

Química Industrial

PUBLICACION CIENTIFICA Y TECNICA DE LA
ASOCIACION DE QUIMICOS INDUSTRIALES DEL
URUGUAY

Afiliada a la Agrupación Universitaria del Uruguay
Agraciada 1464 p. 13 — Montevideo, Uruguay

NUMERO 5 VOLUMEN II

AÑO VII JULIO 1954

EDITORIAL

LA REFORMA DE LOS PLANES DE ESTUDIO

Una opinión

El interés nacional, antes que todo otro por respetable que pueda parecer, ha de constituir el punto de partida para una reforma de los planes y orientaciones de enseñanza. Esto es obvio y sin embargo, no es fácil desligarse de intereses gremiales u orientaciones vocacionales frente al problema.

Nuestra Facultad es un organismo técnico superior, en su triple función de enseñanza, asesoramiento e investigación. Técnico en sus fines, el estudio y la enseñanza de las ciencias es un medio en ella. El hecho de que el nombre de una de esas ciencias, la Química, casi se confunde con el de las profesiones que se enseñan en ella, ha sido la causa de una perniciosa confusión de ideas. La Química es una parte importante de la fundamentación científica y ésta una parte de la formación profesional. Dentro de nuestra Universidad, el estudio y la enseñanza de la Química corresponde a la Facultad de Humanidades y Ciencias.

Estas consideraciones no deben interpretarse como contrarias al estudio profundo y la investigación científica en nuestra Facultad, sea en Química o en otras ciencias. La investigación es el medio seguro y único de elevar el nivel de la enseñanza, por la superación del profesorado y por sembrar en el estudiante el germen de una inquietud su-

APLICACIONES ANALÍTICAS DE LAS COMPLEXONAS

Q. I. LUIS C. NEIROTTI

División Laboratorio del Departamento de Combustibles ANCAP

El término "complexona" es debido a Schwarzenbach y sus colaboradores quienes estudiaron los complejos formados por varios derivados del ácido imino diacético con gran número de cationes.

El más común y usado de estos compuestos o complexonas es el ácido etilenodiamino tetraacético (comunmente E.D.T.A. o Verse-no) aunque otros como los ácidos nitrilotriacético y uramildiacético han sido usados.

Schwarzenbach se interesó por el comportamiento físico-químico de estos ácidos y de los complejos que forman con varios cationes, mientras que Pribil y su escuela han estudiado el uso de las complexonas con fines químico-analíticos. Este último aspecto es el que nos interesa particularmente y el estudio lo haremos desde varios puntos de vista: acción de enmascaramiento, análisis hidrovolumétrico, análisis colorimétrico, análisis cualitativo etc..

Acción de enmascaramiento de las complexonas.

Las ventajas y posibilidades del uso de reactivos orgánicos en química analítica han sido vastamente estudiadas en los últimos años.

Una gran ventaja de estos reactivos es que son selectivos aunque no siendo rigurosamente específicos, frecuentemente deben separarse por diversos métodos uno o varios cationes que interfieren, con la finalidad de aislar aquel catión cuya dosificación con reactivo orgánico se persigue.

Otras veces para eliminar o enmascarar las reacciones de los cationes que interfieren se recurre a la adición de sustancias que forman complejos con los mismos, el uso de fluoruros para el Hierro, cianuros para Cobre, Níquel y Cobalto, etc, son ejemplo de ello. La sustitución de estas sustancias por compuestos orgánicos es también posible pero no de uso corriente. El adecuado control de pH es otro medio para hacer más perfecta la separación de un catión determinado.

Sin lugar a dudas las complexonas están entre los agentes de enmascaramiento más poderosos que se conocen y de ellas es probable

