



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

FUNDAMENTACION ANALITICA DE  
LA SEPARACION CUALITATIVA  
CATIONICA.  
CATIONES DEL GRUPO III

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
Q U I M I C O  
P R E S E N T A  
VICTOR MANUEL HERNANDEZ CAUDILLO



MEXICO, D. F.

1990



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS TESIS 1990  
ADQ U.T. ~~1418~~ 1424  
FECHA \_\_\_\_\_  
PROB \_\_\_\_\_



JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE.....Prof. ERNESTO ZELLER EPSEN  
VOCAL.....Profra. ADELINA PASOS GONZALEZ  
SECRETARIO.....Prof. JOSE LUZ GONZALEZ CHAVEZ  
1er. SUPLENTE.....Prof. ALBERTO ALARCON DIAZ  
2do. SUPLENTE.....Profra. ADELA CASTILLEJOS SALAZAR

Sitio donde se desarrolló el tema:

DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA.  
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO.  
FACULTAD DE QUIMICA.  
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO.

Sustentante:

VICTOR MANUEL HERNANDEZ CAUDILLO



Asesor del tema:

Dr. JOSE LUZ GONZALEZ CHAVEZ



## A G R A D E C I M I E N T O S

EXPRESO MI MAS PROFUNDO AGRADECIMIENTO A MI MADRE CRISTINA CAUDILLO LOZA Y A MI PADRE AMADOR HERNANDEZ CORTES POR EL APOYO Y CARINO INCONDICIONAL QUE ME HAN EXPRESADO A LO LARGO DE TODA MI VIDA Y QUE ESTE RESULTADO NO ES MAS QUE EL REFLEJO DE SU ESFUERZO.

A MI HERMANA OLIVIA A. HERNANDEZ CAUDILLO QUE HA SIDO UNO DE MIS PRINCIPALES SOPORTES EMOCIONALES, QUE AUN CONOCIENDO MIS DEFECTOS SIEMPRE HA CREIDO EN MI.

A MI HERMANA TERESA HERNANDEZ CAUDILLO QUE SIEMPRE HA PERMANECIDO EN MI CORAZON Y A LA CUAL DEBO TANTO.

A MI NOVIA BEATRIZ RODRIGUEZ YA QUE SIEMPRE ME HA APOYADO EN TODOS MIS OBJETIVOS Y QUE ESTE ES TAN SOLO UN PASO DE LOS MUCHOS QUE VAMOS A DAR EN LA VIDA.

A MIS HERMANOS DE CORAZON:

A JOEL Y GERMAN A LOS QUE SOLO PUEDO EXPRESAR CARIÑO Y AFECTO, QUE ESPERO CONSERVEMOS TODA LA VIDA.

A HECTOR Y CESAR ROBERTO QUE EN LOS MOMENTOS DIFICILES NUESTRA AMISTAD SIEMPRE NOS HA SACADO ADELANTE, ADEMAS DE COMPARTIR ALGUNOS DE LOS MOMENTOS MAS FELICES DE NUESTRA VIDA (TODOS PARA UNO Y UNO PARA TODOS (INCLUYENDO A J. GALLINA)).

A ELIZABETH A LA QUE EXPRESO EL MAS PROFUNDO SENTIR DE LA AMISTAD, YA QUE EN TODO MOMENTO LA HEMOS COMPARTIDO Y DEMOSTRADO.

A JORGE CARLOS DEL QUE BREVES ACONTECIMIENTOS NOS HAN UNIDO PARA TODA LA VIDA.

A MIGUEL ANGEL F. AL QUE LE DEBO GRAN PARTE DE MI FORMACION.

A JOSE LUZ Y JOSEFINA YA QUE EN POCO TIEMPO ME HAN BRINDADO SU AMISTAD Y COMPRESION.

DOY LAS GRACIAS A MARIA DE LA LUZ GUTIERREZ POR LAS GRAFICAS REALIZADAS PARA ESTE TRABAJO.

TAMBIEN QUIERO AGRADECER A TODOS MIS AMIGOS DE LOS QUE TENGO LA FORTUNA DE COMPARTIR SU AMISTAD Y QUE NUNCA HAN DEJADO DE APOYARME.

AGRADEZCO A LOS PROFESORES ADELINA PASOS, ERNESTO ZELLER Y JOSE LUZ GONZALEZ LA REVISION DE ESTE TRABAJO.

## INDICE

	pág.
Prefacio	I
Capítulo 1. Equilibrio Químico	1
1.1. Definición de Equilibrio	1
1.2. Equilibrio Cinético	1
1.3. Equilibrio Termodinámico	6
1.4. Equilibrio Químico en una mezcla de gases ideales	13
1.5. Equilibrio Químico en solución ideal	14
1.6. Actividades y coeficientes de actividad	15
1.7. Desplazamiento del equilibrio	19
Capítulo 2. Formación y Equilibrio de Complejos	22
2.1. Complejos	22
2.2. Propiedades de los ligandos	26
2.3. Propiedades de los iones metálicos	30
2.4. Estructura de los compuestos de coordinación	33
2.5. Complejos inertes y lábiles	36
2.6. Solubilidad de los compuestos de coordinación	37
2.7. Equilibrio de las reacciones de formación de complejos	38
2.8. Constantes de estabilidad condicional	47

Capítulo 3. Equilibrio de Precipitación	50
3.1. Producto de solubilidad	51
3.2. Relación entre solubilidad y producto de solubilidad	53
3.3. Efecto de las reacciones parásitas en el equilibrio de precipitación	54
3.4. Mecanismos de precipitación	56
3.5. Contaminación del precipitado. Coprecipitación	60
Capítulo 4. Marcha Analítica Cualitativa	67
4.1. Generalidades	67
4.2. Las reacciones específicas y los procedimientos sistemáticos	68
4.3. Los grupos analíticos de los cationes en el análisis sistemático tradicional y moderno	69
4.4. Desarrollo teórico	70
4.5. Cálculos	73
4.6. Resultados	80
Capítulo 5. Análisis de resultados y conclusiones	108
5.1. Análisis de resultados	108
5.2. Conclusiones	112
Anexo 1. Marchas Cualitativas de Cationes	114
Anexo 2. Constantes de complejación y precipitación	118
Bibliografía	120

## P R E F A C I O

Con el desarrollo de la Química Analítica Instrumental, la Química Analítica Cualitativa, se ha relegado a un segundo plano, además de que ha disminuido la conexión entre la Química Analítica Cuantitativa y Cualitativa.

El presente trabajo tiene dos objetivos: por un lado, la aplicación de la Química Analítica Cuantitativa al estudio cuantitativo del Grupo III de la Marcha Analítica Tradicional. Por otro lado el utilizar programas de cálculo y diagramas de predominio de especies como herramienta para explicar los fenómenos que se observan al separar los diferentes cationes que componen al Grupo III del análisis cualitativo de cationes.

En el capítulo 1 se presentan algunos conceptos básicos del equilibrio y de las diferentes constantes que tiene como herramienta el Químico, a la vez se explican los conceptos de actividad y de coeficientes de actividad.

En el capítulo 2 se da una explicación minuciosa del comportamiento de los diferentes tipos de complejos y de los equilibrios condicionales a los que se ven sometidos. Se da una explicación de las diferentes gráficas que se pueden utilizar para explicar la cantidad y el predominio de los diferentes complejos que puede formar un metal.

En el capítulo 3 se da una breve explicación del fenómeno de precipitación así como de los diferentes procesos físicos que influyen en él. También se habla de los diferentes factores que influyen en la precipitación condicional.

El capítulo 4 se divide en tres partes, primero se exponen las diferentes marchas cualitativas que se han desarrollado históricamente y la utilidad actual de la marcha cualitativa en la formación del Químico, por otro lado la simulación del proceso del análisis cualitativo y las herramientas necesarias para abordar éste problema y por último se tabulan los resultados obtenidos así como las gráficas derivadas de ellos.

Finalmente en el capítulo 5 se realiza el análisis de los resultados obtenidos y las conclusiones del tratamiento teórico desarrollado.

# CAPITULO 1

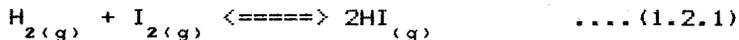
## EQUILIBRIO QUIMICO

### 1.1.DEFINICION DE EQUILIBRIO.

El equilibrio químico se puede escribir en términos de dos aspectos, cinético y energético. En términos de la cinética, el equilibrio es un estado de balance dinámico, en el cual la sustancia participante es formada y consumida a la misma velocidad. En términos de la energía, el equilibrio es el estado de máxima estabilidad, en el cual un sistema químico acaba su avance a los cambios espontáneos de composición de todos los estados. La descripción cinética es más usada en el estudio o exámen de las reacciones que ocurren al equilibrio y nos indican el mecanismo para obtenerlo. La descripción energética provee una ruta más directa para las numerosas leyes cuantitativas del equilibrio.

### 1.2.EQUILIBRIO CINETICO.

Para abordar los conceptos utilizados en el equilibrio cinético nos referiremos a la formación de ioduro de hidrógeno (1) a partir de hidrógeno e iodo en fase gaseosa:



la velocidad de formación de HI será proporcional a las concentraciones de hidrógeno y de iodo. Expresando esto en forma

matemática:

$$V_f = K_f (H_2)(I_2) \quad \dots (1.2.2)$$

en donde  $V_f$  es la velocidad de reacción directa,  $K_f$  es una constante de proporcionalidad y los corchetes denotan concentraciones.

Se produce la reacción de  $H_2$  y del  $I_2$  (y de hecho en la mayoría de la reacciones) porque las moléculas chocan y tienen lugar redistribuciones atómicas. Cuanto mayor sea el número de choques por segundo entre las moléculas del  $H_2$  y del  $I_2$ , tanto mayor será la velocidad de formación del HI, es decir la velocidad de reacción.

A medida que la reacción transcurre se va gastando  $H_2$  y  $I_2$  de manera que sus concentraciones disminuyen cuantitativamente y en consecuencia  $V_f$  disminuye, al mismo tiempo se va formando HI y su concentración aumenta. Sin embargo, en cuanto se forman moléculas de HI, se producen choques entre éstas, y se descomponen de nuevo para dar lugar a  $H_2$  y  $I_2$ . La velocidad de esta reacción inversa aumenta progresivamente en el curso de la reacción porque la concentración de HI aumenta continuamente. La velocidad de reacción total que observamos ( $V_{NETA}$ ) será la diferencia entre las dos velocidades, directa e inversa:

$$V_{NETA} = V_f - V_b \quad \dots (1.2.4)$$

Como  $V_f$  disminuye y  $V_b$  aumenta en el transcurso de la reacción, al cabo del tiempo se alcanza el estado en que  $V_f$  y  $V_b$

se hacen iguales, con lo que la velocidad de reacción total es igual a cero, se dice entonces que el sistema se encuentra en equilibrio, las concentraciones de  $H_2$ ,  $I_2$  y HI no sufrirán ninguna variación con el tiempo. En este sistema y a una temperatura de  $527^\circ C$ , el equilibrio se alcanza al cabo de unos 900 segundos.

Aunque no parezca que tenga lugar cambio alguno en el sistema en que se desarrolla la reacción, ambas reacciones están llevándose a cabo a pesar de todo, su velocidad es la misma, pero en sentido opuesto. Para resaltarlo se le denomina estado de equilibrio dinámico. Como  $V_f$  es igual a  $V_b$ :

$$K_f (H_2)_{\text{eq}} (I_2)_{\text{eq}} = K_b (HI)_{\text{eq}}^2 \quad \dots (1.2.5)$$

$$K = K_f / K_b = (HI)_{\text{eq}}^2 / ((H_2)_{\text{eq}} (I_2)_{\text{eq}}) \quad \dots (1.2.6)$$

K es una constante para esta reacción a una temperatura determinada, que se denomina constante de equilibrio de la reacción. Como no se ha considerado la concentración real existente de  $H_2$ ,  $I_2$  y HI al escribir (1.2.5) y (1.2.6), ambas reacciones son válidas para cualquier concentración de las sustancias reaccionantes de este sistema a una temperatura dada. A partir de los valores de  $K_f$  y  $K_b$  podemos calcular el valor de K, siendo de  $K=16.4$  a  $527^\circ C$  (1).

Al realizar otro experimento con diferentes concentraciones de  $H_2$  y  $I_2$ , la velocidad con la que se alcanzará el equilibrio será distinta (Fig. 1.1). Sin embargo, una vez alcanzado el equilibrio, las concentraciones de HI,  $H_2$  y  $I_2$  satisfarán la

expresión de la constante de equilibrio (1.2.6), es decir,  $K=16.4$ . Una vez determinado  $K$  por cualquier método experimental para una serie de concentraciones de un sistema dado, este mismo valor de  $K$  puede predecir concentraciones finales de este sistema en cualquier otro caso a esta misma temperatura.

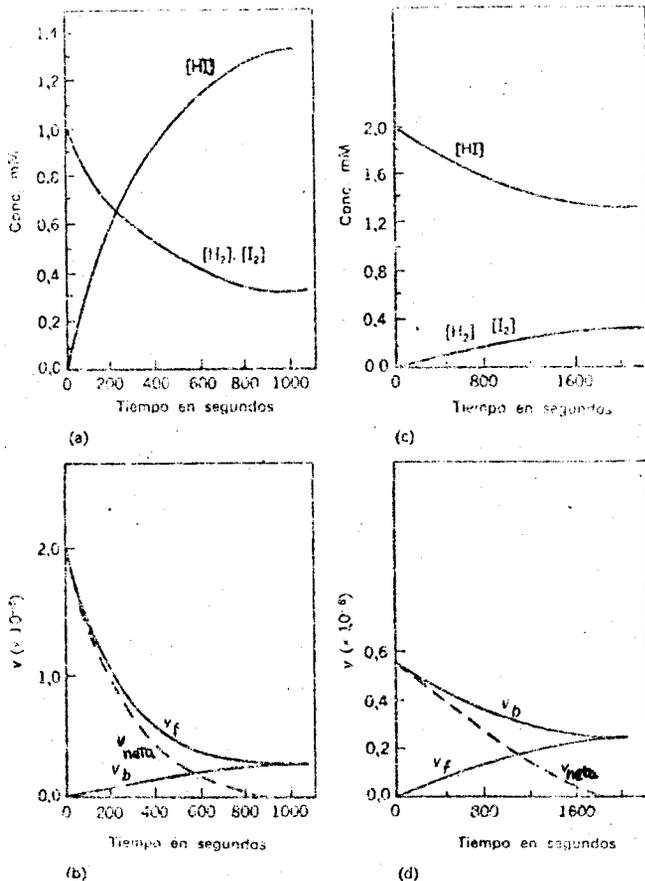


FIGURA 1.1. Sistema de reacción:  $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ . (a) Variación de las concentraciones de  $H_2$  y HI en el transcurso de la reacción, cuando el sistema contiene inicialmente concentraciones de  $(H_2) = (I_2) = 0.001$  mol/litro y  $(HI) = 0$ . (b) Variaciones de las velocidades  $v_f$  y  $v_b$ , de las reacciones directa e inversa, respectivamente con las condiciones iniciales de (a). (c) Variación de las concentraciones de  $H_2$  y HI en el transcurso de la reacción, cuando el sistema contiene inicialmente  $(HI) = 0.002$  mol/litro, y  $(H_2) = (I_2) = 0$ . (d) Variación de las velocidades de las reacciones directa e inversa en condiciones iguales a las de (c).

### 1.3.EQUILIBRIO TERMODINAMICO.

El equilibrio termodinámico ha sido explicado por muchos autores entre los que destacan Castellan (2), Levine (3) y Atkins (4).

#### 1.3.1.LA ECUACION FUNDAMENTAL.

A medida que se realiza una reacción química, la composición del sistema varía, cambiando de esta manera las propiedades termodinámicas.

Para una sustancia pura o para una mezcla de composición fija, la ecuación fundamental para la energía libre es:

$$dG = -SdT + VdP \quad \dots(1.3.1)$$

Si varían el número de moles,  $n_1, n_2, \dots$ , de las sustancias presentes, entonces  $G = G(T, P, n_1, n_2, \dots)$  y la diferencial total es:

$$dG = (\delta G/\delta T)_{P, n_i} dT + (\delta G/\delta P)_{T, n_i} dP + (\delta G/\delta n_1)_{P, T, n_j} dn_1 + (\delta G/\delta n_2)_{P, T, n_j} dn_2 + \dots \quad \dots(1.3.2)$$

donde el subíndice  $n_i$  de la derivada parcial significa que todas las moles son constantes en la diferenciación y el subíndice  $n_j$  que todas las moles, excepto el de esa derivada, permanecen constantes en la diferenciación. Si el sistema no sufre ningún cambio en su composición, entonces se tiene:

$$dn_1 = 0, \quad dn_2 = 0$$

por tanto, la ecuación (1.3.2) se reduce a:

$$dG = (\delta G/\delta T)_{P, n_i} dT + (\delta G/\delta P)_{T, n_i} dP \quad \dots(1.3.3)$$

Levine (3) define:

$$\mu_i = (\delta G / \delta n_i)_{T,P,n_j} \quad \dots (1.3.4)$$

De las ecuaciones (1.3.1), (1.3.3) y (1.3.4), la diferencial total de G en la ecuación (1.2.2) se transforma en:

$$dG = -SdT + VdP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots \quad \dots (1.3.5)$$

esta ecuación relaciona el cambio de la energía libre con los cambios de temperatura, presión y número de moles, generalmente se expresa en la forma siguiente:

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i \quad \dots (1.3.6)$$

donde la suma incluye todos los términos de la mezcla.

### 1.3.2. LAS PROPIEDADES DE $\mu$ (POTENCIAL QUIMICO).

Si adicionamos a un sistema una pequeña cantidad de sustancia  $i$ ,  $dn_i$  moles, manteniendo constantes T, P y el número de moles restantes, el aumento de la energía libre estará expresado por la ecuación (1.3.6), la cual se reduce a  $dG^o = \mu_i dn_i$ . El aumento de la energía libre por mol de la sustancia añadida es:

$$(\delta G / \delta n_i)_{T,P,n_j} = \mu_i$$

Para cualquier sustancia  $i$  en una mezcla, el valor de  $\mu_i$  es el aumento de la energía libre que acompaña a la adición de un número infinitesimal de moles de esa sustancia a la mezcla por mol de la sustancia añadida (la cantidad añadida debe ser infinitesimal, de modo que no cambie la composición de la mezcla, y por tanto, el valor de  $\mu_i$ ).  $\mu_i$  es una propiedad intensiva del sistema, es el resultado de la derivada de una variable extensiva

con respecto a otra ya que tiene el mismo valor en cualquier parte del sistema en equilibrio.

Si  $\mu_i$  tiene valores diferentes,  $\mu_i^A$  y  $\mu_i^B$ , en dos regiones del sistema, si trasladamos  $dn_i$  moles de  $i$  de la región A a la región B, el aumento de la energía libre en las dos regiones será:

$$dG^A = \mu_i^A (-dn_i) \quad \text{y} \quad dG^B = \mu_i^B dn_i$$

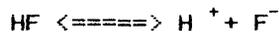
El cambio total de la energía libre del sistema es la suma  $dG = dG^A + dG^B$ :

$$dG = (\mu_i^B - \mu_i^A) dn_i$$

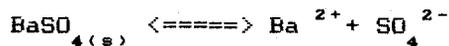
ahora bien, si  $\mu_i^B$  es menor que  $\mu_i^A$ , entonces  $dG$  es negativo y esta transferencia disminuye la energía libre del sistema. Por tanto la transferencia se produce espontáneamente hasta que  $\mu_i$  sea uniforme en todo el sistema. La propiedad  $\mu_i$  se denomina potencial químico de la sustancia  $i$ . En un sistema cerrado, el cual está en equilibrio termodinámico, el potencial químico de cualquier componente es el mismo en todas las fases donde está presente.

### 1.3.3. EQUILIBRIO QUIMICO EN UNA MEZCLA.

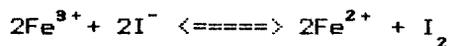
Si estudiamos una reacción, tal como la disociación de un ácido débil,



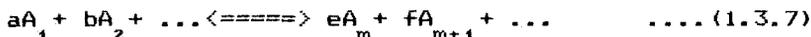
la disolución de un precipitado,



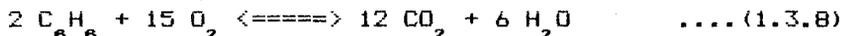
una reacción de óxido-reducción,



De manera general, una reacción puede ser representada por:



donde  $A_1, A_2, \dots$  son los reactivos,  $A_m, A_{m+1}, \dots$  los productos y  $a, b, \dots, e, f, \dots$  los coeficientes estequiométricos. Por ejemplo, para la reacción de óxido-reducción:



tenemos  $A_1 = C_6H_6$ ,  $A_2 = O_2$ ,  $A_3 = CO_2$ ,  $A_4 = H_2O$  y  $a=2$ ,  $b=15$ ,  $e=12$  y  $f=6$ . Las sustancias de la reacción (1.3.7) no están necesariamente en la misma fase. Si pasamos los reactivos de (1.3.7) al segundo miembro, se obtiene:

$$0 = -aA_1 - bA_2 - \dots + eA_m + fA_{m+1} + \dots \quad \dots (1.3.9)$$

ahora hagamos:

$$\nu_1 = -a, \nu_2 = -b, \dots, \nu_m = e, \nu_{m+1} = f \dots$$

y escribimos a (1.2.9) en la forma:

$$0 = \sum_i \nu_i A_i \quad \dots (1.3.10)$$

donde los coeficientes estequiométricos  $\nu_i$  son negativos para los reactivos y positivos para los productos. Para la reacción (1.3.8) se tiene  $\nu_1 = -2$ ,  $\nu_2 = -15$ ,  $\nu_3 = 12$  y  $\nu_4 = 6$ . (los coeficientes estequiométricos son adimensionales).

Si partimos de un sistema que no está en el equilibrio, en el cual la cantidad de sustancia  $A_1$  es  $n_{1.0}$ , la de  $A_2$  es  $n_{2.0}$ , etc., donde el subíndice cero indica la composición inicial ( $n_{1.0}$ ,  $n_{2.0}$ , etc. son número de moles). Si reacciona cierta cantidad de  $A_1, A_2$ , etc., una medida de lo que ha reaccionado viene dada por

el grado de avance de la reacción  $\xi$  (xi), que se define a continuación. Levine (3) define que el número de moles  $A_1$ ,  $A_2$ , etc., que reaccionan son proporcionales a los coeficientes  $a$ ,  $b$ , ... de (1.3.7). Si  $a$  moles de  $A_1$  son los que reaccionan con  $b$  moles de  $A_2$ , etc., para producir  $e$  moles de  $A_m$  y  $f$  moles de  $A_{m+1}$ , se diría que el avance de la reacción  $\xi$  es una mol. En general, se puede decir que  $\xi a$  moles de  $A_1$  reaccionarán con  $\xi b$  moles de  $A_2$ , etc., para producir  $\xi e$  moles de  $A_m$ ,  $\xi f$  de  $A_{m+1}$ , etc. (la cantidad  $\xi$  tiene dimensiones de mol y la cantidad de sustancia  $A_1$  que reacciona es  $\xi a$ , que vendrá también en moles). Las cantidades de cada sustancia presentes después de que reaccionen las cantidades anteriormente dichas serán:

$$n_1 = n_{1.0} - a\xi = n_{1.0} + \nu_1\xi.$$

$$n_2 = n_{2.0} + \nu_2\xi.$$

$$n_m = n_{m.0} + e\xi = n_{m.0} + \nu_m\xi.$$

$$n_{m+1} = n_{m+1.0} + \nu_{m+1}\xi.$$

donde se ha hecho uso de la ecuación (1.3.9). De esta forma, la cantidad de cada especie presente en un tiempo dado desde el comienzo de la reacción es:

$$n_i = n_{i.0} + \nu_i\xi \quad \dots (1.3.11)$$

De la ecuación anterior, Levine (3) define formalmente a  $\xi$  como:

$$\xi = \Delta n_i / \nu_i = (n_i - n_{i.0}) / \nu_i \quad \dots (1.3.12)$$

La variable  $\xi$  es positiva si la reacción va de izquierda a

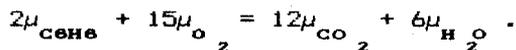
derecha y negativa en caso contrario. Puesto que  $n_{i,0}$  y  $\nu_i$  son constantes, la diferencial de (1.3.11) es:

$$dn_i = \nu_i d\xi \quad \dots (1.3.13)$$

sustituyendo (1.3.13) en  $\sum \mu_i dn_i = 0$ , cuando está en equilibrio se obtiene  $\sum \nu_i \mu_i d\xi = 0$ ; que se debe cumplir para cualquier valor infinitesimal de  $d\xi$ , por consiguiente:

$$\sum \nu_i \mu_i = 0 \quad \dots (1.3.14)$$

(para equilibrio químico en sistema cerrado y considerando únicamente trabajo PV). La ecuación anterior muestra la condición fundamental del equilibrio químico. Obsérvese que (1.3.14) es válida independientemente de cómo el sistema alcance el equilibrio; es decir, si es a T y P constantes o a T y V constantes o en un sistema cerrado. Así para la reacción (1.3.8) la condición de equilibrio (1.3.14) es:



Si la reacción se lleva a cabo a T y P constantes, la función G de Gibbs se hace mínima en el equilibrio. Obsérvese en (1.3.6) que a T y P constantes, la suma es  $dG_{T,P} = \sum \mu_i dn_i$ . Haciendo uso de (1.3.13) se obtiene que  $dG_{T,P} = \sum \nu_i \mu_i d\xi$ . Por consiguiente:

$$dG/d\xi = \sum \nu_i \mu_i \text{ a T y P CONSTANTES} \quad \dots (1.3.15)$$

En el equilibrio  $dG/d\xi = 0$  y G toma el valor mínimo. Los  $\mu_i$  en (1.3.15) son los potenciales químicos de las sustancias en la mezcla reactiva y dependen de la composición de la mezcla ( $n_i$ ), lo que ocasiona que los potenciales químicos varíen durante el curso

de la reacción. Esta variación continúa hasta que  $G$  (la cual depende de  $\mu$  y los  $n_i$  a  $T$  y  $P$  constantes) se hace mínima y cumple la ecuación (1.3.4). La figura 1.2 muestra la variación de  $G$  con  $\xi$  para una reacción a  $T$  y  $P$  constantes.

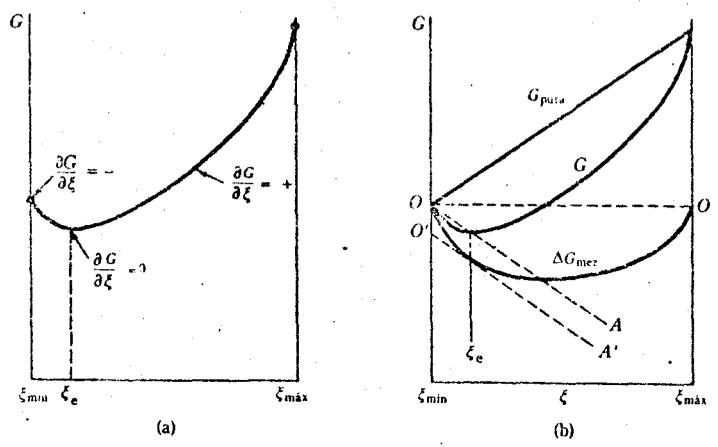


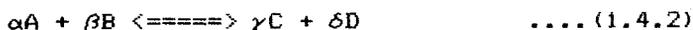
FIG. 1.2 Energía de Gibbs como una función del grado de avance de la reacción.

