

DC ME  
\$ 500

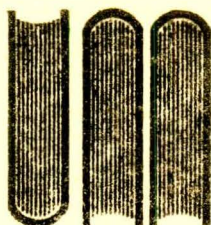
6 DEC. 1978

V.B.

*[Handwritten signature]*

UNIVERSIDAD DE MONTERREY

DIVISION DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS



UNIVERSIDAD  
DE MONTERREY

*clasifo*  
*070.54*  
*S 165d*  
*1978*

DETERMINACION DE LA CONSTANTE  
DE FORMACION DEL COMPLEJO  
NIQUEL (II) - GLICINA  
POR EL METODO DE RAZON MOLAR

801100

REPORTE DEL PROGRAMA DE EVALUACION FINAL  
QUE PRESENTA  
MIREYA SALINAS GONZALEZ

EN OPCION AL TITULO DE:  
LICENCIADO EN QUIMICA CON  
ESPECIALIDAD EN QUIMICA INDUSTRIAL

MONTERREY, N. L.

DICIEMBRE DE 1978

BIBLIOTECA  
UNIVERSIDAD DE MONTERREY

ESTE TRABAJO LO DEDICO EN ESPECIAL  
A MIS PADRES

Sr. Homero Salinas García  
Sra. Laura E. González de Salinas

En agradecimiento al apoyo y ayuda que me brindaron  
para poder realizarme como profesionista.

A mis hermanos con cariño

Ing. Homero Salinas González

y

Srita. Ileana Salinas González

A mis abuelitos

Sr. Ramón V. González Treviño

Sra. Esthela Uriegas de González

Sra. Francisca García Vda. de Salinas

A MI ESPOSO  
CON CARIÑO

Ing. Gregorio Lecea Villarreal

Que durante toda mi carrera me alentó  
y ayudó para seguir adelante.

A todos mis familiares.



A mi maestro  
Ing. Aureliano García Fernández  
Con respeto y admiración

A MI ASESOR  
Q.I.M. en C. Mario H. Gutiérrez Villarreal  
Con agradecimiento a la ayuda brindada  
para la realización de este trabajo.

A mis maestros, compañeros y amigos  
que en alguna manera contribuyeron  
con este trabajo.



El presente trabajo se llevó a cabo en los laboratorios de la División de Ciencias Naturales y Exactas de la Universidad de Monterrey bajo la asesoría de:

Q.I. M. en C. Mario H. Gutiérrez Villarreal.

# I N D I C E

	PAGINA
I. INTRODUCCION . . . . .	1
II. INFORMACION SOBRE EL SISTEMA DE ESTUDIO	
1) El Níquel . . . . .	2
2) La Glicina . . . . .	9
3) Complejo Níquel (II) - Glicina . . . . .	11
III. SECCION EXPERIMENTAL	
1) Reactivos . . . . .	17
2) Equipo . . . . .	17
IV. METODOLOGIA . . . . .	18
V. TECNICA EXPERIMENTAL . . . . .	22
VI. CALCULOS . . . . .	29
VII. ESTRUCTURA DEL COMPLEJO . . . . .	34
VIII. CONCLUSIONES . . . . .	35
IX. BIBLIOGRAFIA . . . . .	36

## I N T R O D U C C I O N

El sistema níquel (II) - glicina ha sido estudiado por diferentes investigadores (2,3) y han realizado mediciones potenciométricas, polarográficas y espectroscópicas tratando de determinar la naturaleza y las propiedades del complejo, inclusive han llegado a determinar las constantes de formación y disociación del mismo.

Nuestro estudio está encaminado a comprobar estos resultados mediante la determinación de la constante de formación y la relación molar del complejo, por el método espectrofotométrico de la razón molar.

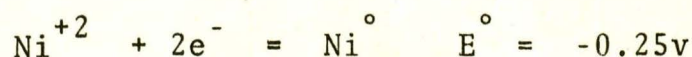


## II. INFORMACION SOBRE EL SISTEMA DE ESTUDIO

### 1) .- EL NIQUEL

Es un metal que como elemento posee un orbital "d" parcialmente lleno y como ión en cualquier de sus estados de oxidación también lo posee, por ésto es considerado un metal de transición del grupo VIII que pertenece al grupo de los metales ferrosos en el cuál se encuentran también el fierro y el cobalto, todos éstos han formado un mismo grupo ya que poseen características semejantes como el tamaño de su radio que es muy parecido, sus sales en estado de oxidación son sencillas y similares (1).