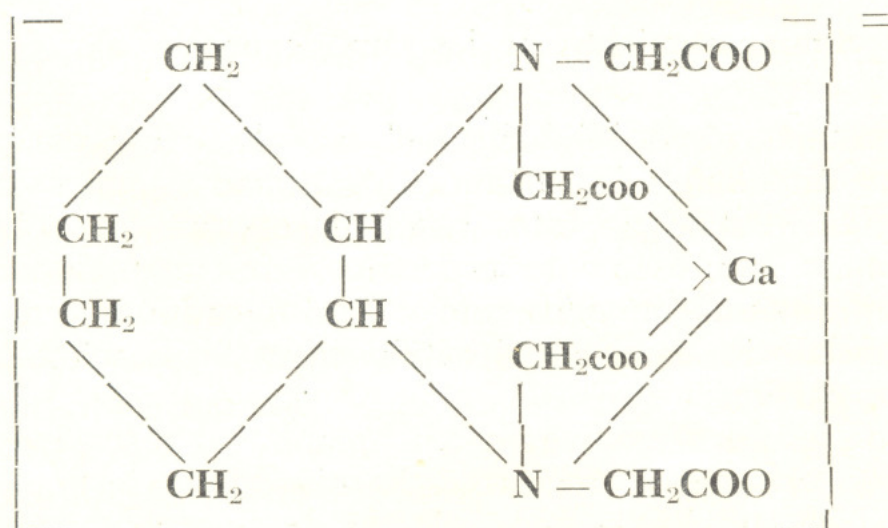
que el **EDTA** sea el más enérgico conocido. Este agente con frecuencia presenta dificultades por enmascarar con exceso a los cationes presentes, su acción no sólo se manifiesta sobre los iones que interfieren sino que envuelve también a por lo menos una parte de los cationes a determinar. En este caso se debe recurrir a agentes menos poderosos como los ácidos nitrilotriacético (Trilón A) e iminodiacético. El **EDTA** ha sido usado exitosamente conjuntamente con la 8 hidroquinoleína en la determinación simultánea de metales incluyendo molibdeno, cobre, aluminio y uranio aún encontrándose todos simultáneamente en una solución.

La interferencia de níquel, cobalto, manganeso e hierro en la determinación colorimétrica del cobre con dietilditiocarbamato, es eliminada por enmascaramiento con **EDTA**.

De igual manera se obvia el inconveniente de los metales pesados en la determinación colorimétrica del mercurio con ditizona. El único metal que no puede enmascararse es la plata pero puede eliminarse por precipitación como tiocianato.

En cuanto a la naturaleza de la reacción química entre los cationes y las complexonas diremos que sus fórmulas exactas no se conocen pero seguramente se hacen por uniones de valencias primarias y secundarias. Como ejemplo indicamos la probable fórmula del complejo de calcio del ácido 1,2 diaminociclohexano, N,N tetraacético.

Este tipo de combinación de las complexonas con los metales se conoce también como "quelato".



Análisis Hidrovolumétrico.

Las primeras aplicaciones de las complexonas al análisis hidrovolumétrico usaron como reactivo uramildiacetato o **EDTA**. Las reacciones que se utilizan analíticamente son de tres tipos. En el primer

tipo un catión bivalente puede reaccionar por ejemplo con la sal disódica del **EDTA** y el ión hidrógeno liberado puede determinarse mediante una base adecuada. La reacción sería: $\text{Me}^{++} + \text{H}_2\text{Y}^{--} \rightleftharpoons \text{MeY}^{--} + 2\text{H}^+$.

En la segunda categoría una solución débilmente ácida de los cationes es valorada con una sal neutra de complexona. Durante la titulación el **pH** permanece más o menos constante: $\text{Me}^{++} + \text{Y}^{--} \rightleftharpoons \text{MeY}^{--}$.

Cuando se llega al punto final bastará un ligero exceso de complexona para combinarse con los iones hidrógeno de la solución y producir un brusco aumento del **pH**.

El tercer tipo de valoración se basa en la titulación directa del catión por una solución de complexona. En este caso se necesita un indicador de punto final, el cual es generalmente una sustancia capaz de dar con el catión a dosificar una sustancia de coloración intensa. Este es el caso de la dosificación del hierro con **EDTA** usando como indicador tiocianato, cuando todo el hierro ha sido transformado en complejo el color desaparece.

Por los métodos indicados es posible la dosificación de **Li, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Hg, Cd, Cu, Fe, Co, Ni, Ce** y **Mn**. Sin lugar a dudas la dosificación del **Ca** con **EDTA** es el más conocido y útil de todos los métodos descritos por haber satisfecho la necesidad de un método rápido y exacto para la determinación de la dureza de las aguas.