#### 1.4. EQUILIBRIO QUIMICO EN UNA MEZCLA DE GASES IDEALES.

El  $\mu$  de un gas ideal en una mezcla está dado por:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln P_i \quad \dots (1.4.1)$$

donde  $P_i$  es la presión parcial del gas en la mezcla. Si se tiene la siguiente reacción:



$$\Delta G = \gamma \mu_C^\circ + \gamma RT \ln P_C + \delta \mu_D^\circ + \delta RT \ln P_D - \alpha \mu_A^\circ - \alpha RT \ln P_A + \beta \mu_B^\circ + \beta RT \ln P_B \quad \dots (1.4.3)$$

sea:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left( \frac{P_C^\gamma P_D^\delta}{P_A^\alpha P_B^\beta} \right) \quad \dots (1.4.4)$$

el argumento del logaritmo se denomina cociente propio de las presiones. Generalmente el cociente se abrevia mediante el símbolo  $Q_p$ :

$$Q_p = \frac{P_C^\gamma P_D^\delta}{P_A^\alpha P_B^\beta} \quad \dots (1.4.5)$$

esto simplifica la ecuación (1.4.4) a:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q_p \quad \dots (1.4.6)$$

El signo de  $\Delta G$  está determinado por el signo y magnitud de  $\ln Q_p$ , ya que a una temperatura dada,  $\Delta G^\circ$  es una constante característica de la reacción. Si por ejemplo, hacemos la mezcla de modo que las presiones parciales de los reaccionantes sean muy grandes y las de los productos pequeñas,  $Q_p$  tendrá un valor fraccional pequeño y el  $\ln Q_p$  será un número negativo grande.  $\Delta G$  será más negativo y la tendencia a la formación de productos aumentará.

En el equilibrio,  $\Delta G=0$  y la ecuación (1.4.4) será:

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln \left( \frac{(P_C)_{eq}^\gamma (P_D)_{eq}^\delta}{(P_A)_{eq}^\alpha (P_B)_{eq}^\beta} \right) \quad (1.4.7)$$

donde el subíndice eq indica que éstas son presiones parciales de equilibrio. El cociente de presiones parciales de equilibrio es la constante  $K_p$  de equilibrio de presión:

$$K_p = \frac{(P_C)_{eq}^\gamma (P_D)_{eq}^\delta}{(P_A)_{eq}^\alpha (P_B)_{eq}^\beta} \quad \dots (1.4.8)$$

la ecuación (1.4.7) se convierte en:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \quad \dots (1.4.9)$$

la cantidad  $\Delta G^\circ$  es una combinación de los  $\mu^\circ$ , cada uno de las cuales es sólo función de la temperatura, por tanto la constante  $K_p$  también.

### 1.5.EQUILIBRIO QUIMICO EN LA SOLUCION IDEAL.

La condición de equilibrio químico es:

$$0 = \left( \sum_p \nu_p \mu_p - \sum_r \nu_r \mu_r \right)_{eq} \quad \dots (1.5.1)$$

donde los  $\nu$  son los coeficientes estequiométricos. Para aplicar esta condición al equilibrio químico en una solución ideal, introducimos:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad \dots (1.5.2)$$

donde el  $\Delta G^\circ$  es el cambio de energía libre estándar para la reacción y  $K$  es el cociente de equilibrio de las fracciones molares. Así en una solución ideal diluída, para una reacción sólo entre solutos, cada  $\mu$  está dada por:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln X_i \quad \dots (1.5.3)$$

de modo que para la condición de equilibrio de fracciones molares ( $X_i$ ) obtendríamos:

$$\Delta G^{**} = -RT \ln K' \quad \text{o} \quad \Delta G^\square = -RT \ln K'' \quad \dots (1.5.4)$$

donde  $K'$  es el cociente de las molalidades en equilibrio,  $K''$  es el cociente de las molaridades en el equilibrio,  $\Delta G^{**}$  y  $\Delta G^\square$  son las variaciones correspondientes de la energía libre estándar.

### 1.6. ACTIVIDADES Y COEFICIENTES DE ACTIVIDAD.

A partir de (1.5.3) tenemos, para una disolución ideal o ideal diluída:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln X_i \quad \begin{array}{l} \text{DISOLUCION IDEAL } \circ \\ \text{IDEAL DILUIDA} \end{array} \quad \dots (1.6.1)$$

siendo  $\mu_i^\circ$  el potencial químico en el estado normal definido adecuadamente, la ecuación (1.6.1) proporciona para la disolución ideal o ideal diluída:

$$X_i = \text{EXP} ((\mu_i - \mu_i^\circ) / RT) \quad \dots (1.6.2)$$

Una disolución no ideal se define como aquella que no es ni ideal ni ideal diluída. Para cada componente  $i$  de una disolución no ideal, elegimos un estado normal. Levine (3) define la actividad  $a_i$  del componente  $i$  en cualquier disolución como:

$$a_i = \text{EXP} ((\mu_i - \mu_i^\circ) / RT) \quad \dots (1.6.3)$$

tomando logaritmos en (1.6.3) se obtiene  $\ln a_i = (\mu_i - \mu_i^\circ) / RT$  o para cualquier disolución:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad \dots (1.6.4)$$

Sustituyendo la fracción molar  $X_i$  por la actividad  $a_i$  en las ecuaciones (1.6.1) y (1.6.4) se obtiene para disolución ideal o

ideal diluída:

$$a_i = X_i \quad \dots(1.6.5)$$

Para cualquier disolución Levine (3) define el coeficiente de actividad  $\gamma_i$  del componente  $i$  como:

$$\gamma_i = a_i / X_i \quad \dots(1.6.6)$$

$$a_i = \gamma_i X_i \quad \dots(1.6.7)$$

El coeficiente de actividad  $\gamma_i$  mide la desviación del componente  $i$  con respecto al de la disolución ideal o ideal diluída. Se puede concebir la actividad  $a_i$  como una corrección obtenida debido a la no idealidad introducida en la fracción molar  $X_i$ . Las ecuaciones (1.6.5) y (1.6.7) dan lugar a:

$$\gamma_i = 1 \quad \dots(1.6.8)$$

De acuerdo con la teoría de Debye-Hückel (3), en una primera aproximación, los coeficientes de actividad en soluciones diluídas dependen sólo de la fuerza iónica. En soluciones de concentración media los coeficientes de actividad de los iones individuales pueden calcularse mediante la ecuación de Davies (6):

$$-\log \gamma_{\pm} = Az^2(I^{0.5}/(I^{0.5} + 1) - 0.2I) \quad \dots(1.6.9)$$

Donde  $I$  es la fuerza iónica:

$$I = 0.5(C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + \dots) = 0.5 \sum C_i z_i^2 \quad \dots(1.6.10)$$

donde  $C$  es la concentración de los iones individuales en la solución en mol/l y  $z$  es la carga, la constante  $A$  es igual a 0.509 en solución acuosa en un amplio rango de temperatura.

Otros autores (6) aproximan la ecuación de coeficientes de

actividad para compuestos no-iónicos, sin carga a:

$$\log \gamma_o = bI \quad \dots (1.6.11)$$

b es una constante experimental que depende de la naturaleza de la sustancia. Este valor varía generalmente desde 0.01 hasta 0.1. Por lo tanto, si  $I < 1$ , el coeficiente de actividad puede no considerarse en caso de sustancias no iónicas.

Para la ecuación (1.3.2) la constante de equilibrio en función de actividades queda:

$$K = (a_c)^\gamma (a_D)^\delta / ((a_A)^\alpha (a_B)^\beta) \quad \dots (1.6.12)$$

e introduciendo el coeficiente de actividad:

$$K = (\gamma_c)^\gamma (\gamma_D)^\delta / ((\gamma_A)^\alpha (\gamma_B)^\beta) * (C)^\gamma (D)^\delta / ((A)^\alpha (B)^\beta) \quad \dots (1.6.13)$$

$$K_{\theta q} = K_\gamma K_{\text{TERMODINAMICA}} \quad (P, T, I = \text{CTES}) \quad \dots (1.6.14)$$

Cuando  $I=0$  el coeficiente de actividad es igual a la unidad y el término de concentración es igual a la constante termodinámica. En la determinación de constantes de equilibrio se usan concentraciones analíticas finitas o cantidades fisicoquímicas proporcionales a las mediciones de los métodos analíticos. Una ventaja de utilizar constantes de equilibrio a fuerza iónica finita definida por la ecuación (1.6.14), es que los coeficientes de actividad promedio no varían mucho en un rango de fuerza iónica de 0.1 a 0.5 y pueden considerarse prácticamente constante en el rango de concentraciones más frecuentemente usado ( $I$  de 0.1 a 0.5). La literatura sobre constantes de equilibrio en su mayoría

son reportadas a  $I=0.1$ . En la figura 1.3 se traza el logaritmo de los coeficientes de actividad usando la ecuación de Davies para iones con diferente número de carga vs fuerza iónica. Como se puede observar en la figura, el cambio de los coeficientes de actividad es pequeño cuando cambia la fuerza iónica de 0.1 a 0.5, y es mayor cuando ésta varía entre 0 y 0.1.

El cambio es particularmente pequeño en el caso de los iones univalentes.

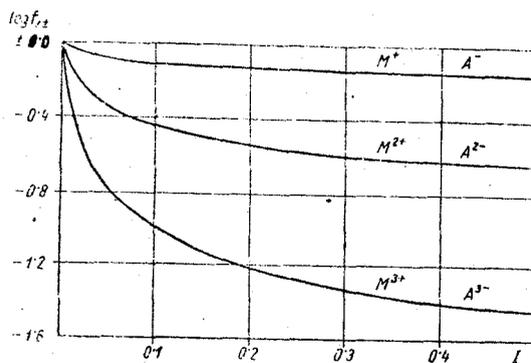


FIG.1.3 Logaritmo de los coeficientes de actividad media de iones con diferente número de carga (calculado con la ec. de Davies) vs fuerza iónica.

## 1.7. DESPLAZAMIENTO DEL EQUILIBRIO.

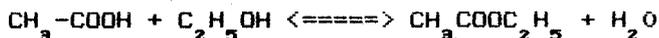
### 1.7.1. PRINCIPIO DE Le CHATELIER.

H. Le Châtelier estableció el siguiente principio (4):

"CUANDO SE VARIA UNA CONDICION QUE DETERMINA EL ESTADO DE UN SISTEMA EN EQUILIBRIO, EL SISTEMA RESPONDE Oponiéndose a la variación de condición establecida"

### 1.7.2. RESPUESTA DEL EQUILIBRIO A LOS CAMBIOS DE CONCENTRACION.

El valor de la constante de equilibrio es independiente de las concentraciones. Esto significa que la composición siempre se ajusta para conservar el valor K. Considérese el equilibrio de esterificación e hidrólisis:



Si vertemos un poco de agua en la mezcla en equilibrio, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza para minimizar el aumento de concentración de agua, por consiguiente, podemos predecir que el equilibrio se desplazará a la izquierda y el éster será hidrolizado. Utilizando la expresión para la constante de equilibrio:

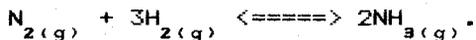
$$K = \left( \frac{(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)(\text{H}_2\text{O})}{(\text{CH}_3\text{COOH})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})} \right) = 4.0 \text{ a } 100^\circ\text{C}$$

Para mantener constante el cociente de concentraciones cuando se incrementa artificialmente la concentración de agua (de forma que aumenta el numerador), debe disminuir la concentración del éster y aumentar el denominador. De acuerdo con el principio de Le

Châtelier el equilibrio se desplaza en favor de los reactivos, como el cociente de los productos debe seguir siendo 4.0, podemos establecer cuantitativamente el efecto de la adición de una cantidad conocida de agua.

### 1.7.3. RESPUESTA DEL EQUILIBRIO A LA PRESION.

Limitaremos nuestro análisis a reacciones que comprenden gases, ya que sólo ellos responden significativamente a la presión (a menos que se trabajen con presiones muy altas y en condiciones geológicas). Según el principio de Le Châtelier, una reacción en equilibrio responde a un incremento de presión minimizando este aumento. Por ejemplo, en la síntesis de amoníaco:



Se producen dos moléculas de amoníaco al consumir cuatro moléculas de reactivos (una de  $\text{N}_2$  y tres de  $\text{H}_2$ ). Si la reacción se encuentra en un recipiente a volumen constante, la reducción en el número de partículas causada por el avance de la reacción da como resultado una disminución de la presión, por consiguiente, el equilibrio se ajusta desplazándose hacia la producción de amoníaco.

Una reacción en general puede tratarse de la siguiente manera: Si el número de moléculas en la fase gaseosa a la derecha de la ecuación es menor que el de la izquierda, entonces un incremento en la presión provoca el desplazamiento del equilibrio hacia la derecha ya que de esta forma tiende a minimizar el

aumento de la presión. Si hay menos moléculas a la izquierda, un incremento de la presión provoca el desplazamiento en este sentido.

#### 1.7.4. RESPUESTA DEL EQUILIBRIO A LA TEMPERATURA.

Si se tiene una reacción que es endotérmica ( $\Delta H$  positivo) entonces un aumento en la temperatura desplaza el equilibrio hacia los productos, debido a que da como resultado la absorción de energía y tiende a reducir el incremento de temperatura. Por otro lado si la reacción es exotérmica, el aumento de temperatura favorece a los reactivos, ya que su formación implica una absorción de energía y por lo tanto tiende a reducir el aumento de la temperatura.

Podemos resumir este comportamiento como sigue:

REACCION ENDOTERMICA: Un incremento de temperatura favorece a los productos (K aumenta).

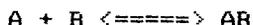
REACCION EXOTERMICA: Un incremento de temperatura favorece a los reactivos (K disminuye).

## C A P I T U L O 2

### FORMACION Y EQUILIBRIO DE COMPLEJOS

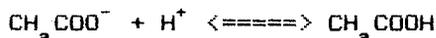
#### 2.1.COMPLEJOS.

Budevsky (7) define a un complejo como la asociación de dos o más especies simples, las cuales pueden existir independientemente. Ejemplificando el proceso de asociación:

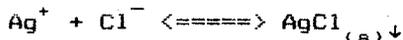


la especie AB es lo que llamaremos complejo. Esta definición incluye a la mayoría de las reacciones químicas.

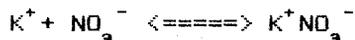
La asociación de un protón con una base por ejemplo, produce un complejo protonado:



la formación de un compuesto ligeramente soluble, puede tratarse como un proceso de formación de un complejo:



En forma análoga pero de interacción puramente electrostática es realizada por asociaciones iónicas. Los iones potasio y nitrato proveen esta asociación:



en esta reacción el complejo  $K^+NO_3^-$  es llamado par iónico o complejo de asociación iónica. Este tipo de interacciones ocurren especialmente en disolventes de baja constante dieléctrica.

Los complejos de coordinación son de especial interés para la química analítica.

Werner postula que muchos iones metálicos tienden a ciertas especies coordinadas, llamadas ligandos, formando complejos estables. En explicación a la formación y estructura de los complejos de coordinación Werner fórmula (1893) tres postulados:

1.- Muchos iones metálicos poseen dos tipos de valencias:

Valencia primaria y valencia secundaria o de coordinación (la valencia primaria corresponde al estado de oxidación del ion metálico y la valencia secundaria al número de coordinación del ion metálico).

2.- El ion metálico tiende a saturar la valencia primaria y secundaria.

3.- Las valencias de coordinación están orientadas alrededor del espacio del ion metálico.

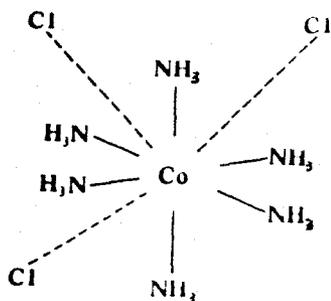


FIG.2.1. Estructura del tricloruro de hexa-amincobalto (III) acorde con la teoría de Werner.

En la figura 2.1 se muestra la estructura del tricloruro de hexa-amincobalto (III) acorde con la teoría de Werner (las valencias de coordinación se muestran con líneas continuas y la valencia primaria por líneas punteadas). Como se observa en la figura, seis ligandos ( $\text{NH}_3$ ) están coordinados alrededor del ion metálico en una estructura octahédrica, saturando las seis valencias de coordinación del ion cobalto (III).

La interpretación de la valencia coordinada no fue razonable hasta que Lewis explicó la tendencia del ion metálico a tener una configuración de gas inerte. Consecuentemente el ion metálico tiende a aceptar pares de electrones. Los ligandos aportan los pares de electrones, y esto hace las propiedades distintivas en la posesión de uno o más pares de electrones libres.

La esencia de la formación de complejos de coordinación es la transferencia de uno o más pares de electrones del ligando en el ion central, esto es, el ligando actúa como donador de electrones, el ion metálico es el aceptor. Es el resultado de la transferencia de la densidad electrónica ya que el par de electrones pertenece simultáneamente al ligando y al ion metálico, esto forma un enlace donador-receptor. El par de electrones es firmemente compartido por ambas partículas; por lo tanto se forma un enlace covalente. El proceso de formación del enlace donador-aceptor puede representarse por la reacción:



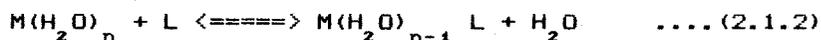
donde M es el ion metálico y L es el ligando con un par de electrones libres. Por simplificación, las cargas de las especies se omiten.

Dependiendo de la configuración electrónica del ion metálico, éste puede aceptar varios pares de electrones, es decir diferente número de ligandos coordinados. El número de ligandos es llamado número de coordinación del complejo, consecuentemente la reacción anterior puede representarse en forma más general por:



en la cual n es el número de coordinación del complejo formado. Los números de coordinación más frecuentes son 2, 4 y 6.

Esta reacción de complejación implica la sustitución de una o varias moléculas de disolvente por otro grupo, y el complejamiento de un ion metálico en solución acuosa se expresa con la siguiente reacción:



donde L puede ser una molécula o un ion cargado. El resto de las moléculas de agua del complejo pueden irse remplazando sucesivamente por otro grupo L, hasta que se forma el complejo  $ML_n$ .

Desde un punto de vista estricto, el símbolo  $M^{\nu+}$  empleado corrientemente para designar a un ion metálico en solución no es correcto, ya que no toma en cuenta a las moléculas de disolvente que rodean al ion. Es más apropiado el símbolo  $M(H_2O)_n^{\nu+}$  si se

conoce exactamente el número de moléculas de agua que se hayan unidas al ion metálico. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que los iones hidratados puros son mucho menos frecuentes de lo que generalmente se supone. Sólo algunos iones metálicos hidratados carecen por completo de tendencia a formar complejos con aniones. Solamente los iones de los metales pertenecientes a los grupos alcalino y alcalino térreos se presentan como iones totalmente hidratados y forman complejos sólo con agentes complejantes muy potentes, como el ácido etilendiamino tetracético (EDTA).

Por regla general, las sales de los metales pertenecientes a otros grupos no se disocian completamente en iones metálicos hidratados y aniones. Como por ejemplo, podemos tomar una serie de soluciones no demasiado diluídas de sales de Cu(II), como el perclorato, cloruro y sulfato. Basta con observar estas soluciones para convencerse de que el cobre no puede existir solamente en la forma de iones  $\text{Cu}^{2+}$  hidratados en todas ellas. La tonalidad del color azul varía de un caso a otro, por lo tanto el estado del cobre no puede ser el mismo, en el mejor de los casos, sólo una de las soluciones contiene iones cobre hidratados, mientras que en los demás casos el cobre ha formado especies más o menos complejadas con los aniones presentes.

## 2.2. PROPIEDADES DE LOS LIGANDOS.

Un ligando que se encuentra unido al ion metálico por un sólo punto se denomina "monodentado". El agua, amoníaco y los iones

haluro son ligandos monodentados. Las moléculas orgánicas o iones que contienen dos o más centros de unión, es decir, grupos donadores capaces de remplazar a dos o más grupos monodentados del ion metálico se denominan bi, tri, tetra, penta, hexadentados, etc., o en general polidentados.

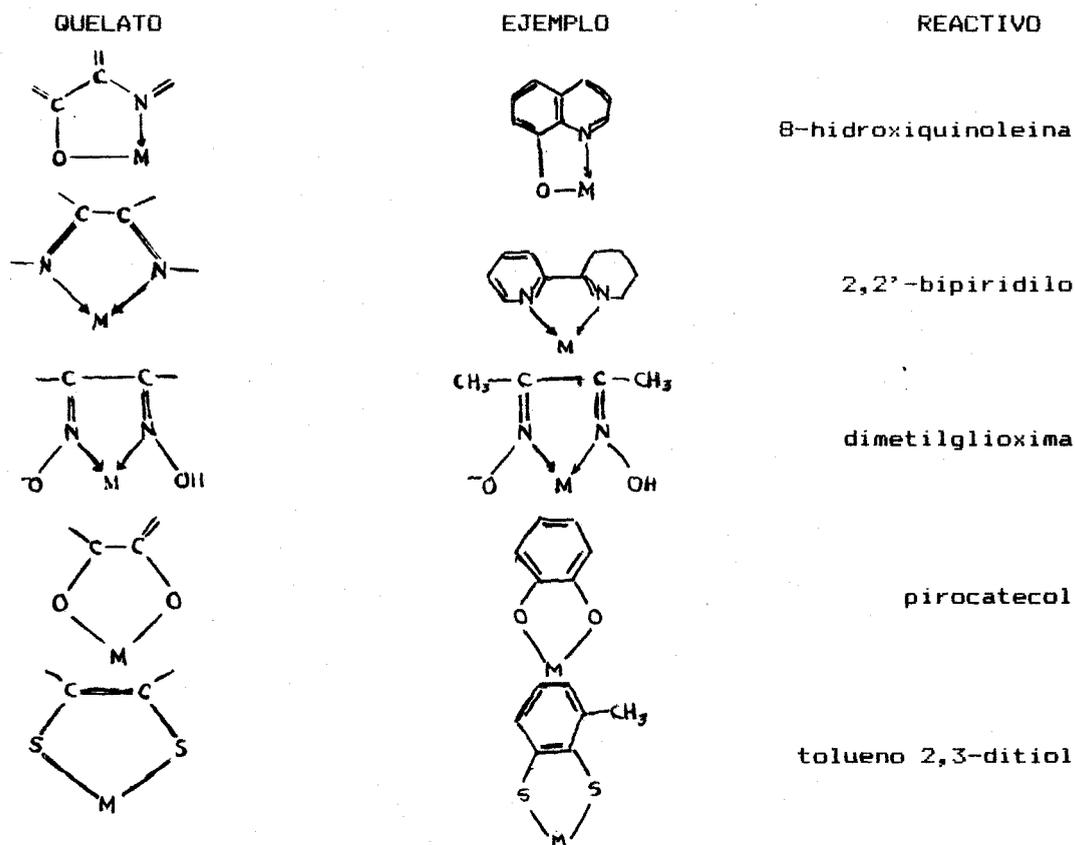
Un ligando polidentado puede estar unido al metal mediante dos o más "dientes", en cuyo caso se forma una estructura anular. Estos compuestos anulares se denominan quelatos, y los reactivos polidentados, agentes quelantes. Los quelatos se caracterizan por poseer una estabilidad notablemente elevada en comparación con los complejos formados por los reactivos monodentados que contienen grupos funcionales similares. Se forman complejos especialmente estables con los ácidos poliaminocarboxílicos, los cuales contienen frecuentemente seis e incluso en ocasiones más átomos donadores.

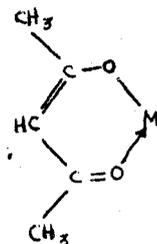
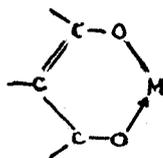
La razón de la estabilidad adicional debida a la quelación depende a menudo de factores geométricos más que electrónicos; por ejemplo, los alcoholes simples no son buenos agentes complejantes, mientras que los cis-glicoles forman complejos de elevada estabilidad.

En la siguiente lista se muestran algunos grupos funcionales que forman enlaces de coordinación con iones metálicos:



La formación de quelatos se ve especialmente favorecida, si el anillo formado contiene 5 ó 6 átomos como se muestra en los siguientes ejemplos:





acetilacetona

En la siguiente tabla se muestra parte de la tabla periódica que incluye a los elementos más electronegativos, estos átomos son los donadores más comunes en los enlaces coordinados. Considerando la electronegatividad acorde con Pauling (5), se observa que en la serie C, N, O, F el fluoruro toma los electrones más fuertemente, es decir, es el donador de electrones más débil. Lo anterior se confirma con la serie de complejos del Cd(II) con los ligandos CN<sup>-</sup>, NH<sub>3</sub>, OH<sup>-</sup> y F<sup>-</sup>; los de cianuro son los más estables, seguidos de los de amoniaco y los complejos hidroxilo, siendo los de fluoruro los más débiles de esta serie. La misma tendencia se observa en los haluros de plata, el ioduro es el más fuerte, seguido de los complejos de bromuro y cloruro. No se conocen complejos estables de plata y fluoruro.

C	N	O	F
(2.5)	(3.0)	(3.5)	(4.0)
		S	Cl
		(2.5)	(3.0)
			Br
			(2.8)
			I
			(2.5)

tabla periódica

### 2.3. PROPIEDADES DE LOS IONES METÁLICOS.

Los iones metálicos tienen diferente comportamiento para aceptar el par electrónico de los ligandos para formar complejos, esto está relacionado con su estructura electrónica. La mayor tendencia a aceptar electrones es mostrada por los iones metálicos. Los iones metálicos se dividen en tres grupos de acuerdo a las diferentes tendencias a aceptar electrones (7).

#### 2.3.1. IONES METÁLICOS CON CONFIGURACION ELECTRONICA DE GAS INERTE (A).

A este grupo (A) pertenecen cationes metálicos alcalinos y alcalino terrosos además de las tierras raras y del aluminio. La tendencia de estos iones metálicos a aceptar electrones es prácticamente nula porque necesitan aceptar 18 electrones ( $d^{10}s^2p^6$ ) para tener configuración electrónica del gas inerte inmediato, dado que la interacción de los ligandos con estos iones metálicos es puramente electrostática.

Consecuentemente los ligandos cargados de radio iónico pequeño son los preferidos, a la vez de que la estabilidad de los complejos se ve incrementada con la carga del ion metálico y disminuída al aumentar el radio iónico. Esto se observa en el caso del aluminio, tierras raras, magnesio y calcio que forman complejos con el ion fluoruro, algunos ligeramente solubles en agua. Otro ligando pequeño es el hidroxilo, forma complejos especialmente estables con iones metálicos multicargados (ejemplo

Tl<sup>4+</sup>). El ligando D<sup>2-</sup> forma en su mayoría complejos estables con estos iones metálicos, por ejemplo, VO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

### 2.3.2. IONES METALICOS CON NIVEL "d" LLENO (d<sup>10</sup>) (B).

Este grupo (B) incluye a los cationes Cu<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Au<sup>+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, etc.. Para tener la configuración electrónica del gas inerte próximo necesitan aceptar 4 pares de electrones (s<sup>2</sup>p<sup>6</sup>), siendo estos iones aceptores fuertes de electrones. En consecuencia el enlace entre el ion metálico y el ligando es de carácter covalente, el radio iónico y la carga no tienen la misma importancia que en los iones del grupo (A). Los enlaces electrostáticos parcialmente covalentes pueden formarse en este grupo, dependiendo de la tendencia del átomo donador para dar sus electrones y del ion para aceptarlos, la electronegatividad es una buena guía para estos casos.

Un buen argumento para fundamentar la estabilidad de los complejos de Ag<sup>+</sup> es el dado en el inciso (2.3.1). Es evidente que en la tabla de electronegatividades (5), la tendencia de los átomos para donar electrones es mayor en el carbono e iodo y menor en el flúor, de aquí que la secuencia de estabilidad sea C>N>O>F<Cl<Br<I, la cual es la secuencia observada en los complejos (Ag(CN)<sub>2</sub>)<sup>-</sup> > (Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sup>+</sup> > AgOH > AgF < AgCl < AgBr < AgI. Una observación análoga es válida para los complejos de cadmio y mercurio (II). La extraordinaria estabilidad de los sulfuros de este grupo se puede explicar dando los argumentos antes

mencionados.

### 2.3.3. IONES METALICOS CON NIVEL "d" PARCIALMENTE LLENO (C).

A este grupo (C) pertenecen los cationes metálicos de transición. Representantes típicos son  $Mn^{2+}(d^5)$ ,  $Fe^{2+}(d^6)$ ,  $Co^{2+}(d^7)$ ,  $Ni^{2+}(d^8)$  y  $Cu^{2+}(d^9)$ . De la configuración electrónica anterior se observa que tienen que llenar primero el nivel "d" y por similitud con el grupo B tienen que aceptar cuatro pares de electrones más ( $s^2p^6$ ). Este comportamiento se considera intermedio entre los cationes de los grupos A y B.

