESULTADOS

Si bien este tema es de la mayor importancia, sólo se puede dar aquí un delineamiento general que permita lograr la mayor precisión posible en este tipo de mediciones, requiriendo cada caso particular un estudio detallado a fin de seleccionar los mejores métodos de medición y de computación y llevar a un mínimo los errores experimentales.

Es indispensable que el método elegido sea empleado en condiciones experimentales tales que quede definida nítidamente la especie cuyo coeficiente se mide. Si bien esta consideración pueda resultar obvia, su importancia no es pequeña, pues hasta hace poco se han usado datos experimentales para postular la existencia de complejos, cuya existencia no ha sido confirmada cuando esos mismos resultados se analizaron críticamente teniendo en cuenta la precisión de las mediciones. Recién en los últimos años se le está prestando a este problema la atención merecida.

W.B. Person (13), después de un estudio crítico de las publicaciones que usan técnicas espectrofotométricas, llega a postular que la medición de un coeficiente de estabilidad es hecha con mayor precisión cuando en el medio experimental empleado la concentración del complejo es por lo menos del mismo orden que la del componente más diluido.

Este postulado es razonable si se entiende por componente más diluido a aquel más diluido que contribuye a la extinción del sistema.

De esta manera Person establece un criterio para trabajar en condiciones experimentales en las que se logre la suficiente precisión como para asegurar la existencia de complejos, lo que es de mayor importancia aún en el caso de complejos relativamente débiles.

Si bien escapa a las finalidades de este trabajo la comprobación formal de una generalización para otras propiedades, es razonable suponer que la aplicación de dicha regla puede ser extendida a cualquier método experimental basado en otro tipo de mediciones.

BIBLIOGRAFIA

1. BJERRUM, J.
Metal Ammine Formation in Aqueous Solution
Theory of the reversible step reactions
P. Haase and Son, Copenhagen 1957.
 2. BJERRUM, J.; SCHWARZENBACH, G. y SILLEN, L. G.
Stability Constants.
Special Publication Nº 6
The Chemical Society
London 1957.
 3. BJERRUM, N.
Kgl. Danske Videnskab Selskab Skrifter (7) 12 Nº 4 (1915).
Z. anorg. u. allgem. Chem. 119, 179 (1921).
 4. de BRUIN, H.J. y FLORENCE, T. M.
AAEC/E 72 (1961).
 5. GALLAIS, F. y VIVES, J.P.
Bull. Soc. Chim. France, 702 (1948).
 6. HAGENMULLER, P.
Ann. Chim. 6, 5 (1951).
 7. HARVEY, A.E. y MANNING, D.L.
J.A.C.S. 72, 4448 (1950).
 8. IRVING, H. y PIERCE, T.B.
J. Chem. Soc. 2565 (1959).
 9. JOB, P.
Ann. Chim. (10) 9, 113 (1928).
 10. KRAUS, K.A. y NELSON, F. en
Walter Hamer, ed: The Structure of electrolytic solutions
J. Wiley, London, 1959.
 11. KRAUS, K.A. y NELSON, F.
Anion Exchange Studies of the Fission Products
Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic
Energy, Geneva, 7, 113, 131, (1955).
 12. MARTELL, A.E. y CALVIN, M.
Chemistry of the Metal Chelate Compounds.
Prentice Hall - N.Y. pg. 78 1952.
-

13. PERSON, W.B.
J.A.C.S. 87 Nº 2, 167 (1965).
 14. PIERCE, T.B. y PECK, P.F.
AERE-R- 4187 Nov. 1962.
 15. RINGBOM, A.
Complexation in Analytical Chemistry
Interscience Publishers 1963.
 16. ROSSOTTI, F.S. y ROSSOTTI, H.
The Determination of Stability Constants.
Cap. 5
Mc. Graw Hill, N.Y. (1961).
 17. SCHUBERT, J.
J. Phys and Coll. Chem. 52, 340 (1948).
 18. SCHUBERT, J. en
Iron metabolism, Intl. Symposium
Springer-Verlag Berlin pg. 464 (1964).
 19. SCHWARZENBACH, G.; GUT, R. y ANDEREGG G.
Helv. Chim. Acta 37, 937 (1954).
 20. KAKIHANA, H. y SILLEN, L.G.
Acta Chem. Scand. 10, 985, (1956).
 21. VOSBURGH, W.C. y COOPER, G.R.
J.A.C.S. 63, 437 (1941).
 22. WOLDBYE, F.
Acta Chem. Scand. 9, 299 (1955).
 23. YOE, J.H. y JONES, A.L.
Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 16, Nº 2, 111 (1944).
-