El níquel es de color blanco plata y tiene propiedades típicamente metálicas, su conductividad térmica y eléctrica es elevada, puede trefilarse, laminarse y pulirse. Es un metal muy resistente al ataque por aire o por agua por esto es usado en galvanoplastia como capa protectora, es ferromagnético pero no tanto como el fierro, también es un metal ligeramente electropositivo.



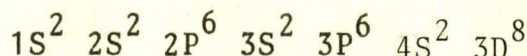
Se disuelve en ácidos minerales diluídos pero en ácido nítrico no lo hace ya que éste lo vuelve pasivo.

Los estados de oxidación más altos en el níquel son muy inestables, por lo que en la mayoría de los sistemas se encuentra níquel (II), en algunos óxidos y complejos se encuentra níquel (III) y níquel (IV), los complejos de níquel (0) y níquel (I) también son muy escasos.

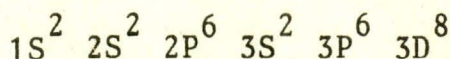
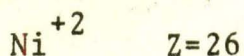
El níquel es un agente moderadamente reductor y por acción del hidrógeno se convierte en un ión dispositivo.

La mayor parte de los complejos del níquel, son del ión níquel (II).

La configuración electrónica para el níquel como elemento es :



Al formarse el ión níquel (II), los electrones de la capa 4S se pierden ya que éstos están en un nivel más bajo de energía que los 3D, quedando la configuración electrónica para el ión níquel (II) en la siguiente forma:



Características y propiedades del níquel divalente (  $\text{Ni}^{+2}$  ).

Este es el estado de oxidación más común para el níquel, y al haber formación de complejos, éstos pueden tener estructuras octaédricas, tetraédricas ó cuadradas planas.

Complejos octaédricos.

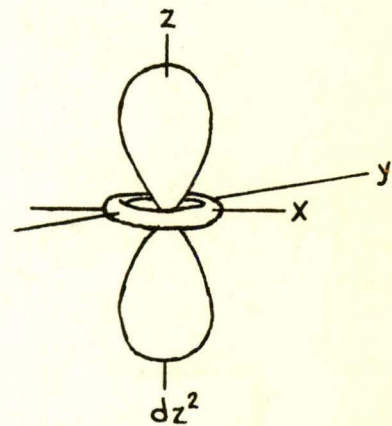
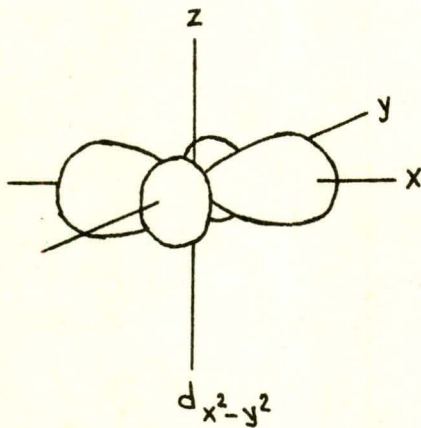
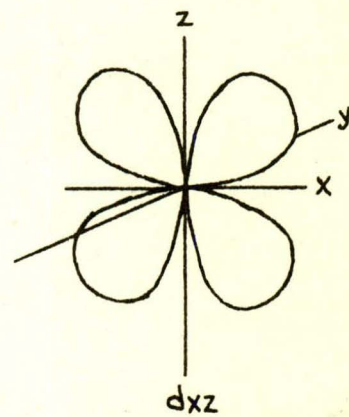
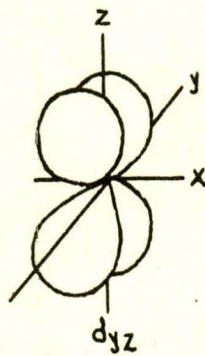
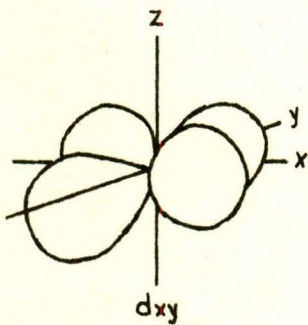
Para la formación de ésta estructura el níquel (II) trabaja con su máximo número de coordinación que es 6, esto puede verse en el caso de hexaacuoníquel  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$  que presenta un color verde claro.

Un complejo de este tipo consiste en que un ión metálico está rodeado por 6 iones negativos ó por 6 grupos dipolares con sus partes negativas dirigidas hacia el ión metálico, los ligandos ocupan los vértices de un octaedro imaginario.