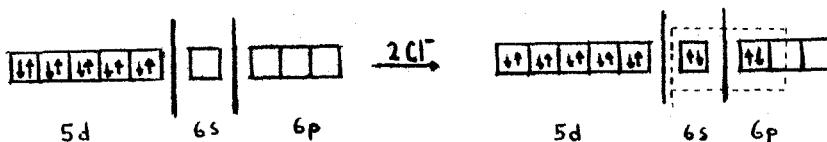
Se confirma la anterior secuencia  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Cu^{2+}$  ya que la afinidad hacia los átomos donadores S, C y N se incrementa, para la solubilidad de los sulfuros decrece y la estabilidad de los compuestos de amoníaco y cianuro se incrementa en esta secuencia.

### 2.4. ESTRUCTURA DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACION.

En la teoría de coordinación de Werner se postuló que los ligandos están localizados en una posición definida alrededor del espacio en el ion metálico central y esto explicó algunas propiedades de los compuestos. Hoy en día la teoría del enlace químico explica fácilmente el carácter del enlace coordinado. A continuación se da una breve explicación por la teoría del enlace de valencia, la cual se usa para tal propósito.

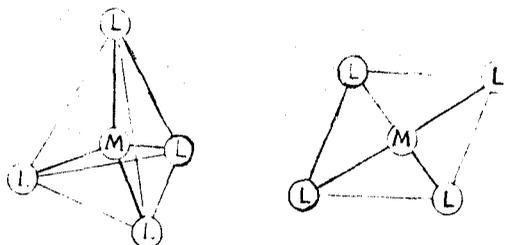
#### 2.4.1. NUMERO DE COORDINACION DOS.

Este número de coordinación es característico del grupo B de los iones metálicos el cual tiene el nivel  $d^{10}$  lleno. La estructura lineal de estos complejos se explica por la hibridación de los orbitales  $sp$  o  $dp$ . Como representación esquemática se muestra la configuración del Hg(II) antes y después de la complejación con iones cloruro (se representan sólo los niveles mayores). La estructura del complejo  $(Ag(NH_3)_2)^+$  es análoga a éste al realizar la hibridación  $dp$  (entre los orbitales  $dz^2$  y  $p_z$ ).

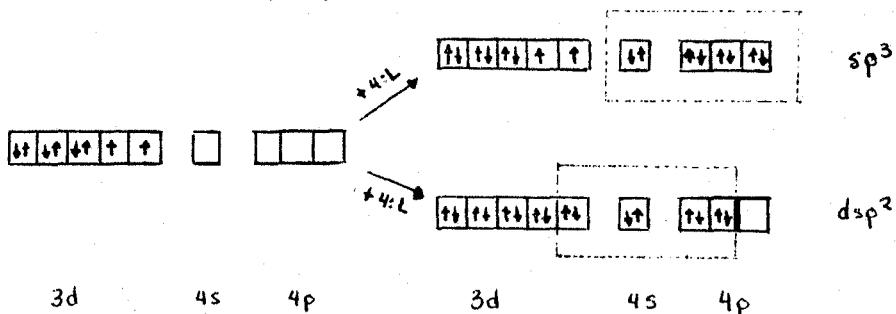


#### 2.4.2. NUMERO DE COORDINACION CUATRO.

Este es el número de coordinación máximo que adoptan los metales del grupo B, para tener la configuración electrónica del gas inerte próximo y es el resultado de la hibridación  $sp^3$  en la que se forma una estructura tetragonal (por ejemplo los complejos de  $(Cd(NH_3)_4)^{2+}$ ,  $(HgCl_4)^{2-}$ , etc.). Los metales del grupo C pueden tener este número de coordinación, pero dos estructuras son posibles, tetrahédica o cuadrado plano.



para el cianuro de níquel, ambas estructuras son factibles:

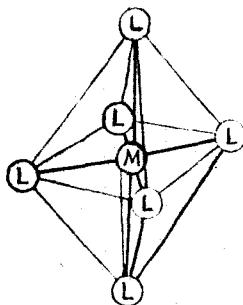


Para el primer caso los pares electrónicos de los cuatro ligandos están en el nivel s y p y después de la hibridización  $sp^3$  se forma la estructura tetrahédrica. En el segundo caso los pares de electrones que ocupan el nivel d parcialmente lleno, y después de la hibridización  $dsp^2$  ( $3d_{x^2-y^2} + 4s + 4p_x + 4p_y$ ), forman una estructura cuadrada plana. Es claro que la teoría de enlace de valencia no da una respuesta contundente, por lo que se usan métodos alternos para conocer la estructura. A partir de la presentación esquematizada precedentemente, la estructura

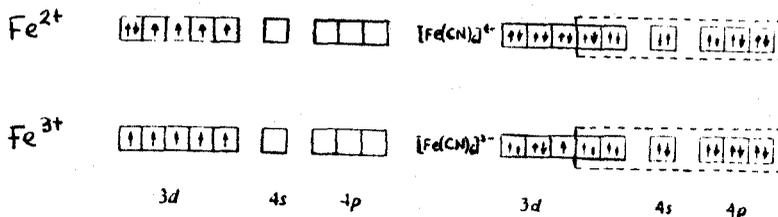
tetraédrica tiene electrones no apareados, siendo el compuesto paramagnético. En la siguiente configuración electrónica, el otro complejo es diamagnético. De hecho el complejo de cianuro de níquel(II) es diamagnético, con lo cual se demuestra que el complejo tiene estructura cuadrado plano.

### 2.4.3. NUMERO DE COORDINACION SEIS.

El número de coordinación seis es típico de los metales del grupo C, la estructura de los complejos es octahédrica.



la estructura se explica por la teoría de enlace de valencia por la hibridación doble a  $d^2sp^3$  de los orbitales  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ,  $p_x$ ,  $p_y$  y  $p_z$  como en el caso de los complejos de cianuro de Fe(II) y Fe(III).

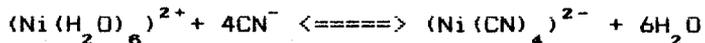


estas estructuras confirman las mediciones magnéticas en donde se muestra que el complejo de hexacianoferrato(II) es diamagnético y el hexacianoferrato(III) es paramagnético (tiene un electrón no apareado).

En el caso de los complejos hexa-acuo de hierro(II) y hierro(III), ambos son paramagnéticos (4 y 5 electrones no apareados respectivamente). Esto es explicado por la hibridación  $sp^3d^2$  que envuelve a los orbitales 4d, porque salen los orbitales 3d libres de la ocupación de los electrones en el nivel original d de los iones metálicos.

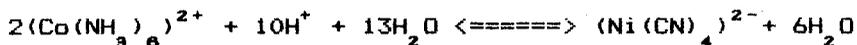
## 2.5.COMPLEJOS INERTES Y LABILES.

Complejos lábiles son aquellos en los cuales los ligandos son rápidamente intercambiados por otros ligandos, por el contrario, los complejos en donde el procedimiento es muy lento son llamados inertes. Esta propiedad no debe confundirse con la estabilidad termodinámica, la cual muestra que el equilibrio se desplaza hacia la formación del complejo. Por ejemplo, el níquel(II) forma complejos estables con los iones cianuro, porque el equilibrio está desplazado a la derecha:



y aunque es muy estable, el complejo de cianuro es muy lábil, dado que el intercambio de ligandos es muy rápido. Se ha demostrado con cianuro radioactivo (marcado con  $^{14}\text{C}$ ), que el equilibrio que se establece entre el cianuro no marcado en el complejo y el cianuro

marcado en la solución es instantáneo. Como ejemplo de complejo inerte se presenta al hexamincobalto(III). Este complejo es termodinámicamente inestable en medio ácido. La reacción que se presenta es:

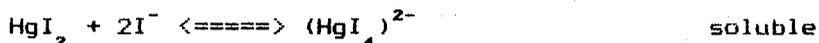


pero esta reacción es lenta, y para que sea completa toma varios días. Los complejos son estabilizados algunas veces por la cinética de la reacción.

Los complejos lábiles (y termodinámicamente estables) son los más importantes en química analítica, porque el complejo se forma rápidamente ( $\approx 1$  segundo), lo cual tiene especial interés en las determinaciones analíticas.

## 2.6. SOLUBILIDAD DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACION.

La solubilidad de los compuestos de coordinación en agua depende frecuentemente de la carga, los complejos cargados usualmente son solubles. En contraparte los complejos no cargados, generalmente son insolubles en agua, debido a la naturaleza polar de ésta. Los siguientes complejos ilustran la dependencia de la solubilidad con la carga:



Las especies cargadas destruyen el agrupamiento del agua, formando complejos solvatados con sus moléculas. Un proceso similar ocurre con las especies no cargadas pero que forman

puentes de hidrógeno, por ejemplo cetonas, ácidos carboxílicos y algunos alcoholes. Las moléculas alifáticas y aromáticas no forman puentes de hidrógeno, y al aumentar la cadena alifática o incrementarse el número de núcleos aromáticos, la solubilidad del complejo en agua decrece.

## 2.7.EQUILIBRIO DE LAS REACCIONES DE FORMACION DE COMPLEJOS.

### 2.7.1.ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS.

Una medida de la estabilidad de los complejos es la reacción de formación:



expresando la constante de equilibrio termodinámica:

$$K^T = a_{ML_n} / (a_m a_L^n) \quad \dots (2.7.2)$$

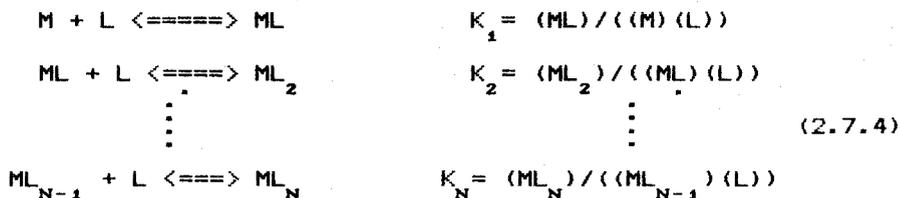
Para el trabajo analítico ordinario es más conveniente usar concentraciones en lugar de actividades (véase 1.5). La constante se desplazará a la derecha y es más estable el complejo  $ML_n$  (1). Los complejos metálicos de acuerdo con la ecuación (2.7.2) pueden tener la forma:

$$K^C = (ML_n) / ((M)(L)^n) \quad \dots (2.7.3)$$

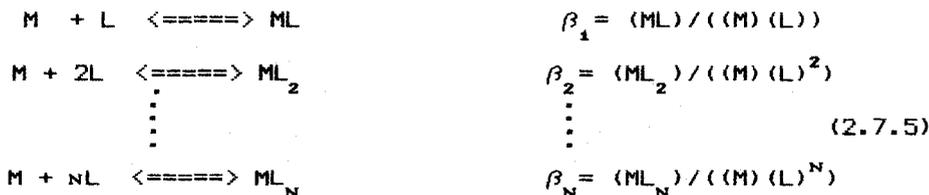
a un valor mayor de la constante, el equilibrio se desplazará a la derecha y el complejo  $ML_n$  será más estable. Los complejos metálicos de algunos ligantes multidentados son muy estables y la constante puede tener valores de  $10^{10}$ - $10^{20}$  o mayores.

Estos valores se obtienen cuando el número de coordinación es mayor a la unidad; el proceso de formación de

complejo puede ocurrir parcialmente. Por ello se introduce la constante de estabilidad parcial:



cuando N es el número máximo de coordinación del complejo. Es más frecuente expresar no el equilibrio parcial, sino el equilibrio total del complejo. La constante de estabilidad total puede expresarse por  $\beta$ :



Se observa que  $\beta_N$  es el producto de N constantes parciales:

$$K_1 K_2 \dots K_N = \beta_N \quad \dots (2.7.6)$$

esta forma de denotar constantes no es siempre suficientemente clara, por ejemplo, cuando en un sistema están presentes varios agentes complejantes, es necesario realizar un procedimiento distinto. Ringbom (8) propone que las especies liberadas se señalan mediante subíndices de K. Es decir:

$$K_{ML}^L = K_1 = \beta_1 \quad K_{ML_2}^L = K_2 \quad K_{ML_2}^{2L} = \beta_2 \quad K_{ML_N}^{NL} = \beta_N \quad \dots (2.5.7)$$

Esta designación es especialmente ventajosa para evitar ambigüedad al tratar con complejos ácidos o básicos. Cuando no

exista posibilidad alguna de interpretación errónea, los subíndices se omiten.

Normalmente se está interesado en las proporciones relativas de diversos complejos en sus soluciones. Con este fin resulta conveniente tomar la concentración del ion central libre en solución como una unidad y expresar la concentración de todos los complejos presentes con relación a esa unidad. De esta manera Ringbom (8) obtiene la ecuación:

$$(ML_n)/(M) = \beta_n (L)^n \quad \dots (2.7.8)$$

Si se conocen las constantes de estabilidad, es posible calcular la distribución de los distintos complejos únicamente a partir de la concentración del ligando libre. Esta distribución puede representarse de dos maneras distintas. Como se muestra en las figuras siguientes donde se ilustra la distribución de complejos amoniacales de cobre a distintas concentraciones de amoníaco. En la figura (A) la ordenada proporciona directamente los porcentajes de los diversos iones complejos. En la figura (B) la distancia entre las curvas indica los porcentajes de los diversos iones. El segundo procedimiento se utiliza posiblemente con mayor frecuencia, ya que las curvas no se cruzan.

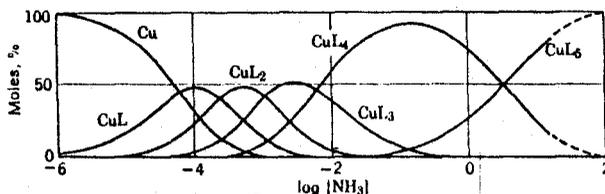


FIG. (A). La distribución de varios complejos aminados de cobre en función de  $\log (\text{NH}_3)$ .

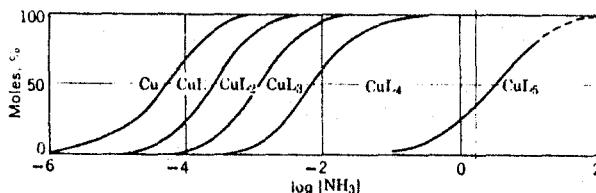
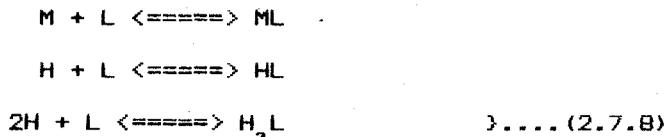


FIG. (B). La distribución de varios complejos aminados de cobre en función de  $\log (\text{NH}_3)$ .

Se ha discutido la formación de complejos entre el ion metálico y un ligando a partir de una interacción química simple, pero frecuentemente se ve seriamente afectado por reacciones de competencia. Para ilustrar la complejidad de éste problema, se considera la formación del complejo  $\text{ML}$  (que es el que nos interesa) y la obtención de una serie de complejos  $\text{H}_2\text{L}$ ,  $\text{HL}$ ,  $\text{M}(\text{OH})$  y  $\text{M}(\text{OH})_2$ . Los siguientes equilibrios se establecen en el sistema:





Una representación esquemática del sistema se tiene en la figura (2.4) en la cual se observa que:

- i) Los iones metálicos y los protones están en competencia por el ligando y
- ii) Los iones hidroxilo y los ligandos están en competencia por el ion metálico.

En medio ácido, donde la concentración de los protones es considerable, el equilibrio puede desplazarse hacia la formación del complejo protón ligando. En medio alcalino está libre para que la reacción de complejación ocurra, pero ahora el ion metálico puede ser removido del equilibrio, por la formación con los complejos hidroxilo.

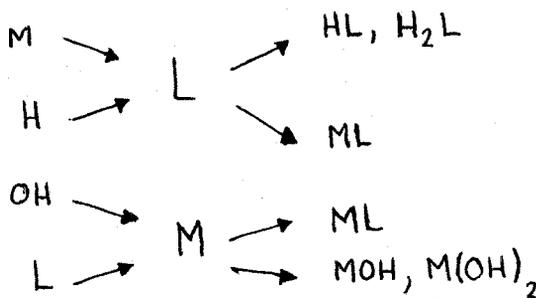


Fig. 2.4 Representación esquemática de los procesos competitivos que ocurren en un sistema que contiene M, L, H y OH para obtener ML, HL, H<sub>2</sub>L, MOH y M(OH)<sub>2</sub>.

Una manera muy elegante de resolver este y otros problemas más complicados ha sido propuesta por Schwarzenbach y desarrollada por Ringbom (8, 9). El método consiste en evaluar cuantitativamente la magnitud de las reacciones laterales. Proponiendo un factor llamado coeficiente de reacción paralela ( $\alpha$ ). Está basado en el uso de cantidades calculadas en el equilibrio como las concentraciones del ion metálico y ligando libre; la reacción lateral toma las concentraciones de las especies libres, lo que disminuye la concentración del complejo por acción de la reacción lateral. Considerando al ligando en el ejemplo propuesto, la concentración total del ligando que no está enlazado al ion metálico debe ser la suma de las concentraciones de las otras especies del ligando; (L, HL, H<sub>2</sub>L) y además la proporción relativa depende de la acidez, esto es, de las condiciones del medio.

Por lo tanto cuando se habla de la concentración del ligando libre condicional, denotada por (L') es:

$$(L') = (L) + (HL) + (H_2L)$$

y en general, para la formación de las especies protonadas del ligando hasta H<sub>n</sub>L:

$$(L') = (L) + (HL) + (H_2L) + \dots + (H_nL) \quad \dots (2.7.10)$$

La especie más importante de esta serie es (L), porque esta especie es la que forma complejos con el ion metálico. La proporción (L')/(L) puede considerarse una medida cuantitativa de

la magnitud de la protonación del ligando en la reacción lateral. Esta proporción se denota como  $\alpha_{L(H)}$ , indicando que es el coeficiente de reacción del ligando con el protón.

Si el valor  $\alpha_{L(H)}$  es la unidad, la mayor parte de la concentración del ligando está desprotonado, y el efecto de la reacción lateral es mínimo. Si  $\alpha_{L(H)}$  es muy grande, prácticamente todo el ligando está en forma de complejo protonado, y la cantidad de ligando libre para formar los complejos con el metal es muy baja.

El valor de  $\alpha_{L(H)}$  es calculado de la siguiente manera a partir de (2.7.10):

$$\alpha_{L(H)} = (L^*) / (L) = ( (L) + (HL) + (H_2L) + \dots + (H_nL) ) / (L) \quad (2.7.11)$$

obsérvese en la ecuación que el coeficiente  $\alpha_{L(H)}$  sólo depende del valor del pH. La ecuación se puede simplificar utilizando las constantes de protonación:

$$\alpha_{L(H)} = 1 + \beta_1^H (H^+) + \beta_2^H (H^+)^2 + \dots + \beta_n^H (H^+)^n \quad (2.7.12)$$

En la figura 2.5 se muestra la gráfica  $\alpha_{L(H)}$  para el anión oxalato  $C_2O_4^{2-}$  como función del pH, calculada mediante la relación:

$$\alpha_{L(H)} = 1 + \beta_1^H (H^+) + \beta_2^H (H^+)^2 = 1 + 2 \times 10^4 (H^+) + 4 \times 10^5 (H^+)^2$$

donde  $\log \beta_1^H = pK_{a2} = 4.3$  y  $\log \beta_2^H = pK_{a2} + pK_{a1} = 5.6$

Como se observa, en medio ácido, el efecto del ion hidrógeno es considerable. A pH= 0, el  $\log \alpha_{L(H)} = 5.61$ . Este valor es mayor a la unidad. A pH= 5 el efecto de la reacción lateral es nulo,

porque en la solución predomina la especie desprotonada del ligando oxalato.

Una dependencia similar se observa en las reacciones laterales de los iones metálicos. La concentración condicional de estos iones es:

$$(M')_T = (M) + (MOH) + (M(OH)_2) + \dots + (M(OH)_n) \dots (2.7.13)$$

realizando la división con (M):

$$\alpha_{M(OH)} = (M')/(M) = ((M) + (MOH) + (M(OH)_2) + \dots + (M(OH)_n)) / (M) \quad (2.7.14)$$

Simplificando la expresión usando las constantes de estabilidad de los complejos hidroxilo  $\beta_1^{OH} = (MOH) / ((M)(OH))$  etc., se obtiene:

$$\alpha_{M(OH)} = 1 + \beta_1^{OH} (OH) + \beta_2^{OH} (OH)^2 + \dots + \beta_n^{OH} (OH)^n \quad (2.7.15)$$

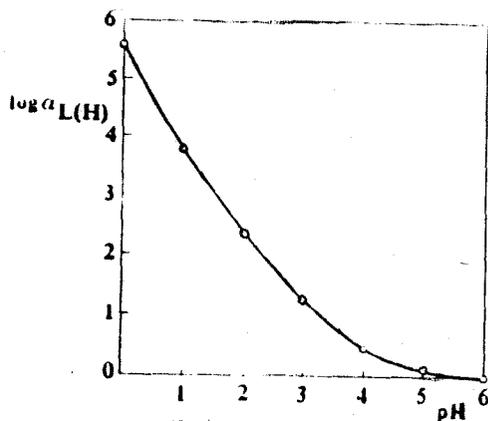
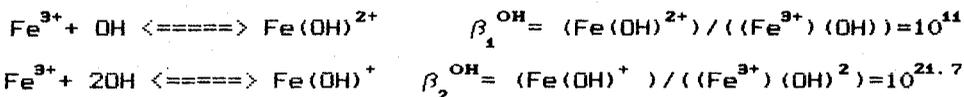


FIGURA 2.6.  $\log \alpha_{L(H)}$  para oxalatos ( $C_2O_4^{2-}$ ) en función del pH.

Un ejemplo del cálculo de  $\alpha_{M(OH)}$  de Fe(III), el cual forma complejos hidroxilo solubles, se trata a continuación:



La sustitución del valor numérico de la constante de equilibrio en la ecuación (2.7.15) da:

$$\alpha_{\text{Fe(OH)}} = 1 + 10^{11}(\text{OH}) + 10^{21.2}(\text{OH})^2$$

en la figura 2.7 se muestra gráficamente la dependencia de  $\log \alpha_{\text{Fe(OH)}}$  con el pH. Se observa que a pH= 2 la reacción lateral de los complejos hidroxilo es nula.

El valor de la reacción de interferencia es considerable, a pH mayor a 3.5 ( donde predomina  $\text{Fe(OH)}_2^+$  ).

Es importante remarcar que las reacciones laterales de iones metálicos con los iones hidroxilo son usualmente más complicadas y frecuentemente dependen no sólo de la concentración de los iones hidroxilo, sino también de la concentración del ion metálico.

En la formación de los complejos hidroxilo se tienen 3 posibilidades, sin embargo, éstas no siempre ocurre con todos los iones metálicos:

- 1.- La formación de complejos hidroxilo mononucleares.
- 2.- La formación de complejos polinucleares a partir de los complejos hidroxilo.
- 3.- Precipitación de los complejos hidroxilos.

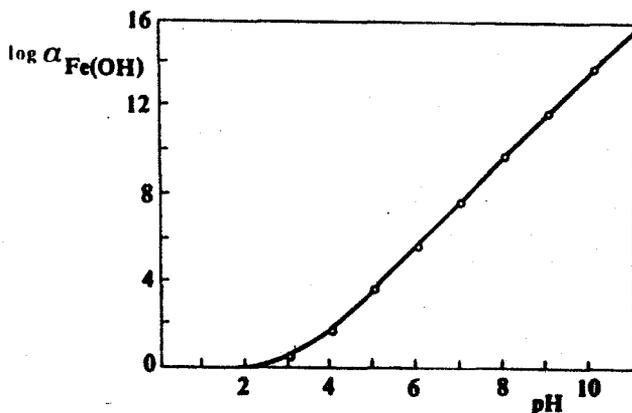


FIGURA 2.7  $\log \alpha_{\text{Fe(OH)}}$  vs pH

## 2.8. CONSTANTES DE ESTABILIDAD CONDICIONAL.

La constante de estabilidad condicional se introduce como una medida de la magnitud de la reacción de la formación del complejo. El valor determinado sólo es válido para las condiciones definidas. Si las condiciones son cambiadas, la constante también cambia. Cuando la constante de estabilidad condicional es grande, se puede afirmar que la reacción principal prevalece sobre las reacciones laterales, y la complicación del sistema considerado disminuye.

La constante de estabilidad condicional es la más importante en la práctica analítica porque las reacciones laterales se presentan casi siempre en solución. Si la constante de estabilidad condicional toma valores cuantitativos ( $\log K > 7$ ) se da con claridad la formación del complejo.

La constante de estabilidad condicional se denota por  $K'$  y está definida por la ecuación:

$$K' = (ML') / ((M') (L')) \quad \dots (2.8.1)$$

donde la  $(M')$  y  $(L')$  son las concentraciones condicionales del ion metálico y el ligando independientes del complejo  $(ML)$ .

Si la  $(L')$  es remplazada por  $\alpha_L (L)$  y la  $(M')$  por  $\alpha_M (M)$  en la ecuación (2.8.1), se obtiene la relación entre la constante de estabilidad de concentración y condicional:

$$K' = (ML') / ((M) (L) \cdot \alpha_M \alpha_L) \quad \dots (2.8.2)$$

o en forma logarítmica:

$$\log K' = \log K - \log \alpha_M - \log \alpha_L \quad \dots (2.8.3)$$

La ecuación (2.8.3) muestra el cálculo de la constante de estabilidad condicional y usa los coeficientes de reacción lateral.

En casos de complejos con número de coordinación mayor a 1, la constante de estabilidad condicional se expresa como:

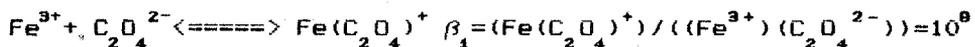
$$\beta_n' = (ML_n') / ((M') (L')^n) = \beta_n \cdot \alpha_{ML_n} / (\alpha_M \alpha_L^n) \quad (2.8.4)$$

$$\log \beta_n' = \log \beta_n - \log \alpha_M - n \log \alpha_L \quad (2.8.5)$$

y por analogía con la ecuación (2.8.2), se expresa:

$$\log K_n' = \log K_n - \log \alpha_M - n \log \alpha_L$$

Un ejemplo del proceso de formación del complejo con influencia de las reacciones laterales, se observa en el equilibrio entre  $Fe(III)$  y los iones oxalato:



La estabilidad del complejo es relativamente alta, esto se observa en la constante de estabilidad. Sin embargo, el proceso se ve afectado por las reacciones laterales, presentamos la constante de equilibrio condicional en función del pH (de  $\log K'$  vs pH), obteniéndose:

$$\log K' = \log K - \log \alpha_{L(H)} - \log \alpha_{Fe(OH)} = 8 - 1.4 = 6.6$$

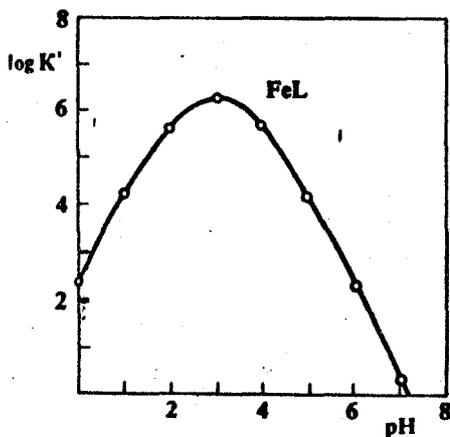


FIGURA 2.8.  $\log K'$  vs pH para FeL ( $L = C_2O_4^{2-}$ ).