Determinación de Ca y Mg. El **EDTA** forma complejos con las sales de **Ca** y **Mg** siendo la estabilidad del complejo cálcico mucho mayor que la del magnésico. Existe además un compuesto llamado murexida o purureato de amonio que da un compuesto color salmón con las sales de **Ca** en medio alcalino pero que en presencia de **EDTA** se transforma en azul pues el **Ca** pasa a formar parte del complejo. Como el **Mg** en igualdad de condiciones no reacciona con el murexida vemos que es éste un excelente método para dosificar **Ca** en presencia de **Mg**.

Existe un colorante ⁽¹⁾ llamado negro de eriocromo **T** (en el comercio se conoce también como negro de solocromo, negro de pontacromo, **F-241**, etc y corresponde al N° 203 del color Index) el que químicamente es un ácido tribásico y que forma con el **Ca** un compuesto coloreado no muy estable pero que con el **Mg** da un compuesto rojo vino soluble pero poco disociado, éste es sin embargo menos estable que el complejo que forma el **Mg** con el **EDTA**.

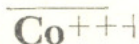
Resulta fácil entonces dosificar **Ca** y **Mg** conjuntamente con una solución de **EDTA**. Este se combinará primero con el **Ca**, luego con el **Mg** en solución y finalmente extraerá el **Mg** al compuesto de éste con el negro de eriocromo produciéndose entonces un neto viraje de rojo vino al azul. Este método es muy bueno en presencia de fosfa-

tos y otras sales, no es afectado por la temperatura pero es exigente en cuanto al **pH** del medio, su valor debe ser 10 ya que si es mayor puede precipitar el hidróxido de **Mg** y si es menor no da coloraciones adecuadas.

Este método ha sido aplicado a líquidos biológicos (2) donde sólo presentan interferencia el exceso de hierro y la bilirrubina. También se ha aplicado el método al análisis de calizas y dolomitas. Hay en este caso 2 clases de técnicas: las que separan calcio de magnesio por precipitación con oxalato (4) y que deben eliminar la interferencia del exceso de ión oxalato por adición de H_2O_2 , y las que valoran en partes alícuotas el **Ca** y el total de **Ca + Mg** (3).

Digamos también que es posible la dosificación del **Fe** por valoración con **EDTA** en medio ácido, donde **Ca** y **Mg** no dan complejos.

Determinación de Co. El potencial del sistema Co^{++} en solución



ácida es 1.79 v y resulta imposible oxidarla con los agentes de oxidación corrientes para titulaciones redox, en medio alcalino el potencial es 0,1v y su oxidación es posible con agentes como ferricianuro potásico. Este método tiene varios inconvenientes y se pensó entonces en el **EDTA** como posible solución del problema. En efecto esta complexona forma complejos con el Co^{++} y el Co^{+++} pero el compuesto con este último es mucho más estable que con el primero razón por la cual el potencial del sistema es considerablemente disminuído y es entonces posible su oxidación con la sal cérica. Como el complejo con el Co^{+++} es intensamente coloreado el punto final debe determinarse potenciométricamente.

El método es exigente en cuanto a **pH** del medio, concentración de la solución y temperatura de la misma.

Determinación de Mn. Es conocido el método de valoración de las sales manganosas mediante ferricianuro potásico en medio alcalino y es también sabido que interfieren aquellos iones que precipitan en medio alcalino como **Ti**, **Fe**, etc. y aquellos que como el **Co** son co-oxidados.

Como el **EDTA** da complejos estables con las formas más oxidadas de cationes como **Co**, **Fe**, etc. pero los complejos mangánicos no tienen igual estabilidad y se reducen a manganosos, es posible dosificar el **Mn** aún en presencia del **Co** que es el más difícil de eliminar.

Una solución débilmente ácida conteniendo Mn^{++} y Co^{++} es oxidada en presencia de **EDTA** con bicromato potásico, como los iones quedarán en su forma más estable tendremos un complejo de Mn^{++} y otro de Co^{+++} . Se adiciona entonces amoníaco y cianuro potásico pasando todo el **Co** a complejo cianurado y el **Mn** estará en parte como complejo de **EDTA** y en parte como cianurado. Se adiciona entonces un exceso de iones **Ca** y como el **EDTA** tiene gran avidez por

los alcalinos terréos se desplazará el equilibrio de manera que todo el Mn^{++} quedará como complejo cianurado siendo entonces posible su dosificación con ferricianuro de potasio. El punto final se determina potenciométricamente.