Los ligandos en un complejo de este tipo se encuentran entre los lóbulos de los orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$ , mientras que los lóbulos de los orbitales  $d_{z^2}$  y  $d_{x^2-y^2}$  están dirigidos hacia los ligandos.

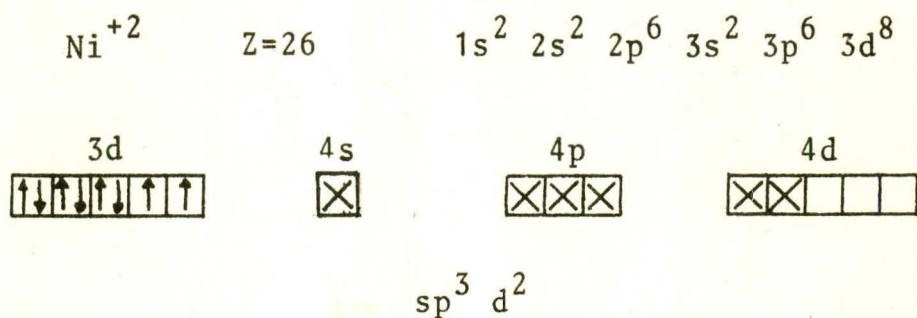
Los tipos de orbitales "d" son :





Los ligandos como el agua y el amoníaco forman con el níquel (II) complejos octaédricos de orbital externo, ésto - significa que el enlace es con los orbitales  $sp^3d^2$  en lugar de los orbitales  $d^2sp^3$ .

La configuración electrónica para el níquel (II) al formar un complejo octaédrico sería:

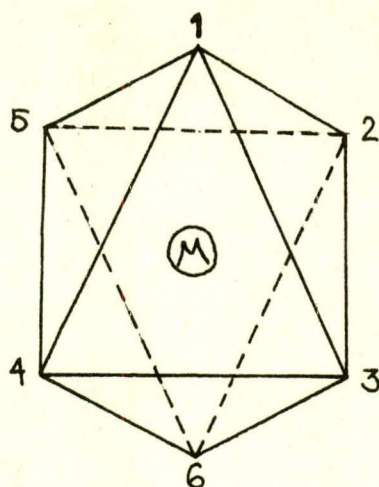


Los dos últimos electrones internos "d" quedan desapareados y no se utilizan para formar el enlace, sino que se usan orbitales "d" externos y por esto Pauling los clasificó como complejos iónicos.

Estos complejos desde el punto de vista magnéticos son muy simples ya que todos tienen dos electrones desapareados, y tienen la característica de que en sus espectros las bandas de absorción molar se encuentran ubicadas en la parte inferior del intervalo de 1-100, es decir que su magnitud está comprendida entre 1-10 de absorbancia molar.

La manera en que se encuentran los ligandos distribuidos alrededor del ión metálico en configuración octaédrica es la siguiente:

FIG. # 1

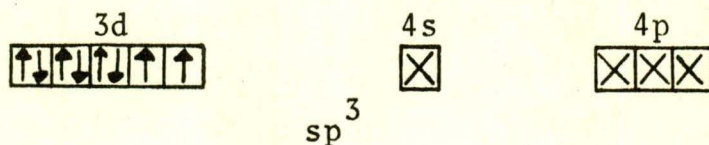
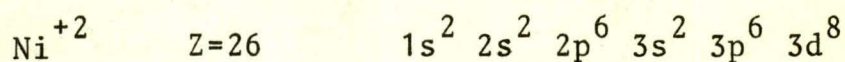


Complejos tetraédricos.

Aquí en éstos complejos el número de coordinación con el que trabaja el níquel (II) es 4.

Una configuración tetraédrica tiene una mínima repulsión ligando - ligando, cuando éstos están unidos a un ión metálico tetracoordinado.