## C A P I T U L O 3

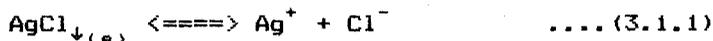
### EQUILIBRIO DE PRECIPITACION

Es conocido en la práctica analítica que los precipitados insolubles tienen cierta solubilidad, por lo tanto es más correcto llamar a estos compuestos sustancias ligeramente solubles. Cuando el compuesto es ligeramente soluble, por ejemplo  $\text{AgCl}$  en contacto con el agua, algunos de los iones de la red cristalina del precipitado pasan a la solución y otros toman su lugar, después de algún tiempo se alcanza el equilibrio dinámico, y la relación de velocidades que se establece es: La velocidad de disolución es igual a la velocidad de depósito de los iones.

La concentración se puede expresar en  $\text{mol/l}$ ,  $\text{g/100 ml}$ , etc.. La concentración relativa de las soluciones se expresa a veces de otra manera, mediante el uso de los términos "saturada", "insaturada" y "sobresaturada". Una solución saturada de un soluto X, es aquella que está en equilibrio X sin disolver. La solución insaturada contiene menor concentración de soluto que la solución saturada. La solución sobresaturada representa una situación inestable, en la cual la solución posee una concentración de soluto que rebasa la del equilibrio. Las soluciones sobresaturadas suelen producirse cuando se disuelve un sólido en un líquido caliente y se enfría la solución.

### 3.1.PRODUCTO DE SOLUBILIDAD.

Un ejemplo de una sustancia ligeramente soluble es el AgCl. El equilibrio entre el AgCl precipitado y la solución saturada se expresa por la ecuación:



donde la flecha después del compuesto indica la fase sólida.

El correspondiente equilibrio termodinámico se expresa por la constante:

$$K^T = ((a_{\text{Ag}^+})(a_{\text{Cl}^-}))/a_{\text{AgCl}} \quad \dots (3.1.2)$$

En la ecuación (3.1.2) interviene la fase sólida pura, por lo que su actividad es igual a la unidad y la expresión se puede reescribir como:

$$K_{ps}^T = (a_{\text{Ag}^+})(a_{\text{Cl}^-}) \quad \dots (3.1.3)$$

La constante obtenida es llamada producto de solubilidad termodinámico. Como el compuesto es ligeramente soluble es lógico suponer que las actividades de los iones plata y cloruro en solución son muy bajas.

Se pueden remplazar las actividades por la definición de actividad (es decir el producto de los coeficientes de actividad por la concentración) y si remplazamos las actividades por las concentraciones se tiene una buena aproximación:

$$K_{ps}^T \cong K_{ps} = (\text{Ag}^+)(\text{Cl}^-) \quad \dots (3.1.4)$$

Esta constante de equilibrio expresada en términos de molaridad es llamada simplemente producto de solubilidad.

La constante de equilibrio para el caso general de compuestos ligeramente solubles se obtiene en forma similar:



$$K_{ps} = (M)^m (N)^n \quad \dots (3.1.6)$$

donde m y n son los coeficientes estequiométricos. Por simplicidad la carga de las especies M y N se omiten.

A partir de las ecuaciones (3.1.4) y (3.1.6) el producto de concentraciones de los iones constituyentes de este compuesto ligeramente soluble, es un valor constante a la temperatura y composición de la solución dada.

De la ecuación del producto de solubilidad se obtienen las siguientes conclusiones.

- 1.- Cuando se incrementa la concentración de uno de los iones, el de mayor concentración hace que disminuya la concentración del otro y viceversa (efecto del ion común).
- 2.- Un precipitado aparece, si el producto de concentración iónica es mayor que el producto de solubilidad.
- 3.- La formación de sustancias ligeramente solubles es un método conveniente de separación y cuantificación. A este respecto se introduce el concepto de precipitación cuantitativa. Si la separación es  $\geq$  a 97.5 % la precipitación es cuantitativa.

### 3.2. RELACION ENTRE SOLUBILIDAD Y PRODUCTO DE SOLUBILIDAD.

Se considera nuevamente el equilibrio de precipitación de AgCl. Cuando una mol de iones plata y una mol de iones cloruro se mezclan, se observa que la solubilidad del cloruro de plata en agua ( $S_{AgCl}$  mol/l) es igual a la concentración de iones plata o cloruro.

$$S_{AgCl} = (Ag^+) = (Cl^-) \quad \dots (3.2.1)$$

Sustituyendo (3.2.1) en la expresión del producto de solubilidad Budevsky (7) obtiene la relación entre solubilidad y producto de solubilidad:

$$K_{ps} = (Ag^+)(Cl^-) = S_{AgCl}^2 \quad \dots (3.2.2)$$

$$S_{AgCl} = (K_{ps} AgCl)^{1/2} \quad \dots (3.2.3)$$

Para el caso general, el precipitado con fórmula  $M_m N_n$ , una mol de compuesto está relacionada con m y n moles de iones M y N respectivamente cuando se disuelve en agua.

La solubilidad se expresa dividiendo la concentración de los iones entre los coeficientes estequiométricos:

$$S_{M_m N_n} = (M)/m = (N)/n \quad \dots (3.2.4)$$

Sustituyendo (3.2.4) en (3.1.6) se obtiene la relación generalizada entre solubilidad y producto de solubilidad:

$$K_{ps M_m N_n} = m^m n^n S_{M_m N_n}^{m+n} \quad \dots (3.2.5)$$

$$S_{M_m N_n} = (K_{ps M_m N_n} / (m^m n^n))^{1/(m+n)} \quad \dots (3.2.6)$$

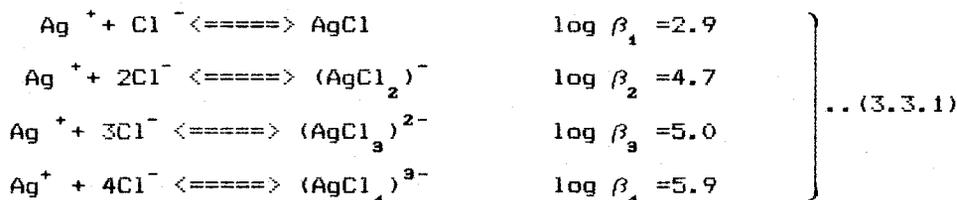
La relación obtenida es usada para el cálculo de solubilidad a partir de un valor conocido de producto de solubilidad y

viceversa.

### 3.3.EFECTO DE LAS REACCIONES PARASITAS EN EL EQUILIBRIO DE PRECIPITACION.

Cuando el efecto de la fuerza iónica es despreciable, la influencia de las reacciones laterales puede ser lo bastante grande para prevenir la precipitación completamente.

Cuando los iones precipitantes toman parte de una complejación adicional, la introducción de un gran exceso puede ser indeseable porque el efecto de complejación puede pesar más que el efecto de un ion común. Por ejemplo:



Acorde con (3.3.1), al incrementarse las concentraciones de los iones cloruro se incrementa la concentración de complejos de mayor número de coordinación, provocando una solubilidad mayor del precipitado. El efecto de la reacción lateral puede evaluarse convenientemente usando el producto de solubilidad condicional.

Un camino conveniente para cuantificar este efecto es el uso de coeficientes de reacción lateral ( $\alpha$ ) y el producto de solubilidad condicional de manera similar que en la constante de complejación condicional se tiene entonces:

$$K_{ps}^{m,n} = iM^m iN^n = iM^m iN^n \alpha_M^m \alpha_N^n = K_{ps}^{m,n} \alpha_M^m \alpha_N^n \quad (3.3.2)$$

reescribiendo en forma logarítmica (3.3.2) se obtiene:

$$pK_{pe}^{\prime M N} = pK_{pe} M N - m \log \alpha_M - n \log \alpha_N \quad \dots (3.3.3)$$

donde el apóstrofe (') y los coeficientes alfa ( $\alpha$ ) indican la condicionalidad del medio. ( $M'$ ) y ( $N'$ ) representan las concentraciones condicionales de M y N. Como ejemplo presentamos la gráfica siguiente:

### 3.4.MECANISMOS DE PRECIPITACION.

La formación del precipitado es el resultado de dos procesos. En el primero se forman partículas muy pequeñas, llamado núcleo y en el segundo el núcleo crece formando partículas mayores.

El núcleo no aparece inmediatamente después de que el reactivo precipitante ha sido adicionado. Casi siempre se observa un período de inducción, para el  $\text{AgCl}$  éste es muy corto (fracciones de segundo), mientras que para el  $\text{BaSO}_4$  puede ser de varios minutos (especialmente si la precipitación es formada en soluciones muy diluídas). Generalmente, los precipitados con períodos de inducción muy cortos son usados en química analítica, ya que el núcleo se forma casi siempre inmediatamente después de que la solución de reactivos se mezcla.

El período de inducción es explicado como el tiempo necesario para reunir cierto número de iones en la proporción estequiométrica del precipitado. Esto se considera porque los iones en solución están solvatados y esta solvatación puede ser destruída en el proceso de nucleación.

Dependiendo de la solubilidad del precipitado y de las condiciones de precipitación, el crecimiento del núcleo puede ocurrir de varias maneras, lo que define la forma del precipitado. Cuando la solubilidad del precipitado no es muy baja, se debe aumentar la proporción del agente precipitante y se forma muy poco del nuevo núcleo, aumentando el consumo de reactivo en el

crecimiento del núcleo ya existente. Como consecuencia se obtiene un precipitado cristalino, el cual está relativamente puro y listo para un tratamiento posterior. En el caso opuesto, cuando la solubilidad del precipitado es muy baja, aumenta el número de núcleos en el proceso, y el precipitado es formado por agregación de cristales finos produciendo un precipitado amorfo homogéneo.

En concordancia con el proceso experimental (7), los cristales de  $BaSO_4$  son menores cuando el precipitado se obtiene de soluciones concentradas y son mayores cuando las soluciones son diluidas. Otro factor importante para el tamaño de la partícula es la velocidad de precipitación. La ilustración (FIG. 3.1) (10), muestra la formación de cristales más grandes y perfectamente definidos vía la precipitación a partir de soluciones homogéneas:

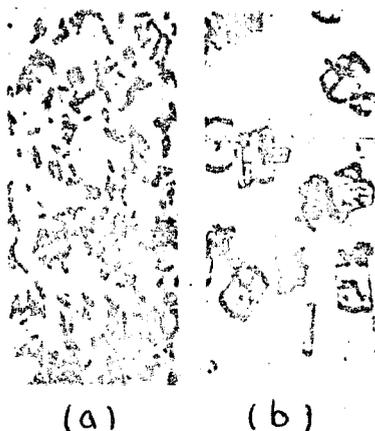


FIG.3.1. Comparación del tamaño de los cristales de oxalato de calcio:

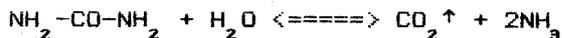
- a) Método convencional de oxalato de amonio.
- b) Precipitado a partir de solución homogénea con dimetil oxalato.

### 3.4.1. PRECIPITACION EN SOLUCIONES HOMOGENEAS.

En esta técnica el reactivo no se adiciona a la solución pero se genera in situ. Esto puede realizarse de varias maneras:

- 1.- Si el reactivo es el anión de un ácido débil, comenzando con una solución acidificada e incrementando el pH lentamente con una disminución gradual de  $\alpha_{LGH}$  (coeficiente de reacción lateral), el agente precipitante es generado (anión) uniformemente pero lentamente dentro de la solución.
- 2.- El agente precipitante es liberado lentamente por descomposición de un reactivo inerte, por ejemplo la hidrólisis.
- 3.- El ion metálico puede estar complejado con EDTA por ejemplo, y gradualmente liberarse por la oxidación del agente complejante.
- 4.- Una mezcla de disolventes orgánico/acuoso en el cual el precipitado es soluble y el disolvente orgánico se remueve por ebullición.

Un ejemplo de la primera posibilidad es la hidrólisis de urea:



La reacción procede lentamente a temperaturas de 90-100°C, desprendiendo amoníaco. Los iones hidrógeno son limitados porque el pH se incrementa gradualmente. Por esta técnica los precipitados de oxalato de calcio y cromato de bario son obtenidos

en forma muy compacta y conveniente para la filtración. La urea es usada como reactivo en el cual el pH es controlado al obtenerse los iones hidroxilo, numerosos iones metálicos (ej. aluminio) son precipitados como hidróxidos puros para un tratamiento posterior.

El segundo método se realiza mediante reacciones químicas, produciendo al ion precipitante generalmente de la hidrólisis de ésteres o tioésteres. Es el caso de dietil oxalato, el cual desprende iones oxalato para precipitar calcio. La tioacetamida es otro ejemplo de hidrólisis desprendiendo lentamente iones sulfuro:



Un ejemplo del tercer método es la precipitación de fosfato de bismuto por la oxidación de EDTA (con peróxido) que está en el complejo inicial de bismuto, y para el cuarto método la precipitación de oxinato de berilio por evaporación de disolventes orgánicos a partir de la disolución del precipitado.

### 3.5 CONTAMINACION DEL PRECIPITADO. COPRECIPITACION.

El precipitado usualmente retiene varios contaminantes de la solución original. Por ejemplo, para la disociación electrolítica y el carácter iónico del  $BaSO_4$ , se esperaría obtener un precipitado muy puro a partir de una solución de  $Ba(NO_3)_2$  tratado con  $H_2SO_4$ , sin embargo, se observa que el precipitado contiene cantidades detectables de  $Ba(NO_3)_2$  como impureza cuando el ácido nítrico está en exceso. Las razones para la coprecipitación son varias pero se pueden clasificar en tres grupos: superficie de adsorción, oclusión e isomorfismo de coprecipitación.

#### 3.5.1. SUPERFICIE DE ADSORCION.

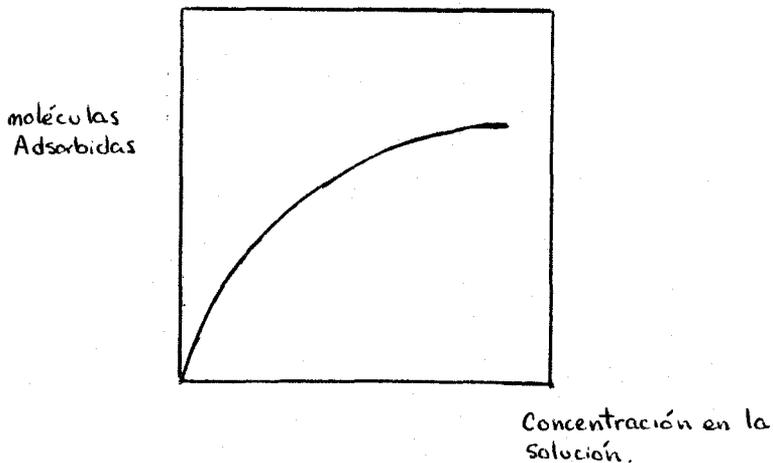
La adsorción de iones en la superficie de un compuesto ligeramente soluble se observa en todos los casos de formación de precipitado. Esta es la causa de la superficie no saturada en los cristales y es debido a las interacciones electrostáticas de los iones de carga opuesta en solución con la red cristalina.

La adsorción es un proceso reversible porque ocurre en paralelo con el proceso opuesto llamado desorción, estableciéndose un equilibrio dinámico llamado equilibrio de adsorción. Esto depende de muchos factores, el más importante se discute a continuación:

- 1.- La adsorción es un fenómeno de superficie, la cantidad de sustancia adsorbida es proporcional al área total de superficie adsorbente. La adsorción es mayor cuando el

precipitado es amorfo y menos cristalino.

2.- La adsorción de iones extraños depende de su concentración en solución, pero no necesita ser lineal. Este efecto se observa mejor en la isoterma de adsorción, el cual define esta dependencia. En los cristales mayores la adsorción es menor:



Adsorción en función de la concentración de la sustancia adsorbida.

3.- Budevsky (7) propone que acorde con las reglas de Paneth-Fajans, el precipitado con celda iónica cristalina adsorbe preferentemente de la solución los iones que componen al compuesto ligeramente soluble, consecuentemente el precipitado adsorbe fuertemente a estos iones. Por ejemplo, si cloruro de sodio se adiciona a una solución de nitrato de plata, el precipitado de cloruro de plata inicialmente formado

se carga positivamente, el cual causa una adsorción secundaria, los iones de carga contraria ( $\text{NO}_3^-$ ) son adsorbidos, en consecuencia, el precipitado adsorbe nitrato de plata en la superficie. Si el cloruro de sodio se adiciona en exceso, los iones cloruro se adsorberán primero y los iones sodio después, consecuentemente el precipitado de cloruro de plata esta contaminado con NaCl.

Puesto que la adsorción es un proceso en equilibrio, los iones adsorbidos pueden removerse parcialmente por lavados o remplazandolos por otra sustancia que sea suficientemente volátil para que sea removida por calcinación. Los precipitados gelatinosos no se pueden liberar de los iones adsorbidos por lavados, sin embargo, por su naturaleza plástica, grandes cantidades de disolvente ayudan a limpiar esta estructura.

### 3.5.2. OCLUSION.

La oclusión es una forma de coprecipitación en la cual la contaminación incide en el crecimiento del cristal. El contaminante ocluido está distribuido irregularmente en el precipitado, pero es localizado donde la red cristalina es irregular.

Otro tipo de oclusión es el que ocurre en el fenómeno de adsorción anteriormente discutido. Este efecto se distribuye por el cuerpo del cristal y procede durante su crecimiento. Un ejemplo es la solución de sulfato de sodio a la cual se adiciona solución

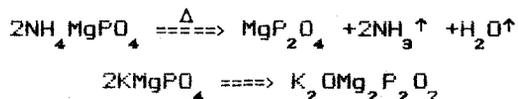
de nitrato de bario. Durante la precipitación los iones sulfato están en exceso lo que hace que se adsorban primero en el precipitado de  $\text{BaSO}_4$ , después se adsorben los iones sodio. Si la solución precipitante de  $\text{Ba}^{2+}$  se adiciona rápidamente, los iones sodio ocluidos en la celda cristalina se desorben porque se deposita más  $\text{BaSO}_4$ .

Este tipo de oclusión puede disminuirse considerablemente pero no evitarse; con la adición de solución precipitante para que ocurra un intercambio en los iones  $\text{Na}^+$  adsorbidos en forma secundaria por la adición de  $\text{Ba}^{2+}$ .

Es claro que la contaminación por oclusión no se remueve lavando el precipitado. Con la precipitación a partir de soluciones homogéneas se obtienen buenos resultados y la cantidad de iones ocluidos es mínima. La disminución de iones ocluidos se obtiene cuando el crecimiento del cristal se efectúa a expensas de iones pequeños. Cuando esto ocurre lentamente no se observa oclusión en el posterior crecimiento del cristal. Otra manera de disminuir la oclusión es la disolución del precipitado (por ejemplo con un ácido mineral) y reprecipitando, este proceso disminuye la adsorción en general, en consecuencia la concentración de contaminante disminuye frecuentemente. Si el precipitado es hidróxido, debe disolverse lo más rápido posible, porque pueden ocurrir cambios químicos en la forma insoluble del hidróxido.

### 3.5.3.PRECIPITACION ISOMORFICA.

Los compuestos isomórficos cristalizan en forma geométrica similar y tienen constantes cristalográficas semejantes. La coprecipitación isomórfica se observa cuando los iones tienen aproximadamente el mismo radio iónico, por ejemplo los iones potasio y magnesio. Los iones potasio pueden coprecipitar isomórficamente en la precipitación de fosfato amónico de magnesio formando un cristal mixto. Esto causa serios errores en la determinación gravimétrica de fosfato de magnesio, porque después de la calcinación se obtienen dos diferentes compuestos con diferente peso molecular:



La contaminación causada por la coprecipitación isomorífica no se remueve por lavados. Es necesario remover los iones interferentes usando la reprecipitación o mediante la formación de un compuesto estable.

### 3.5.4.POST-PRECIPITACION.

En algunos casos puede suceder que el precipitado sea contaminado después de que el proceso de precipitación haya terminado. Este proceso es llamado post-precipitación porque el compuesto contaminante se deposita en el precipitado recién formado. Si por ejemplo, el precipitado de oxalato de calcio es dejado por mucho tiempo en solución de magnesio, cierta cantidad

de oxalato de magnesio puede depositarse en el oxalato de calcio. Similarmente, el zinc puede post-precipitar como sulfuro de zinc en los precipitados de sulfuro de cadmio, sulfuro de cobre y sulfuro mercúrico. El efecto es atribuido a la adsorción preferencial del anión sobre la superficie del precipitado causando una concentración fuertemente localizada del anión para que el producto de solubilidad sea excedido y el compuesto post-precipite.

### 3.5.5. LAVADO DE PRECIPITADO.

Para remover el líquido madre y las impurezas adsorbidas, el precipitado es lavado después de la filtración. El líquido es usado en porciones pequeñas, con el drenado completo en cada adición. Se lava continuamente hasta que el ion sea eliminado y completamente removido y de respuesta negativa a una reacción cualitativa. Un punto importante en el lavado es aprovechar la solución del lavado anterior, lo más conveniente es el agua pura, pero sólo puede ser usada cuando el precipitado es cristalino y de baja solubilidad (por ejemplo  $\text{BaSO}_4$ ). Para evitar la peptización (redisolución del precipitado por formación de coloides), los precipitados amorfos ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) son lavados con agua caliente conteniendo un electrólito inerte ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ). Los precipitados se lavan con agua conteniendo los reactivos responsables de la precipitación, por ejemplo,  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  se lava con solución de amoníaco. El precipitado relativamente

soluble es lavado con agua que contiene el agente precipitante, es decir con solución saturada de precipitado.

## C A P I T U L O 4

### MARCHA ANALITICA CUALITATIVA

#### 4.1.GENERALIDADES.

De acuerdo con Aráneo (11), el análisis químico es un conjunto de operaciones que se realizan para reconocer, separar o dosificar los constituyentes de una sustancia o de una mezcla y se subdivide en cualitativo y cuantitativo. El análisis cualitativo tiene por fin el reconocimiento de los constituyentes de una sustancia o de una mezcla; el cuantitativo, la determinación de las relaciones cuantitativas de los constituyentes particulares.

Con base en la naturaleza de la sustancia por analizar, es decir, si se trata de sustancias inorgánicas u orgánicas, se distingue el análisis químico inorgánico del orgánico.

En el análisis cualitativo de sustancias inorgánicas, se excluyen los gases (los cuales se analizan con métodos y criterios particulares) y algunos pocos compuestos inorgánicos líquidos. El caso más general es que la sustancia por analizar sea sólida (si está en solución se puede aislar evaporando el disolvente). Para el análisis de un sólido la selección del método depende entre otros factores de los elementos presentes. Cuando no se trata de una indicación definida, es necesario hacer una investigación sistemática a fin de que no se excluya ningún constituyente.

Como la mayor parte de los compuestos inorgánicos sufren disociación iónica, y como los métodos analíticos requieren que las sustancias se hallen en solución, el análisis cualitativo se limita generalmente a reconocer los diferentes iones (cationes y aniones) que constituyen las sustancias examinadas, independientemente de como estaban combinados originalmente en la muestra.

#### 4.2. LAS REACCIONES ESPECIFICAS Y LOS PROCEDIMIENTOS SISTEMATICOS.

El análisis de una sustancia se puede realizar mediante reacciones específicas o mediante un procedimiento sistemático.

Una reacción específica para un ion determinado puede usarse en determinadas condiciones experimentales, aún en presencia de otros iones, sin que éstos interfieran.

Sin embargo es de anotar que las reacciones específicas no son muchas, no obstante hay reacciones que no siendo específicas en sí, pueden hacerse específicas operando en condiciones experimentales adecuadas, por ejemplo, la reacción de la dimetilglioxima con el Ni(II) es específica cuando se elimina al Fe(II), etc.. Por otra parte, las reacciones que dan un mismo resultado con varios iones son las más numerosas.

Las reacciones que dan un mismo resultado sólo con pocos iones se llaman selectivas. Cuanto menor es el número de iones que reaccionan de este modo, tanto más selectiva es una reacción

determinada.

Cuando no es posibles o conveniente usar reacciones específicas, la investigación de los diferentes iones se logra sólo después de haber investigado y eliminado todos los otros iones que puedan interferir, en tal caso, obviamente se debe proceder según un orden determinado, este procedimiento se denomina análisis sistemático.

En el análisis sistemático los iones se separan no aisladamente sino en grupos, es decir, se aprovecha un mismo comportamiento de un cierto número de iones respecto a un reactivo determinado, denominado reactivo de grupo.

#### 4.3.LOS GRUPOS ANALITICOS DE LOS CATIONES EN EL ANALISIS SISTEMATICO TRADICIONAL Y MODERNO.

La subdivisión tradicional de los cationes se debe a Bunsen y a Fresenius (11), quienes la idearon alrededor de 1840 (véase esquema 1).

A lo largo del desarrollo de la enseñanza de la química analítica cualitativa con el sistema tradicional, han ocurrido cambios importantes en ella, ya que con este sistema se trabajaba con  $H_2S$  que es un gas tóxico y con mal olor (12, 15), además de trabajar con cantidades relativamente importantes (12). Los cambios que se han propuesto para esta marcha son fundamentalmente cambiar el  $H_2S$  por reactivos de precipitación homogénea (10, 16),

principalmente por la tioacetamida (17, 18 y 19).

Se han hecho estudios de factibilidad económica (29) y se ha llegado a la conclusión que la mejor escala para trabajar el análisis cualitativo es la semimicro (27-29), esto se refleja en los libros de texto, que recomiendan se trabaje a esta escala (11-14).

En la literatura se han encontrado otras subdivisiones analíticas por grupos, entre las que podemos mencionar las de Cornog, Brockman y Gerstenzang (13 y 22). Cuyos esquemas se presentan en el anexo 1.

Otro de los esquemas de separación sistemática que más se han popularizado en los últimos tiempos es el que propone Kolthoff (23); el diagrama de separación se muestra en el anexo 1. A pesar del buen resultado experimental que se tiene al utilizar este método y con su relativa mejoría con los métodos anteriores (24 y 27), contiene un grave defecto, y es que para el desarrollo experimental se trabaja con precipitados mixtos, para los cuales no se han determinado sus constantes de estabilidad (33, 6, 7 y 8), lo cual hace aún más difícil el proceso de enseñanza aprendizaje.

#### 4.4. DESARROLLO TEORICO.

Es necesario recordar que uno de los objetivos de este trabajo es el de fundamentar analíticamente el comportamiento

químico del grupo III de la marcha tradicional.

Como ya se ha planteado en la introducción de este trabajo, uno de los objetivos es el de elaborar un documento de apoyo didáctico para los estudiantes de los primeros semestres, en el que los alumnos puedan encontrar un apoyo en el entendimiento de los fenómenos que se presentan en el análisis cualitativo de cationes que se experimentan en la materia de QUIMICA GENERAL, durante el primer semestre de todas las carreras que se imparten en la FACULTAD DE QUIMICA de la U.N.A.M.. Específicamente en la UNIDAD IX (Reacciones de oxidorreducción y electrólisis). Práctica No. 3 (Equilibrio Químico. Identificación de Cationes). Experimento B (Cationes del grupo III) (34), además de que se tenga una mayor vinculación con las materias de los siguientes semestres (sobre todo con las materias de Química Analítica).

Como ya se ha planteado hay una diferencia fundamental entre el análisis cualitativo y el cuantitativo. En las condiciones actuales (27, 30 y 31), es necesario que se tenga una idea aproximada de las cantidades presentes. Son pocos los libros de análisis cualitativo, que precisan cantidades y concentraciones adecuadas de los reactivos, por ello se toma como base las cantidades propuestas por Gilreath (13) y Moeller (14).

Antes de plantear la técnica de separación, recordaremos cuales son los cationes de la marcha clásica (ver anexo 1), ellos

son:

Mn(II), Fe(III), Al(III), Cr(III), Co(II), Ni(II) Y Zn(II).

Moeller (14) propone que para estudiar el grupo III se utilicen dos gotas de todos los cationes en concentración 0.1 M, las soluciones son de:

$Mn(NO_3)_2$ ,  $FeCl_3$ ,  $Al(NO_3)_3$ ,  $CrCl_3$ ,  $Co(NO_3)_2$ ,  $Ni(NO_3)_2$ ,  $Zn(NO_3)_2$ .

y después se diluya a 2 ml.