Determinación de Tungsteno y Molibdeno. Se utiliza la precipitación con oxina del **W** y **Mo**. Aunque la oxina no es un precipitante selectivo ya que reacciona de igual manera con casi 30 cationes, es posible hacerlo selectivo variando las condiciones de trabajo y sobre todo regulando adecuadamente el **pH** del medio. Se observó que en presencia de complexona la mayoría de los cationes no precipitan con oxina pero en cambio lo hacen cuantitativamente el **W** y el **Mo** debido a que no forman complejos estables. Es posible separar a estos dos cationes del **Fe**, **Al**, **Cr**, **Mn**, **Ni**, etc., simplemente regulando el **pH** del medio y la cantidad de complexona agregada, el exceso de ésta no interfiere en la dosificación de los cationes restantes.

Determinación del Berilio. La determinación del **Be** ha sido siempre muy difícil sobre todo en presencia de **Al** de quien es difícil separarlo por la similitud de propiedades. Sin embargo el hecho de que el **Be** pueda ser precipitado como hidróxido con amoníaco en presencia de **EDTA** mientras que el **Fe** y **Al** permanecen en solución, ha abierto el camino para un buen método de dosificación de aquel elemento. El **Ti** interfiere porque coprecipita y debe ser eliminado previamente, lo mismo sucede con los fosfatos que precipitan como fosfato de berilio y amonio y también deben ser eliminados. En cambio el **Cu**, **Bi**, **Cd**, **Ni**, **Zn** y **Mn** etc. no presentan inconvenientes. Cuando se ha producido una separación con complexona como en el caso de **Be** de **Fe** y **Al**, y luego se quiere continuar en el filtrado con la dosificación de los cationes trivalentes basta para la eliminación del exceso de complexona la adición de ácido clorhídrico y clorato de potasio.

Se han descripto con cierto detalle técnicas de dosificación de algunos cationes obedeciendo ello al deseo de dar algunos ejemplos de dosificación mediante el empleo de complexonas, debemos sin embargo señalar que las técnicas que aparecen en la bibliografía actual son ya numerosas y que sin lugar a dudas se verán considerablemente aumentadas en un futuro cercano.

Análisis Colorimétrico.

Las técnicas colorimétricas que utilizan complexonas no son muy numerosas en la actualidad aunque hay algunas que se utilizan con buenos resultados. Así por ejemplo el **Cr** en medio neutro o debilmente ácido y a ebullición produce con el **EDTA** un complejo rojo, color cuya intensidad puede medirse perfectamente en los 550m.μ. El complejo es estable durante diez días. El **Zn**, **Al**, **Mg** y **Mn** no molestan

pero interfieren en cambio **Fe**, **Ni**, **Co** y **Cu**. El **Mn** puede ser oxidado a trivalente mediante bismutato y en ese estado da con el **EDTA** una coloración roja-rubí que puede ser medida en los 500m.μ. aunque en este caso como la coloración no es estable debe hacerse dentro de los cinco minutos. En este método son críticas las cantidades de complexonas y bismutato usados.

Análisis Cualitativo.

Las complexonas han dado también su valioso aporte al análisis cualitativo sobre todo porque permiten ciertas separaciones interesantes.

En general podemos decir que es posible formar complejos estables con casi todos los cationes que tienen más de una unidad de carga siempre que se efectúe en el medio de **pH** adecuado. Los metales bivalentes forman complejos estables en medio alcalino y en presencia de complexonas no precipitan hidróxidos, pero en cambio los metales trivalentes dan complejos estables aún a **pH** 1-2. Sólo algunos metales (ej: **Tl**, **Ti**) no tienen gran tendencia a formar complejos y sólo dos (**Zr** y **Th**) son excepciones. De los metales que precipitan con **H₂S** sólo el **Pb** permanece en solución cuando se le agrega **EDTA**.