El esquema de separación que se va utilizar para el desarrollo de este trabajo es el siguiente (11, 14 y 12):

A la mezcla de cationes establecida inicialmente se le agrega 0.5 ml de HCl 6M (para evitar el fenómeno de hidrólisis parcial sobre todo de Mn(II)). Después se le agrega 1 ml de una solución de  $NH_4Cl$  3M. A esta mezcla se le vierte  $NH_3$  concentrado (15 M) hasta tener  $pH \cong 9$ . Se separan los precipitados de  $Fe(OH)_3$ ,  $Al(OH)_3$  y  $Cr(OH)_3$ .

A la solución resultante se le agrega  $(NH_4)_2S$  o  $Na_2S$  sólido para que precipiten los sulfuros de  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  y  $Mn^{2+}$ .

La identificación de los cationes una vez separados, no está considerada dentro de los objetivos de este trabajo, por lo que para la identificación se recomienda consultar (11-15).

#### 4.5. CALCULOS.

##### 4.5.1. CONSIDERACIONES GENERALES.

Para poder fundamentar analíticamente el comportamiento del grupo III de cationes, es necesario hacer algunas consideraciones:

##### 1.- FUERZA IONICA.

La influencia de la fuerza iónica se va a considerar despreciable ya que la mayoría de las constantes usadas están reportadas a fuerza iónica 0.1, además de lo observado en la gráfica 1.3 (pág. 18).

##### 2.- CANTIDADES FISICAS.

Para poder realizar los cálculos adecuadamente, es necesario fijar perfectamente bien las cantidades a utilizar, para tal efecto se fija que para una pipeta graduada de 10 ml (pK) 1 ml equivale a 20 gotas. Esto es importante porque en todos los libros de análisis cualitativo utilizan cantidades de "gotas". En el estudio se hará un barrido global de las cantidades propuestas para poder conocer en estas condiciones el mejor rango en que se puede hacer uso de esta técnica de separación.

##### 3.- CONCENTRACIONES.

Cuando se tenga relación de concentraciones de 10:1, se va a despreciar la especie de menor concentración, y la de mayor se considerará constante.

#### 4.- COMPLEJOS POLINUCLEARES.

Para el análisis de la separación del hidróxido de Fe(III), se va a despreciar el complejo polinuclear ya que para la formación de este complejo se necesita mucho tiempo y manejo experimental rápido por parte del alumno.

A las condiciones propuestas por Moeller (14) la fuerza iónica es de 0.15, lo cual nos permite corroborar que las aproximaciones hechas son adecuadas.

Antes de entrar de lleno a la separación de la mezcla inicial se estudiarán las propiedades de los cationes sólo frente a los hidróxidos y frente al amoníaco.

#### 4.5.2.COMPORTAMIENTO GENERAL DE LOS CATIONES FRENTE A LOS IONES HIDROXIDO.

Como ya se ha visto en capítulos precedentes, uno de los aspectos más importantes en Química Analítica es el conocimiento de la influencia de las reacciones laterales, esta influencia se ve reflejada en el parámetro  $\alpha$ , por lo que es necesario conocer  $\alpha$ , de las constantes utilizadas (véase anexo 2). Se puede realizar el cálculo a partir de las ecuaciones (2.7.9), (2.7.10) y (2.7.11). Para facilitar el cálculo de  $\alpha$  y  $\phi(n)$ , se elaboró un programa de computación en lenguaje BASIC para una calculadora de bolsillo CASIO 850P, el programa es el siguiente:

```

10 DEFM 80
20 PRINT "COMPLEJOS BASICOS"
30 INPUT "NUMERO DE COMPLEJOS= ",A
40 INPUT "pOH INICIAL =",B
50 INPUT "pOH FINAL =",C
60 PRINT CHR$(238);"INCREMENTO = ";: INPUT D
70 FOR J=0 TO A
80 PRINT "log ";CHR$(137);J;: INPUT Z(J)
90 Z(20+J)= 10^(Z(J))
100 NEXT J
110 FOR M=B TO C STEP D
120 I=10^(-M): E=0
130 FOR J=0 TO A
140 Z(40+J)= Z(20+J)*(I(J))
150 E= E+ Z(40+J)
160 NEXT J
170 PRINT "pOH ="; - LOG I;
180 SET F4: PRINT "LOG ";CHR$(136); "= ";LOG E; CHR$(136);"=" ";E
190 FOR J=0 TO A
200 Z(60+J)= (Z(20+J)* (I(J)))/E
210 PRINT CHR$(143);J;PRINT "=" ";:SET F5: PRINT Z(60+J):SET N
220 SET F4: PRINT "LOG ";CHR$(143);J;"=" ";LOG (Z(60+J)):SET N
230 NEXT J

```

240 NEXT M

250 END

Este programa nos sirve para calcular para un pOH dado, el parámetro  $\alpha$ ,  $\log \alpha$ , así como las cantidad relativa de los diferentes complejos  $\phi(n)$  con OH a ese valor de pOH. Este programa se aplica para todos los cationes del grupo III.

#### 4.5.3.COMPORTAMIENTO INDIVIDUAL DE LOS DIFERENTES CATIONES FRENTE AL AMONIACO.

De la misma manera que para los hidróxidos, se realiza un programa de computación para poder evaluar la influencia del  $\text{NH}_3$  frente a los diferentes iones metálicos que forman complejos con éste:

```
10 DEFM 80
20 PRINT "COMPLEJOS CON AMONIACO"
30 INPUT "NUMERO DE COMPLEJOS= ",A
40 INPUT "pNH3 INICIAL =",B
50 INPUT "pNH3 FINAL =",C
60 PRINT CHR$(238);"INCREMENTO = ";; INPUT D
70 FOR J=0 TO A
80 PRINT "log ";CHR$(137);J;; INPUT Z(J)
90 Z(20+J)= 10^(Z(J))
100 NEXT J
110 FOR M=B TO C STEP D
```

```

120 I=10^(-M): E=0
130 FOR J=0 TO A
140 Z(40+J)= Z(20+J)*(I(J))
150 E= E+ Z(40+J)
160 NEXT J
170 PRINT "pNH3 ="; - LOG I;
180 SET F4: PRINT "LOG ";CHR$(136); "= ";LOG E; CHR$(136);"= ";E
190 FOR J=0 TO A
200 Z(60+J)= (Z(20+J)* (I(J)))/E
210 PRINT CHR$(143);J;PRINT "= ";:SET F5: PRINT Z(60+J);SET N
220 SET F4: PRINT "LOG ";CHR$(143);J;"= ";LOG (Z(60+J));SET N
230 NEXT J
240 NEXT M
250 END

```

Con este programa calculamos la influencia del  $\text{NH}_3$ , al fijar un  $\text{pNH}_3$ , podemos calcular  $\alpha_{\text{M}(\text{NH}_3)}$ ,  $\text{LOG } \alpha_{\text{M}(\text{NH}_3)}$  y la cantidad relativa de cada complejo  $\phi(n)$ .

#### 4.5.4. COMPORTAMIENTO DE LOS CATIONES DEL GRUPO III FRENTE A LAS VARIACIONES DE pH Y $\text{pNH}_3$ .

Con las cantidades propuestas por Moeller (14), se agrega a la solución inicial (con 0.01 mmol de cada catión) 1 ml de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  3M.

Vamos a agregar 0.05 ml de  $\text{NH}_3$  (que corresponde a 1 gota) continuamente. Se va a tomar en cuenta el factor de dilución. Es muy importante conocer el pH y las concentraciones relativas del amoniac. Al agregar el amoniac, éste va reaccionar primero con el ácido libre y después con el  $\text{NH}_4^+$  para formar el tampón. A continuación presentamos las variaciones ocurridas tanto en pH como en concentración de  $\text{NH}_3$  ( $\text{pKa}=9.35$ ):

VARIACION DE pH AL AGREGAR  $\text{NH}_3$  6M  
A LA MEZCLA DE CATIONES.

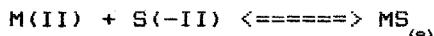
ml $\text{NH}_3$	ml totales	pH	$(\text{NH}_4)$ M	$(\text{NH}_3)$ M	$(\text{NH}_3)$ M TOTAL
0.00	3.50	0.067	0.8571	4.5E-10	0.8571
0.05	3.55	0.198	1.0563	7.4E-10	1.0563
0.10	3.60	0.300	1.2500	1.3E-9	1.2500
0.15	3.65	0.687	1.4384	3.1E-9	1.4384
0.20	3.70	4.570	1.6216	2.7E-5	1.6216
0.25	3.75	8.447	1.6000	0.2000	1.8000
0.30	3.80	8.748	1.5790	0.3947	1.9737
0.35	3.85	0.924	1.5585	0.5844	2.1429
0.40	3.90	9.049	1.5385	0.7692	2.3077
0.45	3.95	9.146	1.5190	0.9494	2.4684
0.50	4.00	9.225	1.5000	1.1250	2.6250



#### 4.5.5. PRECIPITACION DE Co(II), Mn(II), Ni(II) y Zn(II), EN TAMPON DE $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ .

Hasta el momento tenemos una solución de cuatro cationes y las especies en solución ya se obtuvieron en párrafos anteriores. Ahora agregamos a la solución 0.4 mmol de  $\text{Na}_2\text{S}$ , con lo que obtenemos una concentración de 0.1 M (en 4 ml). Como todos los cationes están en estado de oxidación (2+), hacemos una representación general de los cuatro cationes en la forma (M(II)), donde (II) el se refiere a la forma condicional de  $\text{M}^{2+}$  en el sistema que se trabaja.

La reacción de precipitación condicional es:



Como estamos a  $\text{pH} = 9.225$ , para el  $\text{M}^{2+}$  tenemos la influencia de los complejos de amoniaco e hidroxilo, y para el  $\text{S}^{2-}$  tenemos la influencia del pH ( $\text{pK}_{a1} = 12$  y  $\text{pK}_{a2} = 7$ ). Al realizar la precipitación tenemos que tomar en cuenta las reacciones laterales sobre los iones metálicos, las reacciones laterales de mayor influencia son por la presencia del tampón amonio amoniaco y de los iones oxhidrilo. Para cuantificar esta influencia utilizamos la fórmula (3.3.2).

#### 4.6.RESULTADOS.

##### 4.6.1.TABLAS NUMERICAS.

A continuación se presentan las tablas correspondientes a los cálculos antes propuestos para las diferentes etapas del análisis:

TABLA 1  
 CALCULO DE  $pK_s'$  vs pH PARA LA  
 PRECIPITACION DE  $Ni(II)$  CON  $OH^-$

pH	$\log \alpha_{(OH)}$	$pK_s'$	FI(0)	FI(1)	$pH'$
0	0.0000	12.900	1.0000	0.0000	-15.100
1	0.0000	12.900	1.0000	0.0000	-13.100
2	0.0000	12.900	1.0000	0.0000	-11.100
3	0.0000	12.900	1.0000	0.0000	-9.100
4	0.0000	12.900	1.0000	0.0000	-7.100
5	0.0000	12.900	1.0000	0.0000	-5.100
6	0.0000	12.900	1.0000	0.0000	-3.100
7	0.0001	12.900	0.9998	0.0002	-1.100
8	0.0011	12.899	0.9975	0.0025	0.899
9	0.0108	12.889	0.9755	0.0245	2.889
10	0.0973	12.803	0.7992	0.2008	4.803
11	0.5455	12.354	0.2848	0.7152	6.355
12	1.4170	11.483	0.0383	0.9617	7.483
13	2.4017	10.498	0.0040	0.9960	8.498
14	3.4002	9.500	0.0004	0.9996	9.500

CALCULO DE  $pK_s'$  vs pH PARA LA  
 PRECIPITACION DE  $Co(II)$  CON  $OH^-$

pH	$\log \alpha_{(OH)}$	$pK_s'$	FI(0)	FI(1)	FI(3)	$pH'$
0	0.0000	14.200	1.0000	0.0000	0.0000	-13.80
1	0.0000	14.200	1.0000	0.0000	0.0000	-11.80
2	0.0000	14.200	1.0000	0.0000	0.0000	-9.80
3	0.0000	14.200	1.0000	0.0000	0.0000	-7.80
4	0.0000	14.200	1.0000	0.0000	0.0000	-5.80
5	0.0001	14.200	0.9999	0.0001	0.0000	-3.80
6	0.0006	14.200	0.9987	0.0013	0.0000	-1.80
7	0.0054	14.195	0.9876	0.0124	0.0000	0.20
8	0.0515	14.149	0.8882	0.1118	0.0000	2.15
9	0.3539	13.846	0.4427	0.5573	0.0000	3.85
10	1.1337	13.066	0.0735	0.9253	0.0012	5.07
11	2.1546	12.045	0.0070	0.8820	0.1110	6.05
12	4.2332	9.967	0.0001	0.0736	0.9263	5.97
13	7.2003	7.000	0.0000	0.0000	0.9992	5.00
14	10.2000	4.000	0.0000	0.0001	0.9999	4.00

TABLA 3

CÁLCULO DE  $pK_s'$  PARA LA  
PRECIPITACION DE Ni(II) CON  $OH^-$

pH	$\log \alpha_{(OH)}$	$pK_s'$	FI(0)	FI(1)	$pH'$
0	0.0000	14.500	1.0000	0.0000	-13.50
1	0.0000	14.500	1.0000	0.0000	-11.50
2	0.0000	14.500	1.0000	0.0000	-9.50
3	0.0000	14.500	1.0000	0.0000	-7.50
4	0.0000	14.500	1.0000	0.0000	-5.50
5	0.0000	14.500	1.0000	0.0000	-3.50
6	0.0002	14.500	0.9996	0.0004	-1.50
7	0.0017	14.498	0.9960	0.0040	0.50
8	0.0170	14.483	0.9617	0.0383	2.48
9	0.1455	14.354	0.7153	0.2847	4.35
10	0.6973	13.803	0.2008	0.7992	5.80
11	1.6108	12.889	0.0245	0.9755	6.89
12	2.6011	11.899	0.0025	0.9975	7.90
13	3.6001	10.900	0.0003	0.9997	8.90
14	4.6000	9.9000	0.0000	1.0000	9.90

CÁLCULO DE  $pK_s'$  PARA LA  
PRECIPITACION DE Zn(II) CON  $OH^-$

pH	$\log \alpha_{(OH)}$	$pK_s'$	FI(0)	FI(1)	$pH'$
0	0.0000	15.000	1.0000	0.0000	-13.00
1	0.0000	15.000	1.0000	0.0000	-11.00
2	0.0000	15.000	1.0000	0.0000	-9.00
3	0.0000	15.000	1.0000	0.0000	-7.00
4	0.0000	15.000	1.0000	0.0000	-5.00
5	0.0000	15.000	1.0000	0.0000	-3.00
6	0.0000	15.000	1.0000	0.0000	-1.00
7	0.0000	15.000	1.0000	0.0000	1.00
8	0.0000	15.000	1.0000	0.0000	3.00
9	0.0000	15.000	1.0000	0.0000	5.00
10	0.0009	14.999	0.9979	0.0021	7.00
11	1.3213	13.679	0.4772	0.9522	7.68
12	5.3000	9.700	0.0000	1.0000	5.70
13	9.3000	5.700	0.0000	1.0000	3.70
14	13.3000	1.700	0.0000	1.0000	1.70

TABLA 3

CALCULO DE pKs' vs pH PARA LA  
PRECIPITACION DE Al(III) CON OH<sup>-</sup>

pH	log $\alpha_{(OH)}$	pKs'	FI(0)	FI(4)	pH'
0	0.0000	33.500	1.0000	0.0000	-8.50
1	0.0000	33.500	1.0000	0.0000	-5.50
2	0.0000	33.500	1.0000	0.0000	-2.50
3	0.0000	33.500	1.0000	0.0000	0.50
4	0.0000	33.500	1.0000	0.0000	3.50
5	0.0000	33.500	0.9980	0.0020	6.50
6	1.3212	32.179	0.0443	0.9557	8.18
7	5.3000	28.200	0.0001	0.9999	7.20
8	9.3000	24.200	0.0000	1.0000	6.20
9	13.3000	20.200	0.0000	1.0000	5.20
10	17.3000	16.200	0.0000	1.0000	4.20
11	21.3000	12.200	0.0000	1.0000	3.20
12	25.3000	8.200	0.0000	1.0000	2.20
13	29.3000	4.200	0.0000	1.0000	1.20
14	33.3000	0.200	0.0000	1.0000	0.20

CALCULO DE pKs' vs pH PARA LA  
PRECIPITACION DE Fe(III) CON OH<sup>-</sup>

pH	log $\alpha_{(OH)}$	pKs'	FI(0)	FI(1)	FI(2)	pH'
0	0.0004	38.600	0.9990	0.0010	0.0000	-3.40
1	0.0043	38.596	0.9900	0.0099	0.0001	-0.40
2	0.0434	38.557	0.9050	0.0905	0.0045	2.56
3	0.3982	38.202	0.3998	0.3998	0.2004	5.20
4	1.7862	36.814	0.0164	0.1636	0.8200	6.81
5	3.7087	34.891	0.0002	0.0196	0.9802	7.89
6	5.7009	32.900	0.0000	0.0020	0.9980	8.90
7	7.7001	30.900	0.0000	0.0002	0.9998	9.90
8	9.7000	28.900	0.0000	0.0000	1.0000	10.90
9	11.7000	26.900	0.0000	0.0000	1.0000	11.90
10	13.7000	24.900	0.0000	0.0000	1.0000	12.90
11	15.7000	22.900	0.0000	0.0000	1.0000	13.90
12	17.7000	20.900	0.0000	0.0000	1.0000	14.90
13	19.7000	18.900	0.0000	0.0000	1.0000	15.90
14	21.7000	16.900	0.0000	0.0000	1.0000	16.90

TABLA 4  
 CALCULO DE pKs' PARA LA  
 PRECIPITACION DE Cr(III) CON OH<sup>-</sup>

pH	log $\alpha_{(OH)}$	pKs'	FI(0)	FI(1)	FI(2)	pH'
0	0.0001	29.9999	0.9998	0.0002	0.0000	-10.00
1	0.0007	29.9993	0.9984	0.0016	0.0000	-9.00
2	0.0068	29.9932	0.9844	0.0156	0.0000	-6.01
3	0.0640	29.9667	0.8630	0.1368	0.0002	-3.03
4	0.4158	29.5942	0.3839	0.6084	0.0077	-0.42
5	1.2752	28.7248	0.0531	0.8411	0.1058	1.72
6	2.5555	27.4449	0.0028	0.4415	2.5557	3.44
7	4.3333	25.6667	0.0001	0.0736	0.9263	4.67
8	6.3030	23.6967	0.0000	0.0079	0.9921	5.70
9	8.3003	21.6997	0.0000	0.0000	0.9993	6.70
10	10.3000	19.7000	0.0000	0.0001	0.9999	7.70
11	12.3000	17.7000	0.0000	0.0000	1.0000	8.70
12	14.3000	15.7000	0.0000	0.0000	1.0000	9.70
13	16.3000	13.7000	0.0000	0.0000	1.0000	10.70
14	18.3000	11.7000	0.0000	0.0000	1.0000	11.70

RESUMEN DE LOS pKs' vs pH  
 PARA LOS HIDROXIDOS METALICOS

pH	pKs' de Co(OH) <sub>2</sub>	pKs' de Mn(OH) <sub>2</sub>	pKs' de Ni(OH) <sub>2</sub>	pKs' de Zn(OH) <sub>2</sub>	pKs' de Al(OH) <sub>3</sub>	pKs' de Fe(OH) <sub>3</sub>	pKs' de Cr(OH) <sub>3</sub>
0	14.200	12.900	14.500	15.000	33.500	38.600	29.9999
1	14.200	12.900	14.500	15.000	33.500	38.596	29.9993
2	14.200	12.900	14.500	15.000	33.500	38.557	29.9932
3	14.200	12.900	14.500	15.000	33.500	38.202	29.9667
4	14.200	12.900	14.500	15.000	33.500	36.814	29.5942
5	14.200	12.900	14.500	15.000	33.500	34.891	28.7248
6	14.200	12.900	14.500	15.000	32.179	32.900	27.4449
7	14.195	12.900	14.498	15.000	28.200	30.900	25.6667
8	14.149	12.899	14.483	15.000	24.200	28.900	23.6967
9	13.846	12.889	14.354	15.000	20.200	26.900	21.6997
10	13.066	12.803	13.803	14.999	16.200	24.900	19.7000
11	12.045	12.354	12.889	13.679	12.200	22.900	17.7000
12	9.967	11.483	11.899	9.700	8.200	20.900	15.7000
13	7.000	10.498	10.900	5.700	4.200	18.900	13.7000
14	4.000	9.500	9.9000	1.700	0.200	16.900	11.7000

TABLA 5  
 DISTRIBUCION DE COMPLEJOS DE  $\text{Co}(\text{NH}_3)_n$ , (n=1,2,3,4 y 5)  
 FI(n) vs  $\text{pNH}_3$

$\text{pNH}_3$	$\log \left( \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{Co}]} \right)$	FI(0)	FI(1)	FI(2)	FI(3)	FI(4)	FI(5)
-1.0	9.9554	0.00000	0.00000	0.00044	0.02211	0.27833	0.69912
-0.7	8.5845	0.00000	0.00005	0.00260	0.06539	0.41257	0.51939
-0.4	7.2952	0.00000	0.00051	0.01273	0.16025	0.50676	0.31975
-0.1	6.1128	0.00000	0.00307	0.04866	0.30702	0.48659	0.15387
0.2	5.0592	0.00001	0.02192	0.13830	0.43733	0.34739	0.05506
0.5	4.1542	0.00007	0.08827	0.27914	0.44241	0.17612	0.01399
0.8	3.4135	0.00039	0.24351	0.38594	0.30656	0.06117	0.00244
1.1	2.8316	0.00147	0.46599	0.37015	0.14736	0.01474	0.00029
1.4	2.3736	0.00424	0.67210	0.26757	0.05339	0.00268	0.00003
1.7	1.9908	0.01021	0.81131	0.16188	0.01619	0.00041	0.00000
2.0	1.6532	0.02223	0.88480	0.08848	0.00443	0.00006	0.00000
2.3	1.3420	0.04550	0.90785	0.04550	0.00114	0.00001	0.00000
2.6	1.0513	0.08085	0.88054	0.02232	0.00028	0.00000	0.00000
2.9	0.7836	0.16460	0.82495	0.01639	0.00007	0.00000	0.00000
3.2	0.5475	0.28346	0.71203	0.00449	0.00001	0.00000	0.00000
3.5	0.3547	0.44191	0.55633	0.00176	0.00000	0.00000	0.00000
3.8	0.2127	0.61276	0.38663	0.00061	0.00000	0.00000	0.00000
4.1	0.1194	0.75960	0.24021	0.00019	0.00000	0.00000	0.00000
4.4	0.0639	0.86315	0.13680	0.00005	0.00000	0.00000	0.00000
4.7	0.0332	0.92640	0.07359	0.00001	0.00000	0.00000	0.00000
5.0	0.0170	0.96171	0.03829	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000

TABLA 6

DISTRIBUCION DE COMPLEJOS DE  $\text{Co}(\text{NH}_3)_n$ , (n= 1,2,3,4 y 5)

log FI(n) vs  $\text{pNH}_3$

$\text{pNH}_3$	log FI(0)	log FI(1)	log FI(2)	log FI(3)	log FI(4)	log FI(5)
-1.0	-9.9554	-5.3554	-3.3554	-1.6554	-0.5554	-0.1554
-0.7	-8.5845	-4.2845	-2.5845	-1.1845	-0.3845	-0.2845
-0.4	-7.2952	-3.2952	-1.8952	-0.7952	-0.2952	-0.4952
-0.1	-6.1128	-2.4128	-1.3128	-0.5128	-0.3128	-0.8128
0.2	-5.0592	-1.6592	-0.8592	-0.3592	-0.4592	-1.2592
0.5	-4.1542	-1.0542	-0.5542	-0.3542	-0.7542	-1.8542
0.8	-3.4135	-0.6135	-0.4135	-0.5135	-1.2135	-2.6135
1.1	-2.8316	-0.3316	-0.4316	-0.8316	-1.8316	-3.5316
1.4	-2.3726	-0.1726	-0.5726	-1.2726	-2.5726	-4.5726
1.7	-1.9908	-0.0908	-0.7908	-1.7908	-3.3908	-5.6908
2.0	-1.6532	-0.0532	-1.0532	-2.3532	-4.2532	-6.8532
2.3	-1.3420	-0.0420	-1.3420	-2.9420	-5.1420	-8.0420
2.6	-1.0513	-0.0513	-1.6513	-3.5513	-6.0513	-9.2513
2.9	-0.7836	-0.0836	-1.836	-4.1836	-6.9836	-10.4836
3.2	-0.5475	-0.1475	-2.3475	-4.8475	-7.9475	-11.7475
3.5	-0.3547	-0.2547	-2.7547	-5.5547	-8.9547	-13.0547
3.8	-0.2127	-0.4127	-3.2127	-6.3127	-10.0127	-14.4127
4.1	-0.1194	-0.6194	-3.7194	-7.1194	-11.1194	-15.8194
4.4	-0.0639	-0.8639	-4.2639	-7.9639	-12.2639	-17.2639
4.7	-0.0332	-1.1332	-4.8332	-8.8332	-13.4332	-18.7332
5.0	-0.0170	-1.4170	-5.4170	-9.7170	-14.6170	-20.2170

TABLA 7

DISTRIBUCION DE COMPLEJOS DE  $Ni(NH_3)_n$ , (n= 1,2,3,4,5 y 6)

FI(n) vs pNH<sub>3</sub>

pNH <sub>3</sub>	log α(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	FI(0)	FI(1)	FI(2)	FI(3)	FI(4)	FI(5)	FI(6)
-1.0	14.5422	0.00000	0.00000	0.00000	0.00001	0.00181	0.09074	0.90744
-0.7	12.7819	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00658	0.16523	0.82811
-0.4	11.0555	0.00000	0.00000	0.00001	0.00055	0.02211	0.27829	0.69004
-0.1	9.3948	0.00000	0.00000	0.00007	0.00327	0.06534	0.41228	0.51903
0.2	7.7967	0.00000	0.00001	0.00064	0.01597	0.15970	0.50503	0.31865
0.5	6.3187	0.00000	0.00010	0.00400	0.06043	0.30287	0.48001	0.15179
0.8	4.9773	0.00001	0.00105	0.02647	0.16699	0.41947	0.33320	0.05281
1.1	3.7972	0.00016	0.00000	0.10065	0.31829	0.40071	0.15952	0.01267
1.4	2.7974	0.00159	0.04005	0.25271	0.40051	0.25271	0.05042	0.00201
1.7	1.9825	0.01041	0.13100	0.41451	0.32926	0.10412	0.01041	0.00021
2.0	1.3415	0.04555	0.28741	0.45551	0.18134	0.02074	0.00144	0.00001
2.3	0.8583	0.13850	0.43022	0.34809	0.06945	0.00552	0.00014	0.00000
2.6	0.5161	0.30474	0.48298	0.19228	0.01923	0.00077	0.00001	0.00000
2.9	0.2925	0.50996	0.40500	0.00002	0.00405	0.00000	0.00000	0.00000
3.2	0.1580	0.69496	0.27667	0.02767	0.00069	0.00001	0.00000	0.00000
3.5	0.0827	0.82668	0.16495	0.00027	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000
3.8	0.0424	0.90701	0.09070	0.00228	0.00001	0.00000	0.00000	0.00000
4.1	0.0215	0.95170	0.04770	0.00060	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
4.4	0.0100	0.97535	0.02450	0.00015	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
4.7	0.0055	0.98753	0.01243	0.00004	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
5.0	0.0027	0.99372	0.00627	0.00001	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000

TABLA 8

DISTRIBUCION DE COMPLEJOS DE  $Ni(NH_3)_n$ , (n= 1,2,3,4,5 y 6)

log FI(n) vs  $pNH_3$

$pNH_3$	log FI(0)	log FI(1)	log FI(2)	log FI(3)	log FI(4)	log FI(5)	log FI(6)
-1.0	-14.5422	-10.7422	-7.5422	-4.9422	-2.7422	-1.0422	-0.0422
-0.7	-12.7819	-9.2819	-6.3819	-4.0819	-2.1819	-0.7819	-0.0819
-0.4	-11.0555	-7.8555	-5.2555	-3.2555	-1.6555	-0.5555	-0.1555
-0.1	-9.3848	-6.4848	-4.1848	-2.4848	-1.1848	-0.3848	-0.2848
0.2	-7.7967	-5.1967	-3.1967	-1.7967	-0.7967	-0.2967	-0.4967
0.5	-6.3187	-4.0187	-2.3187	-1.2187	-0.5187	-0.3187	-0.8187
0.8	-4.9773	-2.9773	-1.5773	-0.7773	-0.3773	-0.4773	-1.2773
1.1	-3.7972	-2.0972	-0.9972	-0.4972	-0.3972	-0.7972	-1.8972
1.4	-2.7974	-1.3974	-0.5974	-0.3974	-0.5974	-1.2974	-2.6974
1.7	-1.9825	-0.8825	-0.3825	-0.4825	-0.9825	-1.9825	-3.6825
2.0	-1.3415	-0.5415	-0.3415	-0.7415	-1.5415	-2.8415	-4.8415
2.3	-0.8583	-0.3583	-0.4583	-1.1583	-2.2583	-3.8583	-6.1583
2.6	-0.5161	-0.3161	-0.7161	-1.7161	-3.1161	-5.0161	-7.6161
2.9	-0.2925	-0.3925	-1.0925	-2.3925	-4.0925	-6.2925	-9.1925
3.2	-0.1580	-0.5580	-1.5580	-3.1580	-5.1580	-7.6580	-10.8580
3.5	-0.0827	-0.7827	-2.0827	-3.9827	-6.2827	-9.0827	-12.5827
3.8	-0.0424	-1.0424	-2.6424	-4.8424	-7.4424	-10.5424	-14.3424
4.1	-0.0215	-1.3215	-3.2215	-5.7215	-8.6215	-12.0215	-16.1215
4.4	-0.0108	-1.6108	-3.8108	-6.6108	-9.8108	-13.5108	-17.9108
4.7	-0.0055	-1.9055	-4.4055	-7.5055	-11.0055	-15.0055	-19.7055
5.0	-0.0027	-2.2027	-5.0027	-8.4027	-12.2027	-16.5027	-21.5027

TABLA 9

DISTRIBUCION DE COMPLEJOS DE  $Zn(NH_3)_n$ , (n= 1,2,3 y 4)

FI(n) vs pNH<sub>3</sub>

pNH <sub>3</sub>	log α(NH <sub>3</sub> )	FI(0)	FI(1)	FI(2)	FI(3)	FI(4)
-1.0	13.1003	0.00000	0.00000	0.00000	0.00079	0.99921
-0.7	11.9007	0.00000	0.00000	0.00000	0.00158	0.99842
-0.4	10.7014	0.00000	0.00000	0.00000	0.00315	0.99684
-0.1	9.5027	0.00000	0.00000	0.00002	0.00627	0.99371
0.2	8.3055	0.00000	0.00000	0.00008	0.01243	0.98749
0.5	7.1109	0.00000	0.00000	0.00031	0.02450	0.97519
0.8	5.9218	0.00000	0.00004	0.00120	0.04767	0.95110
1.1	4.7435	0.00002	0.00029	0.00453	0.09047	0.90469
1.4	3.5872	0.00026	0.00206	0.01632	0.16324	0.81813
1.7	2.4768	0.00334	0.01328	0.05287	0.26496	0.66556
2.0	1.4708	0.03382	0.06749	0.13465	0.33823	0.42581
2.3	0.7036	0.19789	0.19789	0.19789	0.24913	0.15719
2.6	0.2925	0.50995	0.25558	0.12809	0.08082	0.02556
2.9	0.1263	0.74772	0.18782	0.04718	0.01492	0.00236
3.2	0.0586	0.87378	0.11000	0.01385	0.02190	0.00017
3.5	0.0283	0.93685	0.05911	0.00373	0.00030	0.00001
3.8	0.0148	0.96837	0.03062	0.00097	0.00004	0.00000
4.1	0.0069	0.98415	0.01560	0.00025	0.00000	0.00000
4.4	0.0035	0.99206	0.00788	0.00006	0.00000	0.00000
4.7	0.0017	0.99602	0.00397	0.00002	0.00000	0.00000
5.0	0.0009	0.99800	0.00199	0.00000	0.00000	0.00000

TABLA 10

DISTRIBUCION DE COMPLEJOS DE  $Zn(NH_3)_n$ , (n= 1,2,3 y 4)

log FI(n) vs pNH<sub>3</sub>

pNH <sub>3</sub>	log FI(0)	log FI(1)	log FI(2)	log FI(3)	log FI(4)
-1.0	-13.1003	-9.8003	-6.5003	-3.1003	-0.0003
-0.7	-11.9007	-8.9007	-5.9007	-2.8007	-0.0007
-0.4	-10.7014	-8.0014	-5.3014	-2.5014	-0.0014
-0.1	-9.5027	-7.1027	-4.7027	-2.2027	-0.0027
0.2	-8.3055	-6.2055	-4.1055	-1.9055	-0.0055
0.5	-7.1109	-5.3109	-3.5109	-1.6109	-0.0109
0.8	-5.9218	-4.4218	-2.9218	-1.3218	-0.0218
1.1	-4.7435	-3.5435	-2.3435	-1.0435	-0.0435
1.4	-3.5872	-2.6872	-1.7872	-0.7872	-0.0872
1.7	-2.4768	-1.8768	-1.2768	-0.5768	-0.1768
2.0	-1.4708	-1.1708	-0.8708	-0.4708	-0.3708
2.3	-0.7036	-0.7036	-0.7036	-0.6036	-0.8036
2.6	-0.2925	-0.5925	-0.8925	-1.0925	-1.5925
2.9	-0.1263	-0.7263	-1.3263	-1.8263	-2.6263
3.2	-0.0586	-0.9586	-1.8586	-2.6586	-3.7586
3.5	-0.0283	-1.2283	-2.4283	-3.5283	-4.9283
3.8	-0.0140	-1.5140	-3.0140	-4.4140	-6.1140
4.1	-0.0069	-1.8069	-3.6069	-5.3069	-7.3069
4.4	-0.0035	-2.1035	-4.2035	-6.2035	-8.5035
4.7	-0.0017	-2.4017	-4.8017	-7.1017	-9.7017
5.0	-0.0009	-2.7009	-5.4009	-8.0009	-10.9009

TABLA 11

DISTRIBUCION DE COMPLEJOS DE  $Mn(NH_3)_n$ , (n= 1)

FI(n) vs  $pNH_3$

log FI(n) vs  $pNH_3$

$pNH_3$	$\log \alpha(NH_3)$	FI(0)	FI(1)	log FI(0)	log FI(1)
-1.0	2.3022	0.00499	0.99501	-2.3022	-0.0022
-0.7	2.0043	0.00990	0.99010	-2.0043	-0.0043
-0.4	1.7086	0.01956	0.98044	-1.7086	-0.0086
-0.1	1.4170	0.03829	0.96171	-1.4170	-0.0170
0.2	1.1332	0.07359	0.92641	-1.1332	-0.0332
0.5	0.8639	0.13681	0.86319	-0.8639	-0.0639
0.8	0.6193	0.24025	0.75975	-0.6193	-0.1193
1.1	0.4124	0.38686	0.61314	-0.4124	-0.2124
1.4	0.2539	0.55731	0.44269	-0.2539	-0.3539
1.7	0.1455	0.71525	0.28475	-0.1455	-0.5455
2.0	0.0790	0.83366	0.16634	-0.0790	-0.7790
2.3	0.0414	0.90909	0.09091	-0.0414	-1.0414
2.6	0.0212	0.95227	0.04773	-0.0212	-1.3212
2.9	0.0108	0.97550	0.02450	-0.0108	-1.6108
3.2	0.0054	0.98757	0.01243	-0.0054	-1.9054
3.5	0.0027	0.99373	0.00627	-0.0027	-2.2027
3.8	0.0014	0.99685	0.00315	-0.0014	-2.5014
4.1	0.0007	0.99842	0.00158	-0.0007	-2.8007
4.4	0.0003	0.99921	0.00079	-0.0003	-3.1003
4.7	0.0002	0.99960	0.00040	-0.0002	-3.4002
5.0	0.0001	0.99980	0.00020	-0.0001	-3.7001

TABLA 12  
RESUMEN DE  $\log \alpha(\text{NH}_3)$  vs  $\text{pNH}_3$

	Co(II)	Zn(II)	Ni(II)	Mn(II)
$\text{pNH}_3$	$\log \alpha(\text{NH}_3)$	$\log \alpha(\text{NH}_3)$	$\log \alpha(\text{NH}_3)$	$\log \alpha(\text{NH}_3)$
-1.0	14.5422	13.1003	14.5422	2.3022
-0.7	12.7819	11.9007	12.7819	2.0043
-0.4	11.0555	10.7014	11.0555	1.7086
-0.1	9.3948	9.5027	9.3948	1.4170
0.2	7.7967	8.3055	7.7967	1.1332
0.5	6.3187	7.1109	6.3187	0.8639
0.8	4.9773	5.9218	4.9773	0.6193
1.1	3.7972	4.7435	3.7972	0.4124
1.4	2.7974	3.5872	2.7974	0.2539
1.7	1.9825	2.4768	1.9825	0.1455
2.0	1.3415	1.4708	1.3415	0.0790
2.3	0.8583	0.7036	0.8583	0.0414
2.6	0.5161	0.2925	0.5161	0.0212
2.9	0.2925	0.1263	0.2925	0.0108
3.2	0.1580	0.0586	0.1580	0.0054
3.5	0.0827	0.0283	0.0827	0.0027
3.8	0.0424	0.0148	0.0424	0.0014
4.1	0.0215	0.0069	0.0215	0.0007
4.4	0.0108	0.0035	0.0108	0.0003
4.7	0.0055	0.0017	0.0055	0.0002
5.0	0.0027	0.0009	0.0027	0.0001

TABLA 13

TABLA DE VARIACION DE  
pH, pKs', pFe' y mmol Fe(III)

ml NH <sub>3</sub>	pH	pOH	log α(OH)	pKs' de Fe(OH) <sub>3</sub>	pFe'	mmol Fe(III)
0.00	0.067	13.933	0.0005	38.5995	-3.200	0.01
0.05	0.198	13.802	0.0007	38.5993	-2.807	0.01
0.10	0.380	13.620	0.0010	38.5990	-2.261	0.01
0.15	0.687	13.313	0.0021	38.5979	-1.341	0.01
0.20	4.570	9.430	2.8633	35.7367	7.447	1.3E-7
0.25	8.447	5.553	10.5940	28.0060	11.347	1.7E-11
0.30	8.748	5.252	11.1960	27.4040	11.648	8.5E-12
0.35	8.924	5.076	11.5480	27.0520	11.824	5.8E-12
0.40	9.049	4.915	11.7980	26.8020	11.949	4.4E-12
0.45	9.146	4.854	11.9920	26.6080	12.046	3.6E-12
0.50	9.225	4.775	12.1500	26.4500	12.125	3.0E-12

TABLA DE VARIACION DE  
pH, pKs', pCr' y mmol Cr(III)

ml NH <sub>3</sub>	pH	pOH	log α(OH)	pKs' de Cr(OH) <sub>3</sub>	pCr'	mmol Cr(III)
0.00	0.067	13.933	0.0000	30.0000	-11.799	0.01
0.05	0.198	13.802	0.0000	30.0000	-11.406	0.01
0.10	0.380	13.620	0.0003	30.0000	-10.860	0.01
0.15	0.687	13.313	0.8551	29.9997	-9.939	0.01
0.20	4.570	9.430	7.1952	29.1449	0.855	0.01
0.25	8.447	5.553	7.1952	22.8048	6.146	2.7 E-6
0.30	8.748	5.252	7.7966	22.2034	6.447	1.4 E-6
0.35	8.924	5.076	8.1484	21.8516	6.624	9.2 E-7
0.40	9.049	4.915	8.3983	21.6017	6.749	7.0 E-7
0.45	9.146	4.854	8.5922	21.4078	6.846	5.6 E-7
0.50	9.225	4.775	8.7502	21.2498	6.925	4.7 E-7

TABLA 14

TABLA DE VARIACION DE  
pH, pKs', pAl' y mmol Al(III)

ml NH <sub>3</sub>	pH	pOH	log α(OH)	pKs' de Al(OH) <sub>3</sub>	pAl'	mmol Al(III)
0.00	0.067	13.933	0.0000	33.5000	-8.299	0.01
0.05	0.198	13.802	0.0000	33.5000	-7.906	0.01
0.10	0.380	13.620	0.0000	33.5000	-7.360	0.01
0.15	0.607	13.313	0.0000	33.5000	-6.439	0.01
0.20	4.570	9.430	0.0000	33.5000	5.210	2.3 E-5
0.25	8.447	5.553	11.0880	22.4120	5.753	6.62E-6
0.30	8.748	5.252	12.2920	21.2080	5.452	8.6 E-4
0.35	8.924	5.076	12.9960	20.5040	5.276	2.0 E-5
0.40	9.049	4.915	13.4960	20.0040	5.151	2.8 E-5
0.45	9.146	4.854	13.8840	19.6160	5.054	3.5 E-5
0.50	9.225	4.775	14.2000	19.3000	4.975	4.2 E-5

TABLA DE VARIACION DE  
pH, pKs', pMn' y mmol Mn(II)

ml NH <sub>3</sub>	pOH	log α(NH <sub>3</sub> )	log α(OH)	log α <sub>M</sub>	pKs' de Mn(OH) <sub>2</sub>	pMn'	mmol Mn(II)
0.00	13.933	0.0000	0.0000	0.0000	12.9000	-14.966	0.01
0.05	13.802	0.0000	0.0000	0.0000	12.9000	-14.704	0.01
0.10	13.620	0.0000	0.0000	0.0000	12.9000	-14.340	0.01
0.15	13.313	0.0000	0.0000	0.0000	12.9000	-13.726	0.01
0.20	9.430	0.0000	0.0000	0.0000	12.9000	-5.960	0.01
0.25	5.553	0.6979	0.0053	0.6990	12.2010	1.095	0.01
0.30	5.252	0.9481	0.0075	0.9490	11.9510	1.447	0.01
0.35	5.076	1.1028	0.0095	1.1036	11.7964	1.644	0.01
0.40	4.915	1.2133	0.0118	1.2140	11.6860	1.784	0.01
0.45	4.854	1.2992	0.0142	1.2999	11.6001	1.892	0.01
0.50	4.775	1.3699	0.0168	1.3706	11.5294	1.979	0.01

TABLA 15

TABLA DE VARIACION DE  
pH, pKs', pZn' y mmol Zn(II)

ml $\text{NH}_3$	pOH	$\log \alpha(\text{NH}_3)$	$\log \alpha(\text{OH})$	$\log \alpha_M$	pKs' de $\text{Zn}(\text{OH})_2$	pZn'	mmol Zn(II)
0.00	13.933	0.0000	0.0000	0.0000	15.0000	-12.866	0.01
0.05	13.802	0.0000	0.0000	0.0000	15.0000	-12.604	0.01
0.10	13.620	0.0000	0.0000	0.0000	15.0000	-12.240	0.01
0.15	13.313	0.0000	0.0000	0.0000	15.0000	-11.626	0.01
0.20	9.430	0.0025	0.0000	0.0025	14.9975	-3.863	0.01
0.25	5.553	6.3228	0.0000	6.3228	8.6772	-2.429	0.01
0.30	5.252	7.4892	0.0000	7.4892	7.5108	-2.993	0.01
0.35	5.076	8.1713	0.0000	8.1713	6.8287	-3.323	0.01
0.40	4.915	8.6505	0.0000	8.6505	6.3415	-3.560	0.01
0.45	4.854	9.0300	0.0000	9.0300	5.9700	-3.738	0.01
0.50	4.775	9.3203	0.0000	9.3203	5.6797	-3.870	0.01

TABLA DE VARIACION DE  
pH, pKs', pMn' y mmol Ni(II)

ml $\text{NH}_3$	pOH	$\log \alpha(\text{NH}_3)$	$\log \alpha(\text{OH})$	$\log \alpha_M$	pKs' de $\text{Ni}(\text{OH})_2$	pNi'	mmol Ni(II)
0.00	13.933	0.0000	0.0000	0.0000	14.5000	-13.366	0.01
0.05	13.802	0.0000	0.0000	0.0000	14.5000	-13.104	0.01
0.10	13.620	0.0000	0.0000	0.0000	14.5000	-12.740	0.01
0.15	13.313	0.0000	0.0000	0.0000	14.5000	-12.126	0.01
0.20	9.430	0.0078	0.0000	0.0078	14.4922	-4.3678	0.01
0.25	5.553	5.4120	0.0419	5.4120	8.5800	-2.5100	0.01
0.30	5.252	6.7781	0.0854	6.7781	7.7219	-2.7021	0.01
0.35	5.076	7.6203	0.1240	7.6203	6.8717	-3.2003	0.01
0.40	4.915	8.2418	0.1602	8.2418	6.2582	-3.6430	0.01
0.45	4.854	8.7219	0.1923	8.7219	5.7781	-3.9299	0.01
0.50	4.775	9.1189	0.2218	9.1189	5.3811	-4.1689	0.01

TABLA 16

TABLA DE VARIACION DE  
pH, pKs', pCo' y mmol Co(II)

ml NH <sub>3</sub>	pOH	log α(NH <sub>3</sub> )	log α(OH)	log α <sub>M</sub>	pKs' de Co(OH) <sub>2</sub>	pCo'	mmol Co(II)
0.00	13.933	0.0000	0.0000	0.0000	14.2000	-13.666	0.01
0.05	13.802	0.0000	0.0000	0.0000	14.2000	-13.404	0.01
0.10	13.620	0.0000	0.0000	0.0000	14.2000	-13.040	0.01
0.15	13.313	0.0000	0.0000	0.0000	14.2000	-13.513	0.01
0.20	9.430	0.0500	0.0000	0.1784	14.0216	-4.838	0.01
0.25	5.553	3.6442	0.1418	3.6443	10.5557	-0.550	0.01
0.30	5.252	4.4264	0.2414	4.4264	9.7736	-0.730	0.01
0.35	5.076	4.9520	0.3169	4.9520	9.2400	-0.904	0.01
0.40	4.915	5.3471	0.3792	5.3471	8.8529	-1.049	0.01
0.45	4.854	5.6645	0.4327	5.6645	8.5355	-1.173	0.01
0.50	4.775	5.9317	0.4799	5.9317	8.2683	-1.282	0.01

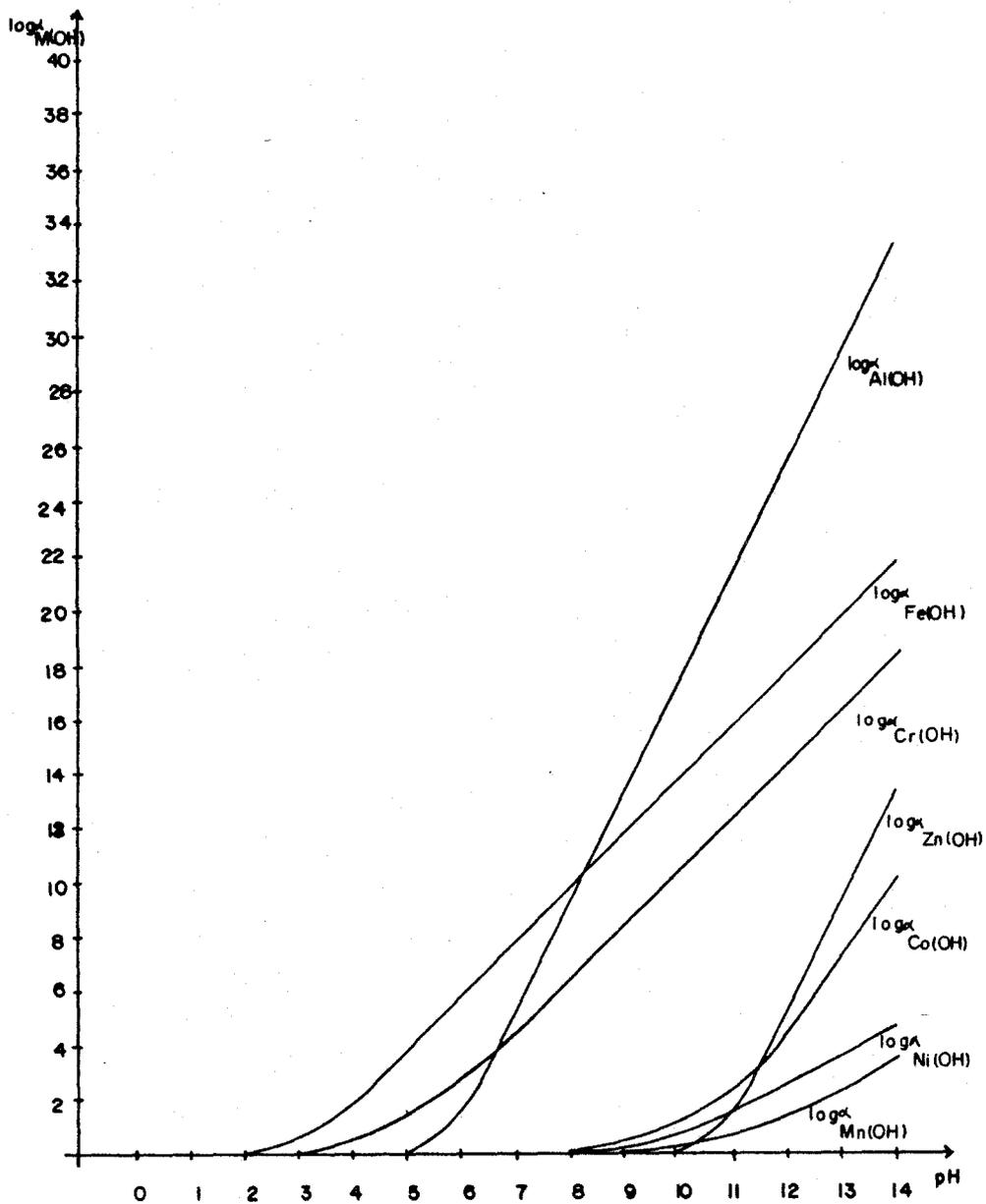
PRECIPITACION DE SULFUROS DE  
Ni(II), Co(II), Zn(II) y Mn(II).  
EN TAMPON DE NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NH<sub>3</sub>. (S(-II)) = 0.1 M

CATION	pH	pKs	log α <sub>M</sub>	log α <sub>S(H)</sub>	pKs'	pM'	mmol M
Ni(II)	9.225	22.000	9.119	3.698	9.183	8.183	2.62E-8
Co(II)	9.225	21.000	5.932	3.698	11.370	10.370	1.71E-10
Zn(II)	9.225	23.000	9.320	3.698	9.982	8.982	4.17E-9
Mn(II)	9.225	12.000	1.371	3.698	8.302	7.302	2.00E-7

#### 4.6.2.GRAFICAS.

A continuación presentamos las gráficas correspondientes a los resultados obtenidos en el inciso anterior:

DIAGRAMA DE  $\log^{\alpha} \frac{M(OH)}{M(OH)}$  VS pH PARA Zn(II), Co(II),  
Ni(II), Mn(II), Cr(III), Fe(III), Al(III)



GRAFICA DE pKs VS pH PARA Cr(III), Al(III),  
Fe(III), Mn(II), Co(II), Ni(II), y Zn(II).

COMO F(pH y pNH<sub>3</sub>)