En presencia de ácido nitrilotriacético el **Zn** precipita cuantitativamente con polisulfuro de amonio mientras que el **Ni** y **Mn** permanecen en solución. Si se quieren precipitar estos dos basta la adición de **Cl₂Ca** quien los libera de sus formas complejas.

Si en cambio se usara **EDTA** en vez de ácido nitrilotriacético no precipitará ningún sulfuro con el polisulfuro de amonio, si se adiciona **Cl₂Ca** precipitará el **Zn** libre de **Ni** y **Co** trivalente, pero precipitan también **Co** bivalente y **Mn**. En presencia de **EDTA** el **Ca** y el **Ba** pueden ser separados libres de plomo precipitándolos como oxalato y sulfato respectivamente. Las complexonas ofrecen también algunas ventajas en la separación de cationes del grupo I. En presencia de **EDTA** y en medio acético sólo el **Tl** y **Ag** precipitan al estado de ioduros siendo posible separar a ambos por adición de amoníaco y **EDTA** los que disuelven al **Tl** pero no a la **Ag**. El **Fe** trivalente y el **Cu** bivalente no oxidan al ioduro en presencia de **EDTA**. El **Ba** y **Tl** son precipitados como cromatos en un medio acético mientras que la **Ag** y **Pb** permanecen en solución en igualdad de condiciones. Los únicos metales que precipitan en presencia de **EDTA** con el amoníaco son el **Sb** (trivalente), **Sn** (tetraivalente), **Bi**, **Be** y **Ti**, el uranio tetraivalente es precipitado como diuranato de amonio.

Análisis Polarográfico.

En primer lugar digamos que el polarógrafo nos permite determinar si un catión forma o no un verdadero complejo. Si el complejo se forma se observará un desplazamiento del potencial de media onda hacia un valor más negativo. Puede así observarse que el **Tl** no forma complejos en medio neutro o ácido pero sí lo hace en medio alcalino lo que se observa por un desplazamiento del potencial de media onda y permite distinguirlo de las curvas de **Pb** y **Cu**.

En solución ácida débil el **Mo** forma complejo con el **EDTA**. Este puede utilizarse para determinar trazas de **Mo** en presencia de **Cu**, **Pb** y otros elementos que se reducen en el electrodo de goteo de mercurio.

También se ha descrito un método para la determinación polarográfica de uranio en solución de $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ al 10 % y 0.1 M en **EDTA**; en esas condiciones no se reducen dentro de los potenciales normalmente utilizados **Ni**, **Co**, **Mn**, **Zn**, **Cr**, **Al**, **Be**, **Ti**, etc. y por lo tanto no interfieren. Sólo el **Pb** y grandes cantidades de **Cu** molestan en la determinación.

Otras aplicaciones analíticas de las complexonas.

Las complexonas han tenido también importantes aplicaciones en el análisis indirecto de algunas sustancias. Tal es el caso de la determinación de fosfatos donde luego de precipitarlo al estado de fosfato amónico magnésiano, se redisuelve y valora el **Mg** con solución de **EDTA** usando como indicador negro de eriocromo.

También el **Na** puede dosificarse aún en pequeñas cantidades precipitándolo primero al estado de acetato de uranilo, cinc y sodio y valorando luego el **Zn** con **EDTA** frente a negro de eriocromo.

Algo semejante ocurre con los fluoruros, los que pueden ser precipitados como F_2Ca y puede luego indirectamente determinarse valorando el **Ca**.

En base a lo expuesto se puede afirmar que las posibilidades de uso de las complexonas en química analítica son muy grandes y sin dudas el campo de sus aplicaciones se verá ensanchado muy rápidamente.

BIBLIOGRAFIA

- 1) E. M. DISKANT. — Anal. Chem. 24, 1856-7.
- 2) I. J. GREENBLATT y S. HARTMAN. — Anal. Chem. 23, 1708-9.
- 3) KUANG LU CHENG, T. KURTZ y R. BRAY. — Anal. Chem. 24, 1640-1.
- 4) J. J. Banewicz y Ch. T. Kenner. — Anal. Chem. 24, 1186-7.
- 5) M. O. LAWSON — The Ind. Chem. 28, 559-61.
- 6) M. O. Lawson — The Ind. Chem. 28, 559-61.
- 7) M. O. LAWSON — The Ind. Chem. 29, 299-01.