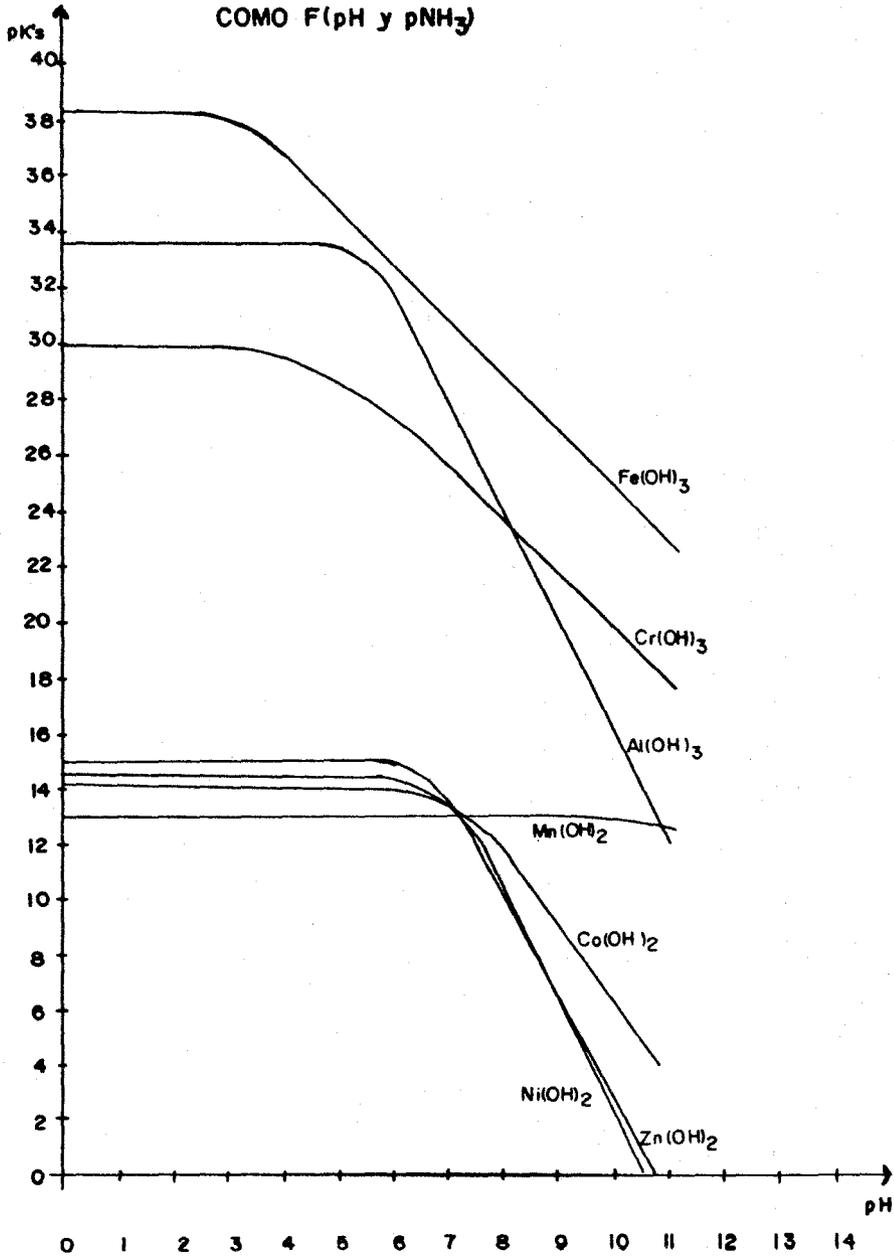
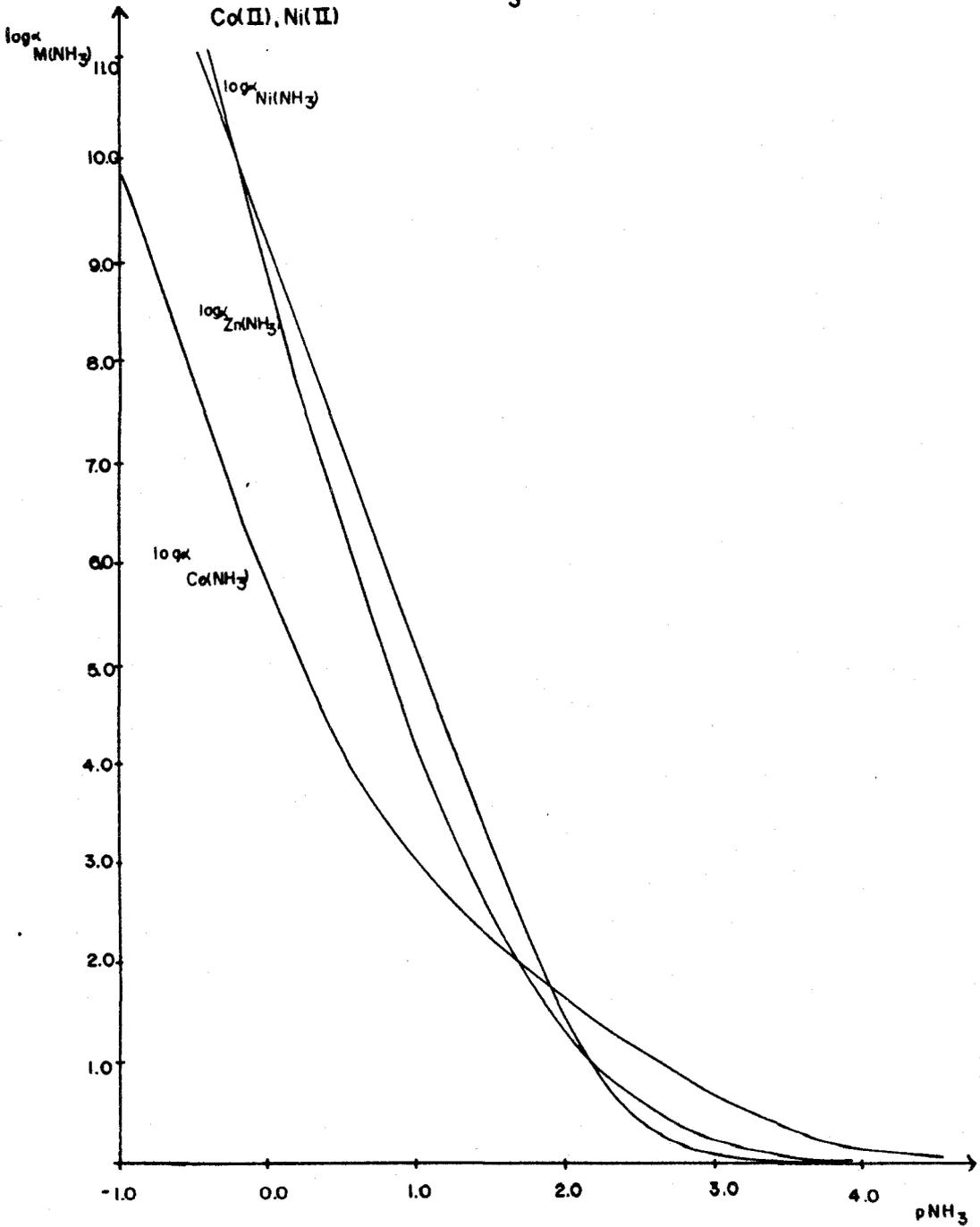
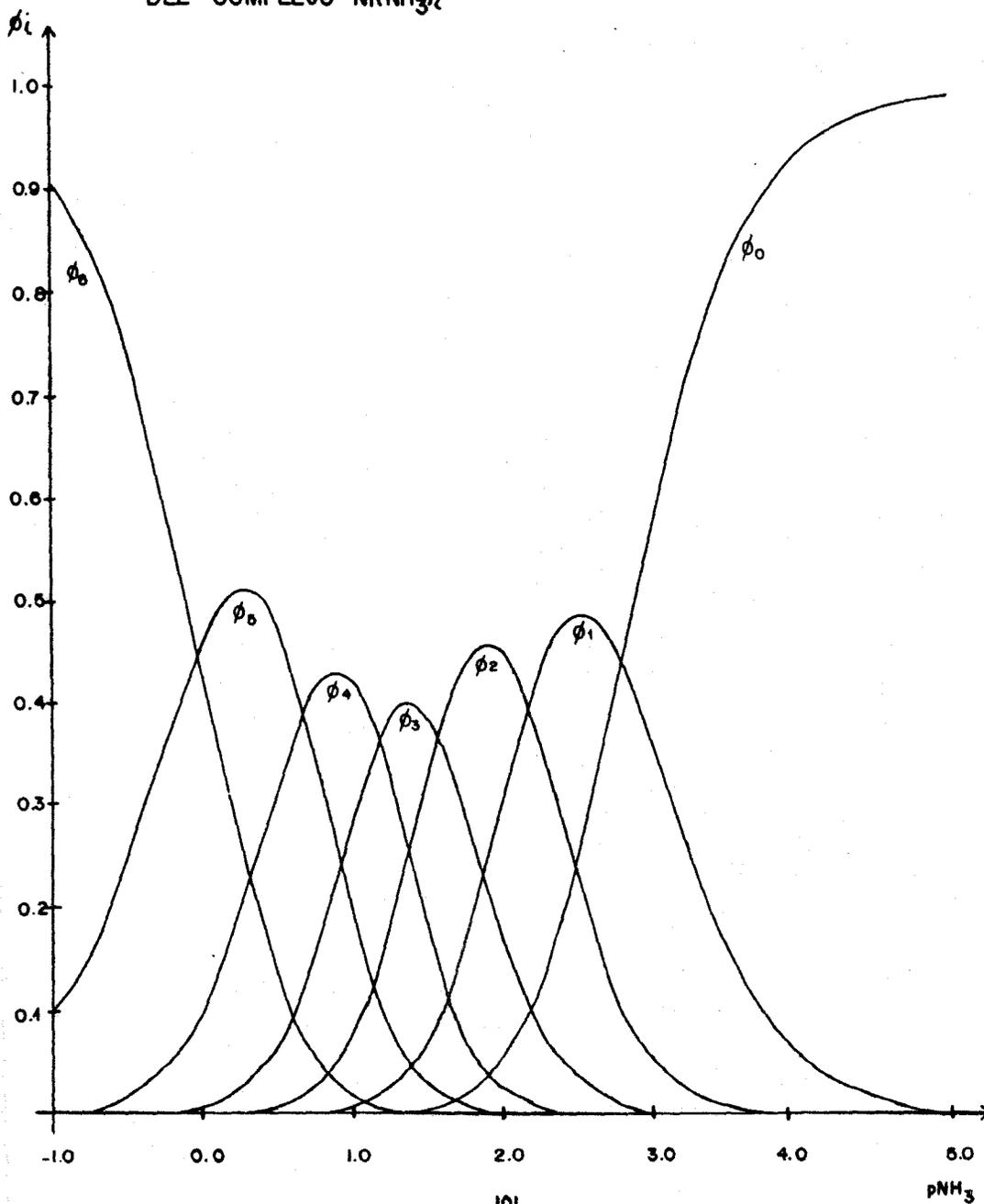


DIAGRAMA DE  $\log \alpha$  VS pH PARA Zn(II),  
M(NH<sub>3</sub>)

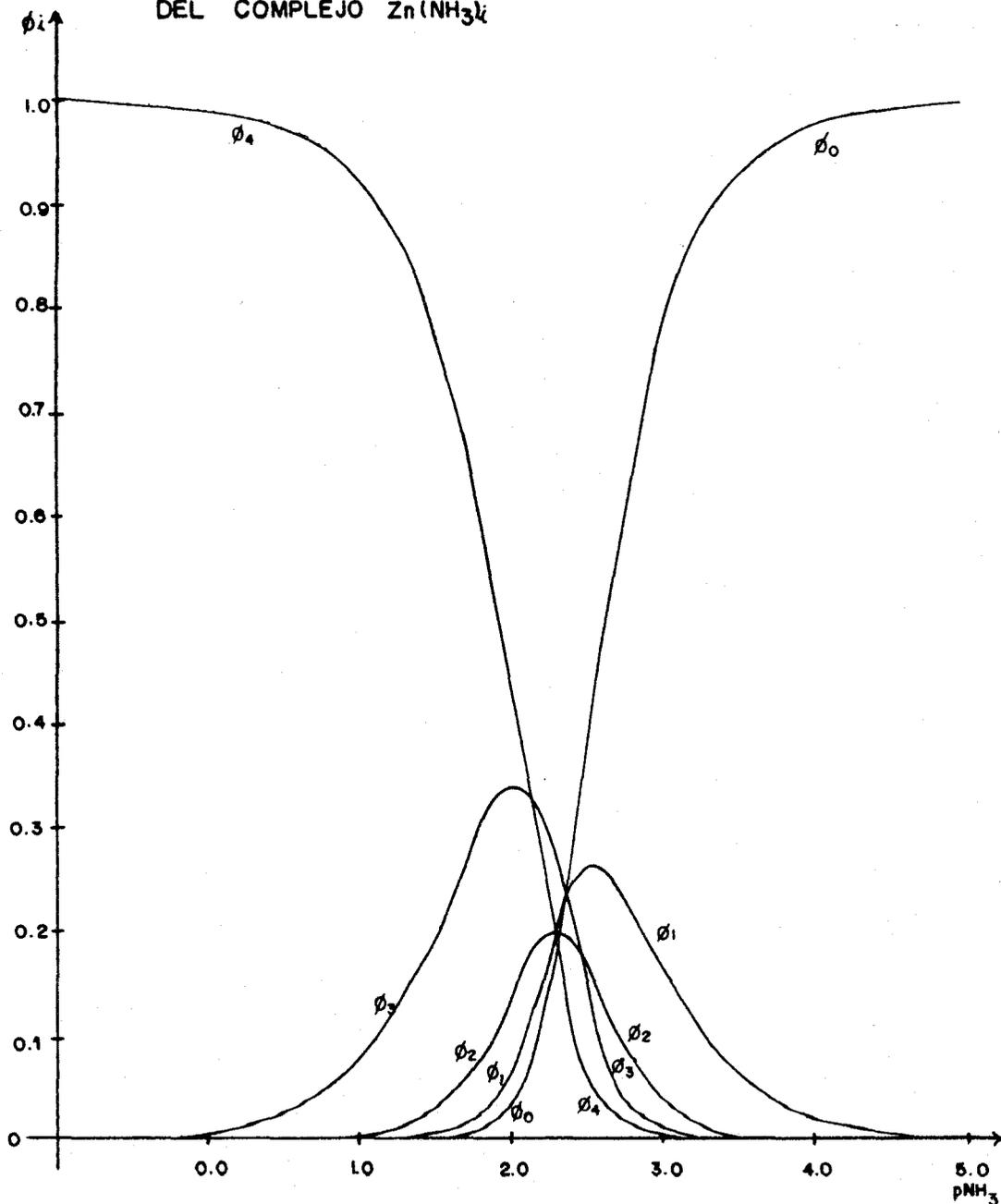
Co(II), Ni(II)



DISTRIBUCION DE COMPLEJOS DE  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_n$  ( $n=1,2,3,4,5$ )  
EN  $f(\text{pNH}_3)$  .  $\phi_i$  VS  $\text{pNH}_3$  DONDE  $\phi_i$  ES LA FRACCION  
DEL COMPLEJO  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_i$



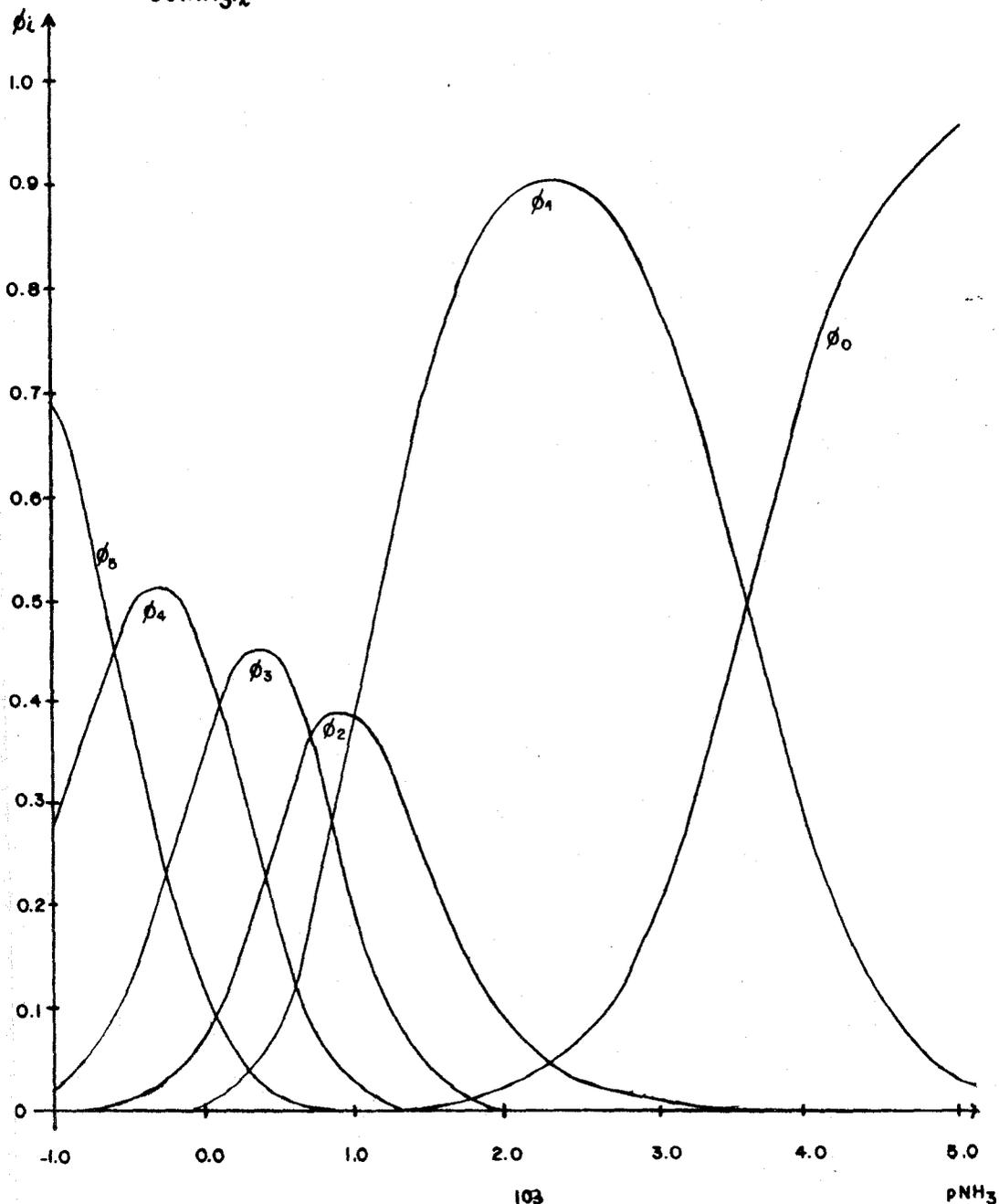
DISTRIBUCION DE COMPLEJOS DE  $Zn(NH_3)_n$  ( $n=1,2,3,4$ )  
 EN  $F(pNH_3)$ .  $\phi_i$  VS  $pNH_3$  DONDE  $\phi_i$  ES LA FRACCION  
 DEL COMPLEJO  $Zn(NH_3)_i$



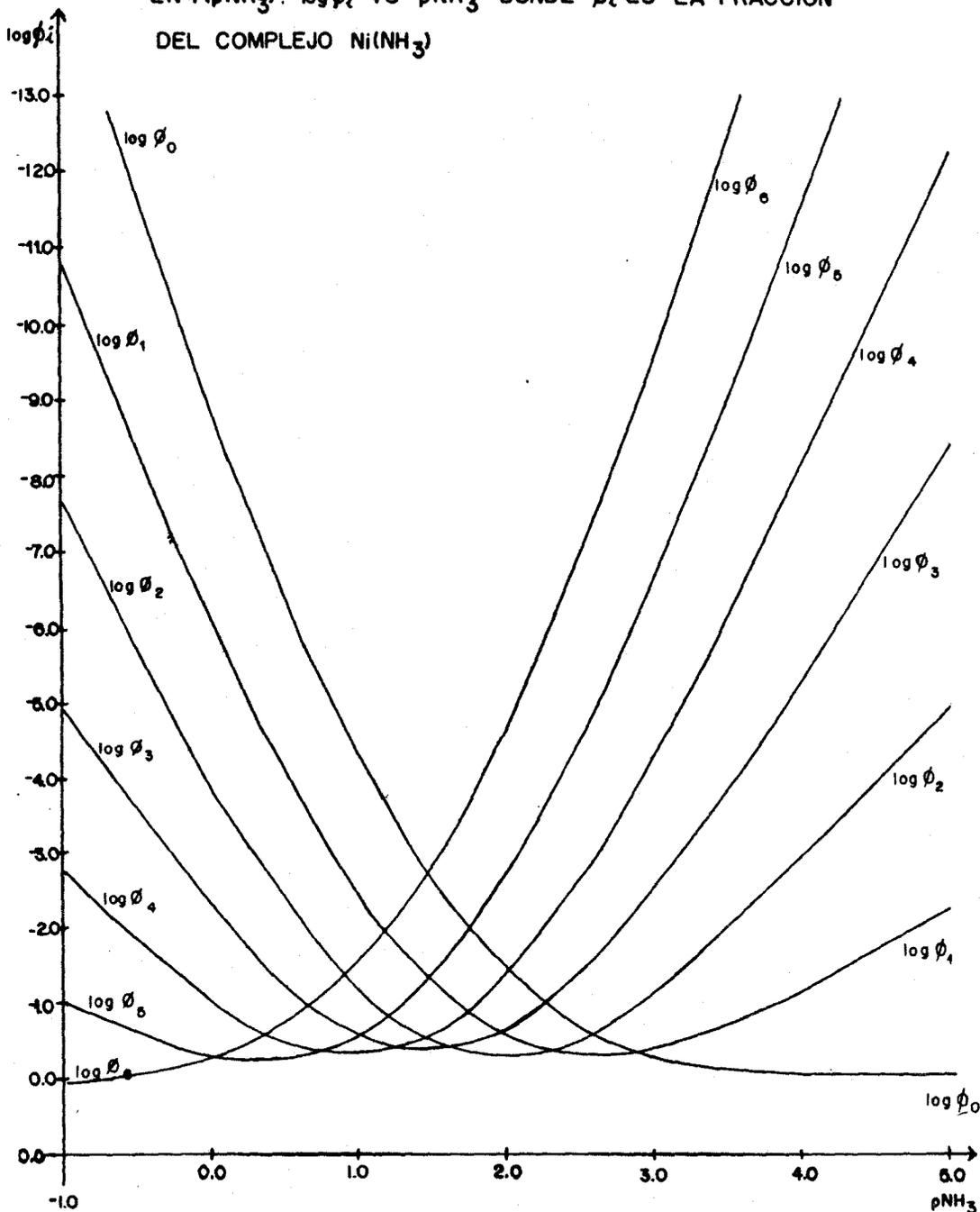
DISTRIBUCION DE COMPLEJOS DE  $\text{Co}(\text{NH}_3)_n$  ( $n=1,2,3,4$  y  $5$ ).

$\phi_i$  VS  $\text{pNH}_3$ . DONDE  $\phi_i$  ES LA FRACCION DEL COMPLEJO

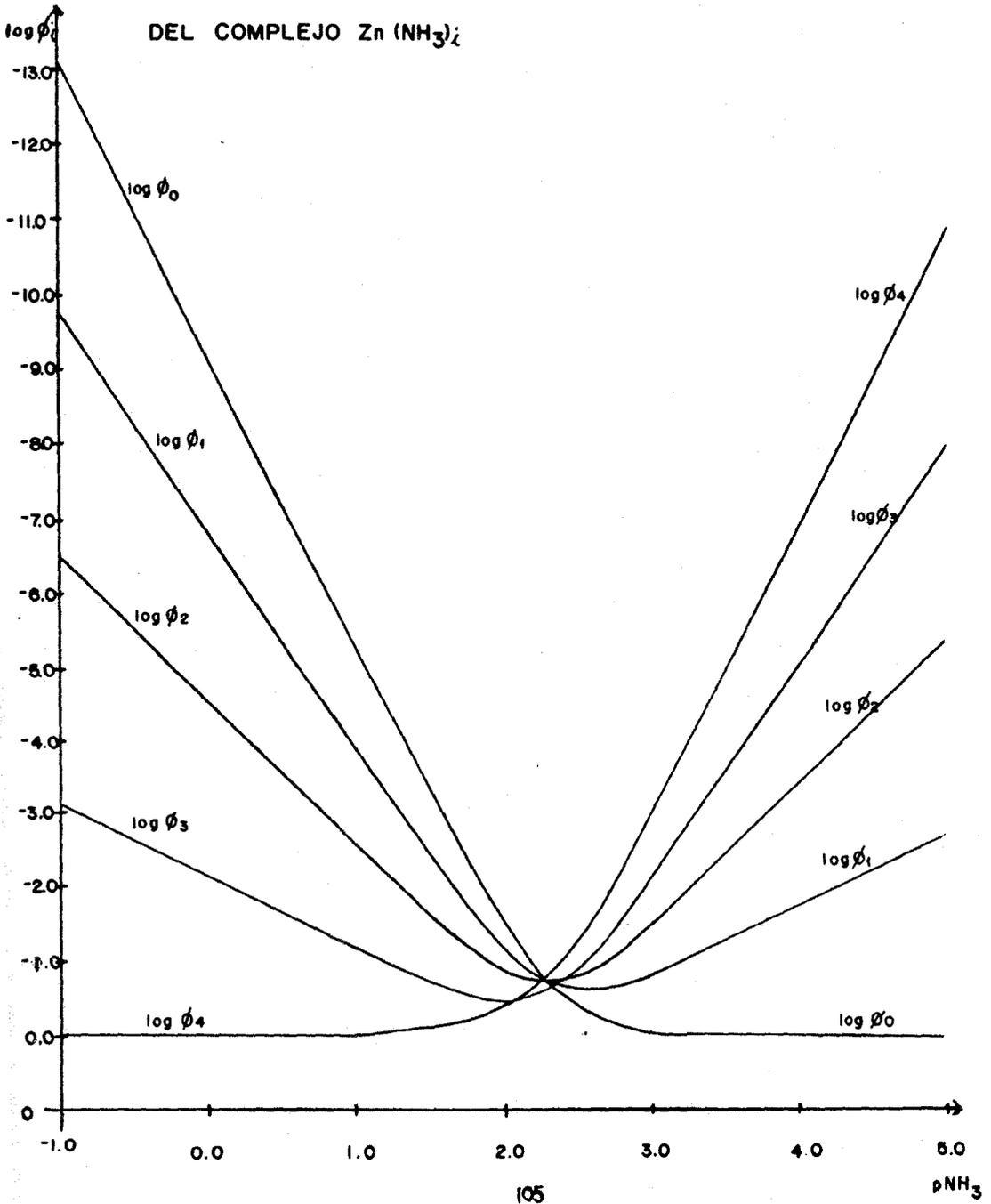
$\text{Co}(\text{NH}_3)_i$



DISTRIBUCION DE COMPLEJOS DE  $Ni(NH_3)_n$  ( $n=1,2,3,4,5$ )  
 EN  $f(pNH_3)$ .  $\log \phi_i$  VS  $pNH_3$  DONDE  $\phi_i$  ES LA FRACCION  
 DEL COMPLEJO  $Ni(NH_3)_i$



DISTRIBUCION DE COMPLEJOS DE  $Zn(NH_3)_n$  ( $n=1,2,3$  y  $4$ )  
 EN  $f(pNH_3)$ .  $\log \phi_i$  VS  $pNH_3$  DONDE  $\phi_i$  ES LA FRACCION  
 DEL COMPLEJO  $Zn(NH_3)_i$



DISTRIBUCION DE COMPLEJOS DE  $\text{Co}(\text{NH}_3)_n$  ( $n=1,2,3,4$ )  
 EN  $f(\text{pNH}_3)$ .  $\text{Log } \phi_i$  VS  $\text{pNH}_3$  DONDE  $\phi_i$  ES LA FRACCION  
 DEL COMPLEJO  $\text{Co}(\text{NH}_3)_n$  Y  $\text{Co}$  libre

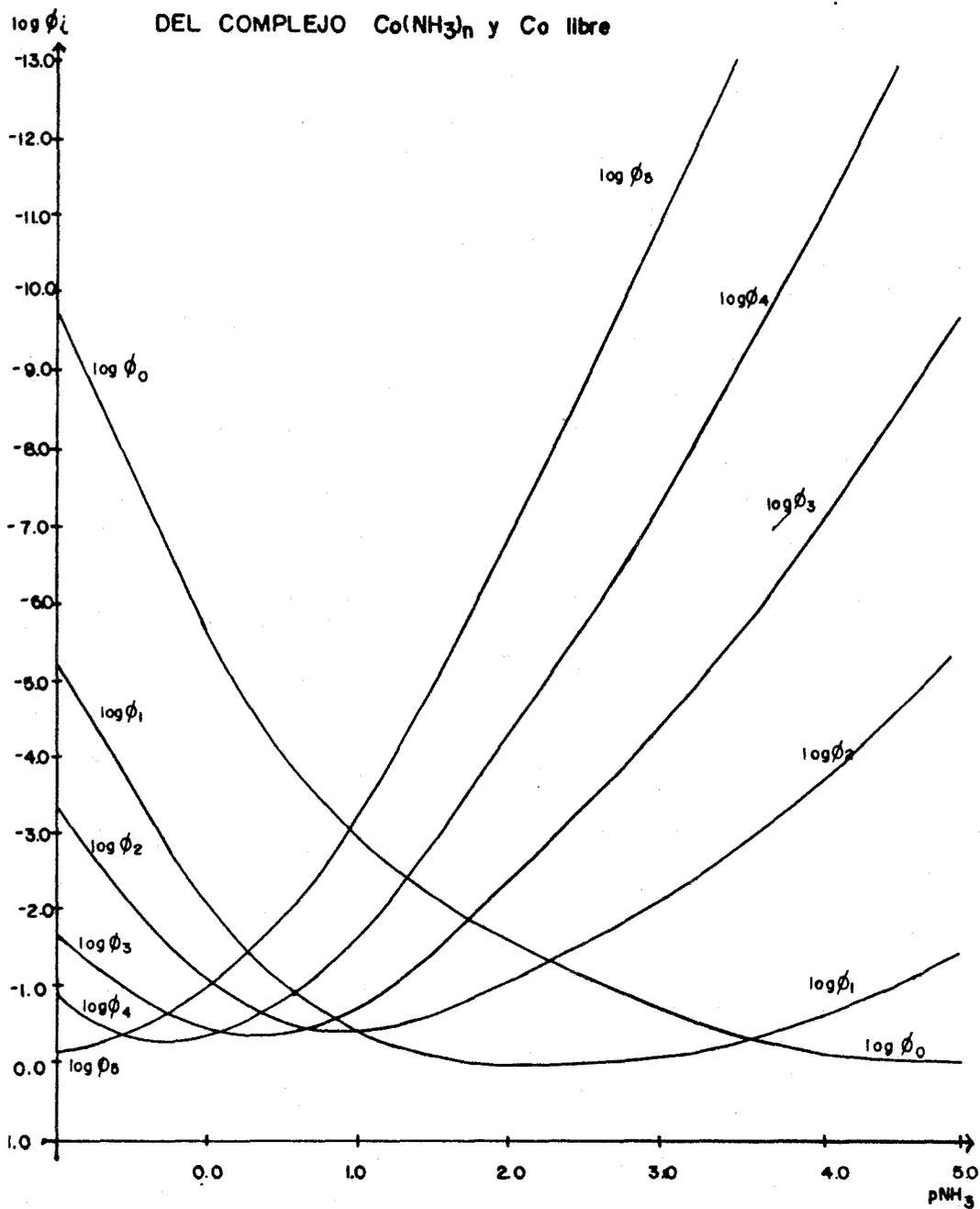
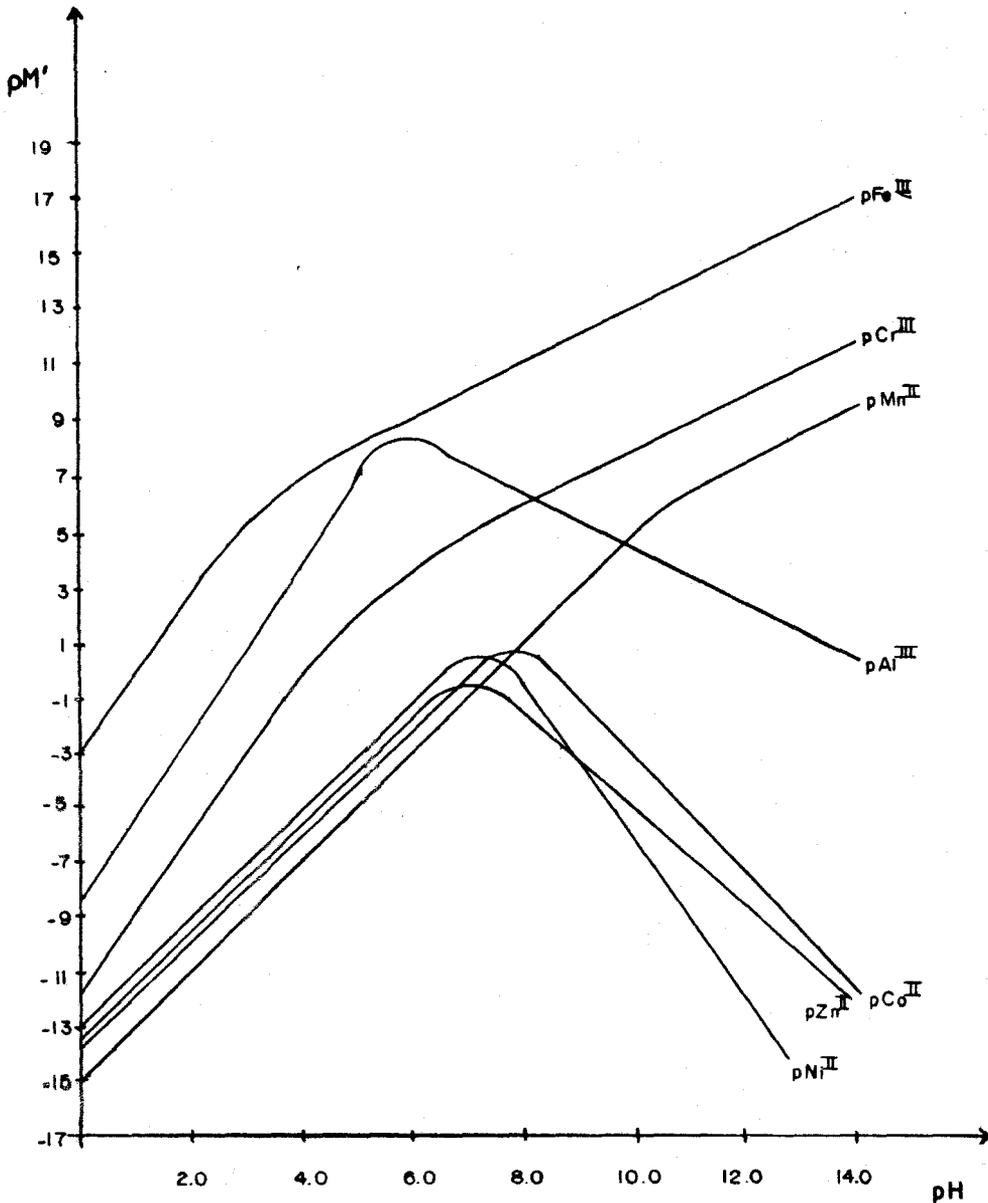


DIAGRAMA DE  $pM'$  TEÓRICO DE PRECIPITACION MOH)  
 VS pH EN MEDIO AMONIACO PARA  $Al(III)$ ,  $Fe(III)$ ,  $Cr(III)$ ,  
 $Mn(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Co(II)$ .



## C A P I T U L O 5

### ANALISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

#### 5.1. ANALISIS DE RESULTADOS.

##### 5.1.1. COMPORTAMIENTO DE LOS DIFERENTES METALES FRENTE AL TAMPON DE AMONIO-AMONIACO.

###### 5.1.1.1. CAMBIOS DE pH AL AGREGAR AMONIACO.

Las variaciones de pH al ir agregando amoniaco en la solución son mínimas hasta antes de adicionar 0.25 ml. Para 0.25 ml la concentración de amoniaco libre es de 0.2000 M, lo que ocasiona que el pH sea de 8.447, al agregar más amoniaco, la solución está prácticamente amortiguada ya que el pH máximo se obtiene cuando se ha adicionado 0.50 ml (pH= 9.225).

###### 5.1.1.2. COMPORTAMIENTO DE LOS DIFERENTES METALES (M(III)) FRENTE AL TAMPON $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ .

Como podemos ver en el Anexo 2 no hay constantes de complejación reportadas para Fe(III), Cr(III) y Al(III) con  $\text{NH}_3$ . El comportamiento del pH es fundamental para el fenómeno de precipitación. Al analizar los datos de las tablas 13 y 14, se observa que el valor de  $\alpha_{\text{M(OH)}}'$  no es lo suficientemente apreciable para hacer que el pKs' de los hidróxidos  $\text{M(OH)}_3$  disminuya sustancialmente, ocasionando la precipitación. Los primeros cationes que precipitan son Fe(III) y Al(III), para 0.20 ml de  $\text{NH}_3$

(pH= 4.570) permanecen en solución únicamente  $1.3E-7$  mmol y  $2.3E-5$  mmol de Fe(III) y Al(III) respectivamente. Al seguir agregando más amoníaco precipita Cr(III), pero no podemos agregar un exceso de  $NH_3$  porque el  $Al(OH)_3$  se redisuelve.

La máxima precipitación de este hidróxido se obtiene para 0.25 ml de  $NH_3$ , para esta cantidad permanecen en solución  $6.62E-6$  mmol de Al(III). Por lo tanto, para poder separar cuantitativamente el Fe(III), Cr(III) y Al(III) de la mezcla original, es necesario agregar hasta 0.25 ml de  $NH_3$  (pH= 8.447) y en estas condiciones se obtienen los siguientes resultados:

ESPECIE FORMADA	%PRECIPITADO
$Fe(OH)_3$	100
$Cr(OH)_3$	99.973
$Al(OH)_3$	99.934

#### 5.1.1.3. COMPORTAMIENTO DE LOS DIFERENTES METALES (M(II)) FRENTE AL TAMPON $NH_4^+/NH_3$ .

A diferencia de los cationes metálicos anteriores, para los cationes M(II) hay constantes de complejación reportadas con  $NH_3$ , estas constantes varían en cantidad y magnitud dependiendo del tipo de catión.

Una vez separados los hidróxidos ( $M(OH)_3$ ), se agrega  $NH_3$  hasta tener un pH= 9.225 (0.50 ml). En estas condiciones  $\alpha_M = \alpha_{M(OH)} + \alpha_{M(NH_3)} - 1$ . Como se observa en las tablas 14, 15 y

16, los valores de  $pK_s'$  no son lo suficientemente grandes para que a pH's bajos (0.067 a 4.570) precipiten los hidróxidos  $M(OH)_2$ , cuando el pH aumenta, la influencia del amoniaco también se incrementa, ya que los  $pK_s'$  condicionales son tan pequeños que no precipitan los hidróxidos  $M(OH)_2$ .

En solución permanecen Co(II), Ni(II), Mn(II) y Zn(II) formando complejos con amoniaco. Es necesario conocer qué complejos con amoniaco existen en las condiciones establecidas. Para ello utilizamos las gráficas obtenidas en el capítulo precedente ( $\phi_n$  vs  $pNH_3$  y  $\log \phi_n$  vs  $pNH_3$ ). Las condiciones son:  $pH = 9.225$ ,  $ml NH_3 = 0.50 ml$ ,  $(NH_3) = 1.125 M$ ,  $pNH_3 = -0.051$   $0.01 mmol M^{2+}$  en  $4.00 ml$  de solución ( $2.5E-3 M$  de  $M^{2+}$ ).

Los porcentajes y concentraciones de los diferentes complejos existentes en solución son:

Co(II):

0.5% de  $Co(NH_3)^{2+}$ , 6.5% de  $Co(NH_3)_2^{2+}$ , 13% de  $Co(NH_3)_5^{2+}$ , 35% de  $Co(NH_3)_9^{2+}$  y el 45% de  $Co(NH_3)_4^{2+}$ . En concentraciones esto corresponde a  $1.25E-5 M$  de  $Co(NH_3)^{2+}$ ,  $1.63E-4 M$  de  $Co(NH_3)_2^{2+}$ ,  $3.25E-4 M$  de  $Co(NH_3)_5^{2+}$  y  $8.75E-4 M$  de  $Co(NH_3)_4^{2+}$ .

Mn(II):

100% de  $Mn(NH_3)^{2+}$ , que corresponde a una concentración de  $2.5E-3 M$ .

Ni(II):

0.5% de  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_9^{2+}$ , 9% de  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ , 43.5% de  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+}$  y 47% de  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ . En concentraciones corresponde a  $1.25\text{E}-5$  M de  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_9^{2+}$ ,  $2.25\text{E}-4$  M de  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ,  $1.09\text{E}-3$  M de  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+}$  y  $1.18\text{E}-3$  M de  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ .

Zn(II):

0.5% de  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_9^{2+}$  y 99.5% de  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ . En concentración corresponde a  $1.25\text{E}-3$  M de  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_9^{2+}$  y de  $2.49\text{E}-3$  M de  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ .

5.1.2.PRECIPITACION DE LOS SULFUROS DE Co(II), Ni(II), Mn(II) Y Zn(II), EN TAMPON DE  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ .

De la tabla 16 observamos que en las condiciones establecidas, el 100% de los cationes han precipitado.

## 5.2. CONCLUSIONES.

A partir de los programas de computación se lograron simular las condiciones de operación de los diversos cationes que componen el grupo III de la marcha cualitativa de cationes. Con esta simulación podemos confirmar las propiedades de precipitación de los cationes de carga (3+) que pertenecen a este grupo.

Se observa la precipitación de Al(III), Fe(III) y Cr(III) en cantidad cuantitativa (más de 99.95% de los cationes en forma de precipitado), de fórmula  $M(OH)_3$ , en las condiciones siguientes: pH= 8.447, 0.25 ml de  $NH_3$  6 M y 3.75 ml de solución.

Estos programas también se utilizaron para el estudio de complejación de los cationes de carga (2+), variando simultáneamente tanto el pH como la concentración de amoníaco.

Se trazaron los diagramas de predominio de especies con el fin de conocer las concentraciones de los diversos complejos en las condiciones de operación que la marcha analítica propone. En estas condiciones de operación se comprobó que los cationes Mn(II), Ni(II), Zn(II) y Co(II) no precipitan como hidróxidos por el efecto de las reacciones laterales (fundamentalmente por la presencia del tampón de  $NH_4^+/NH_3$ ).

Sin embargo, se comprobó que en presencia de amoníaco los cuatro cationes precipitan cuantitativamente en forma de sulfuros de fórmula  $MS$ , al agregar  $(NH_4)_2S$ .

Como conclusión, los métodos aquí utilizados han permitido demostrar de manera analítica la utilidad de la marcha cualitativa clásica como herramienta educativa en el conocimiento de las propiedades de los reactivos de grupo. Estos mismos métodos son susceptibles de utilizarse para el análisis de otro tipo de marchas.

Finalmente, creemos conveniente la difusión de este tipo de métodos durante los primeros semestres de las diferentes carreras que se imparten en la Facultad de Química de la U.N.A.M., con el fin de que haya una mayor relación entre las diversas materias de esta área, además de que los alumnos puedan entender y explotar con más eficiencia sus experiencias prácticas.

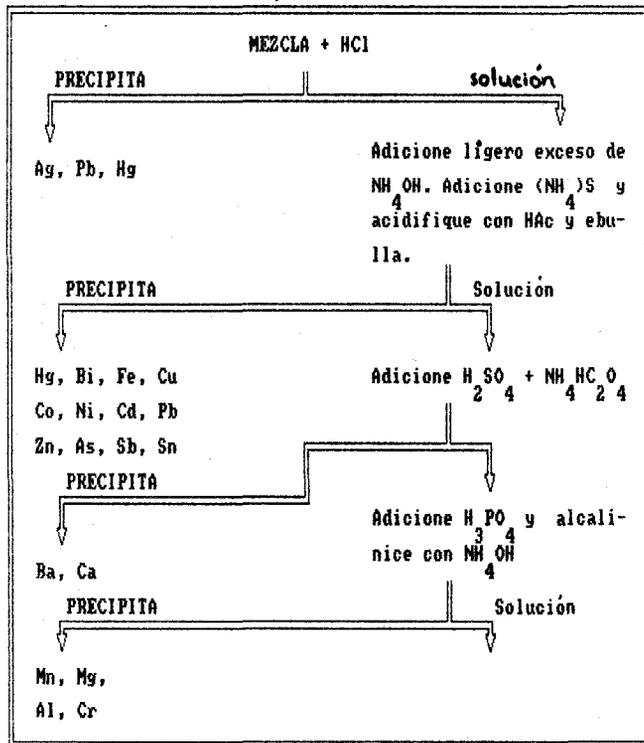
A N E X O 1

MARCHAS CUALITATIVAS DE CATIONES

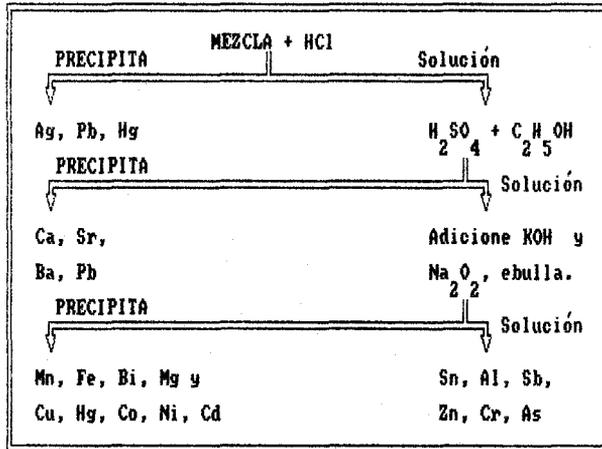
ESQUEMA 1  
ESQUEMA CLASICO DEL  
SULFURO DE HIDROGENO

AGENTE PRECIPITANTE	PRECIPITADO	OBSERVACIONES
HCl	Cloruros de Ag <sup>+</sup> , Pb <sup>++</sup> , Hg <sub>2</sub> <sup>++</sup>	
H <sub>2</sub> S	Sulfuros de Cu <sup>++</sup> , Cd <sup>++</sup> , Pb <sup>++</sup> , Hg <sup>++</sup> , Bi <sup>+3</sup> , Sn <sup>+4</sup> , Sn <sup>++</sup> , Sb <sup>+3</sup> , As <sup>+3</sup>	Sulfuros insolubles en ácido.
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S	Sulfuros de Mn <sup>++</sup> , Co <sup>++</sup> , Zn <sup>++</sup> , Ni <sup>++</sup> , Fe <sup>+++</sup> , Hidróxidos de Al <sup>+3</sup> , Cr <sup>+3</sup>	Sulfuros y sales básicas insolubles en medio básico.
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Carbonatos de Ca <sup>+2</sup> , Sr <sup>+2</sup> , Ba <sup>+2</sup> , Grupo soluble de Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Mg <sup>+2</sup>	

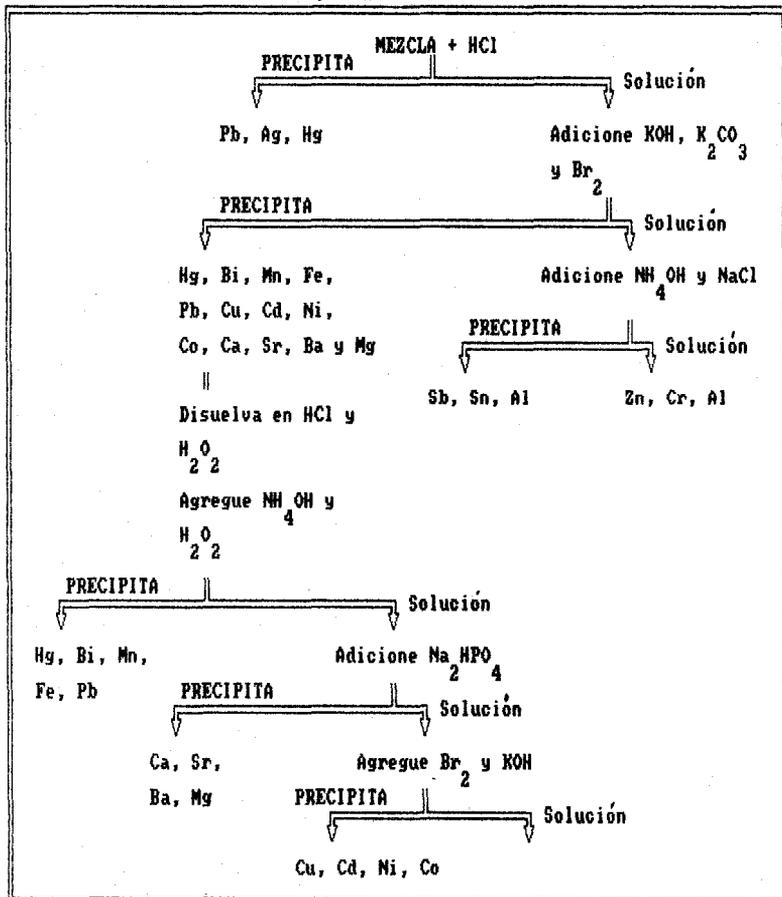
ESQUEMA 2  
ESQUEMA DE CORNOG



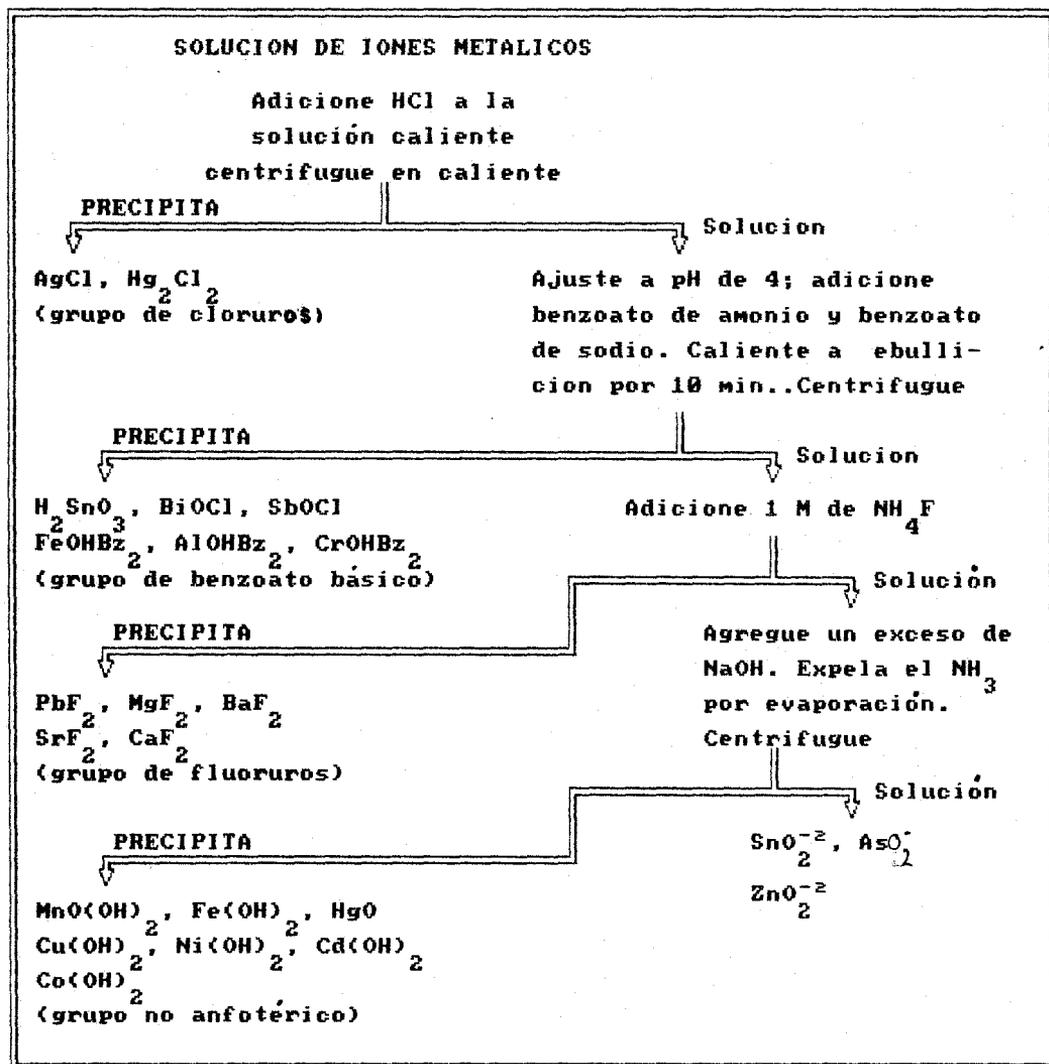
ESQUEMA 3  
ESQUEMA DE BROCKMAN



ESQUEMA 4  
ESQUEMA DE GERSTENZANG



ESQUEMA 5  
ESQUEMA DE KOLTHOFF



A N E X O 1

MARCHAS CUALITATIVAS DE CATIONES

CONSTANTES DE COMPLEJACION Y PRECIPITACION (6, 7 y 32).

LIGANTE: OXHIDRILLO.

CATION METALICO	log $\beta_1$	log $\beta_2$	log $\beta_3$	log $\beta_4$
Al(3+)				33.3
Co(2+)	5.1	10.2		
Cr(3+)	10.2	18.3		
Fe(3+)	11.0	21.7		
Mn(2+)	3.4			
Ni(2+)	4.6			
Zn(2+)	4.4		14.4	15.5

LIGANTE:  $\text{NH}_3$

CATION METALICO	log $\beta_1$	log $\beta_2$	log $\beta_3$	log $\beta_4$	log $\beta_5$	log $\beta_6$
Co(2+)	3.6	4.6	5.3	5.4	4.8	
Mn(2+)	1.3					
Ni(2+)	2.8	5.0	6.6	7.8	8.5	8.5
Zn(2+)	2.3	4.6	7.0	9.1		

LIGANTE: OXHIDRILLO.

CATION METALICO	pKs
Al(3+)	33.3
Co(2+)	14.2
Cr(3+)	30.0
Fe(3+)	38.6
Mn(2+)	12.9
Ni(2+)	14.5
Zn(2+)	15.0
ACIDO	pKa
$\text{NH}_4^+$	9.35
$\text{H}_2\text{S}$	7.0
HS	12.0

LIGANTE: SULFURO.

pKs

21.0

12.0

22.0

23.0

## B I B L I O G R A F I A

1.- BARD, J.E.

Equilibrio Químico.

Primera Edición (1970).

Harper & Row Pub. Inc..

España.

2.- LEVINE, I.

Fisicoquímica.

Primera Edición (1988).

Mc Graw Hill, S. A.

México.

3.- CASTELLAN, W.

Fisicoquímica.

Segunda Edición (1976).

Edit. Fondo Educativo Interamericano, S. A.

México.

4.- ATKINS, P.

Principios de Fisicoquímica.

Primera Edición (1982).

Fondo Educativo Interamericano, S. A.

México.

5.- PAULING, L.

The chemical Bond.

First Edition (1967).

Cornell University Press.

USA.

6.- INCZEDY, J.

Analytical Applications of Complex Equilibria.

First Edition (1976).

Ellis Horwood Limited, Pub.

Hungary.

7.- BUDEVSKY, O.

Foundations of Chemical Analysis.

First Edition (1979).

Ellis Horwood Limited, Pub.

Great Britain.

8.- RINGBOM, A.

Formación de Complejos en Química Analítica.

Primera Edición (1979).

Alhambra, S. A.

España.

9.- RINGBOM, A.. The Analyst and the inconstant constants. *J.*

*Chem. Educ.* 35, 282-288 (1958).

10.-KOLTHOFF, I. M.

Treatise on Analytical Chemistry.

Part 1. Theory and Practice.

Volume 1.

(1959).

The Interscience Encyclopaedia, Inc.

New York.

11.-ARANEO, A.

Química Analítica Cualitativa.

Primera Edición (1972).

Mc Graw Hill Latinoamericana, S. A.

Colombia.

12.-Vogel, A.

Química Analítica Cualitativa.

Quinta Edición (1974).

Kapelusz, S. A.

Buenos Aires.

13.-GILREATH, E. S.

Experimental Procedures in Elementary Qualitative Analysis.

Mc Graw Hill, Inc.

(1968).

USA.

14.-MOELLER, T. AND O'CONNOR, R.

Ions in Aqueous Systems. An Introduction to Chemical  
Equilibrium and Solution Chemistry.

Mc Graw Hill, Inc.

(1972).

USA.

15.-BRUMBLAY, R. U.

Análisis Cualitativo.

12va Reimpresión (1981).

CECSA.

México.

16.-HERNDON, T.C.. Modified Analysis of Qualitative Analysis  
Groups II and III. *J. Chem. Educ.* 22, 183-185, (1945).

17.-GUNNING, H. E.. Thioacetamide as a Sulfide Precipitant  
in Qualitative and Quantitative Analysis. *J. Chem. Educ.*  
32, 258-259, (1955).

18.-ARMSTRONG, A. R.. Precipitation of the Hydrogen Sulfide. Group  
of de Ion Using Thioacetamide. *J. Chem. Educ.* 37, 413-14,  
(1960).

19.-LEHRMAN, L. AND SCHNEIDER, P.. Thioacetamide as a Source of  
Hydrogen Sulfide in Qualitative Analysis. *J. Chem. Educ.* 32,  
474-75, (1955).

- 20.-HAHN, R. B., et al. Separation of Mn and Zn from Co and Ni by Fractional Dissolution of Their Sulfides. *J. Chem. Educ.*, 37, 412, (1960).
- 21.-BINDER, B.. Qualitative Analysis Simulation. *J. Chem. Educ.*, 56, 108, (1979).
- 22.-WEST, P. W. AND VICK, M. M.. Qualitative Analysis and Analytical Chemical Separations Without the Use of Sulfides. *J. Chem. Educ.*, 34, 393-400, (1957).
- 23.-KOLTHOFF, I. M., et al. The Benzoate Method, A New Procedure for the Separation of Iron, Aluminium and Chromium from the other Ions of the Third Group and the Alkaline Earth Ions. *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 812-815, (1934).
- 24.-TOMSICEK, W. J. AND CARNEY, J. J.. A Revised Procedure for the Qualitative Analysis of Group III Cations. *J. Chem. Educ.*, 17, 29-31, (1940).
- 25.-HAHN, R. B. AND SANDERS, C. H.. A Study of Various Methods for Group III Cations. *J. Chem. Educ.*, 37, 408-9, (1960).
- 26.-FEENSTRA, T. P.. A Note on the Calculation of Concentrations in the Case of Many Simultaneous Equilibria. *J. Chem. Educ.*, 56, 104-105, (1979).
- 27.-OPHADT, C. E.. A Novel Approach for Qualitative Analysis. *J. Chem. Educ.*, 51, 415-417, (1974).

- 28.-HAENDLER, B. L., et al. An Individualized Approach to Qualitative Analysis. *J. Chem. Educ.* 59, 333-334, (1982).
- 29.-SMITH, O. M., et al. Advantages of the Semimicro Techniques for General Chemistry. *J. Chem. Educ.* 26, 193-195, (1949).
- 30.-PACKER, J. E.. Research Topics from Qualitative Inorganic Analysis. *J. Chem. Educ.* 43, 197-198, (1966).
- 31.-GILREATH, E. S..What Topics Belong in a Modern Course in Qualitative Analysis. 34, 391-2, (1957).
- 32.-STRONG III, F. C.. The Qualitative Analysis Course Should Teach Analysis. *J. Chem. Educ.* 34, 400-2, (1957).
- 33.-IUPAC.  
Stability Constants of Metal-ion complexes.  
(1982).  
Oxford: Pergamond Press.
- 34.-DEPTO. DE QUIMICA INORGANICA Y NUCLEAR.  
Química General. Laboratorio y Taller.  
Noviembre de 1989.  
División de Química, Fac. Química (UNAM).