La configuración electrónica para el níquel (II) al formar una configuración tetraédrica es:



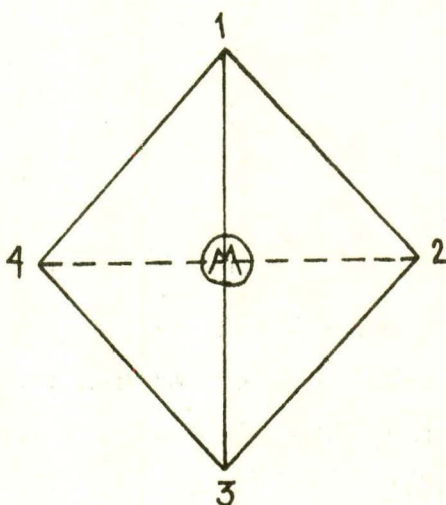
Una de las características de este tipo de complejos tetraédricos es que la mayoría son de un color azul intenso y ésto se debe a que tienen una banda de absorción en la parte roja del espectro visible, una segunda característica es que poseen bandas de absorción de intensidad muy elevada,



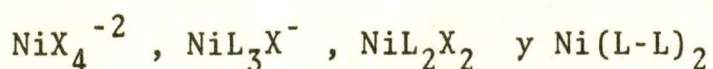
las absorbancias molares en el máximo de las bandas en el visible son de aproximadamente 200 ( de absorbancia molar ).

La forma en que estarían los ligandos alrededor del ión metálico en un tetraedro, se dá a continuación:

FIG. # 2



En éstos complejos hay varios tipos de estequiometría como:



X= halógeno

L-L= quelato mononegativo bidentado

L= ligante

Complejos planares.

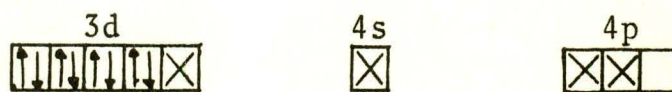
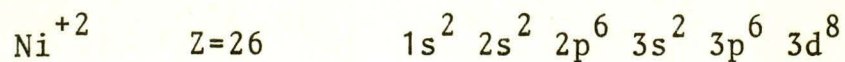
El número de coordinación con el que trabaja el níquel (II) es 4.

Estos complejos se caracterizan por un color rojo, amarillo o pardo, que es debido a una banda de absorción de -



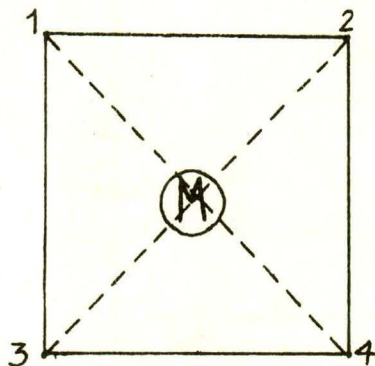
intensidad mediana en la zona de 450-600 nm.

La configuración electrónica del níquel (II) al formar una configuración planar sería:



Los ligandos quedarían alrededor del ión metálico en la siguiente forma:

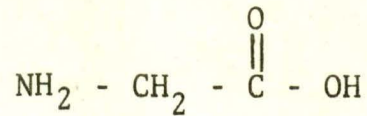
FIG.# 3



Todos los complejos que tienen una configuración plana verdadera son diamagnéticos ya que no tienen electrones despareados como sucede con las configuraciones anteriores que son paramagnéticas y por lo mismo son de spin bajo.

## 2) LA GLICINA

Es un aminoácido que tiene la fórmula:

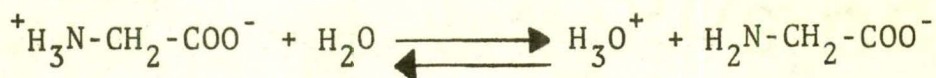


Cada aminoácido es un monómero de una proteína, es decir cada proteína contiene miles de aminoácidos; como puede observarse la glicina tiene un grupo alfa amino y un grupo carboxilo y esto le confiere propiedades características diferentes a las de una amina o un ácido carboxílico individuales.

Algunas propiedades que presenta la glicina son:

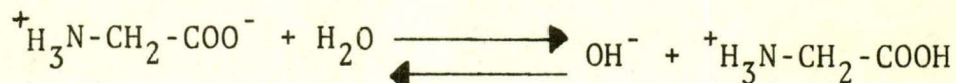
- Es un sólido cristalino no volátil y funde con descomposición a temperatura muy alta.
- Es muy soluble en agua ( ya que ésta es polar ) y es insoluble en solventes no polares como benceno, éter de petróleo ó éter.
- Su constante de acidez y basicidad es muy pequeña,  $K_a = 1.6 \times 10^{-10}$ ,  $K_b = 2.5 \times 10^{-12}$ .

La glicina como ión dipolar, demuestra que la constante de acidez se refiere a la acidez del ión amonio  $-\text{CH}_2-\text{NH}_3^+$ .



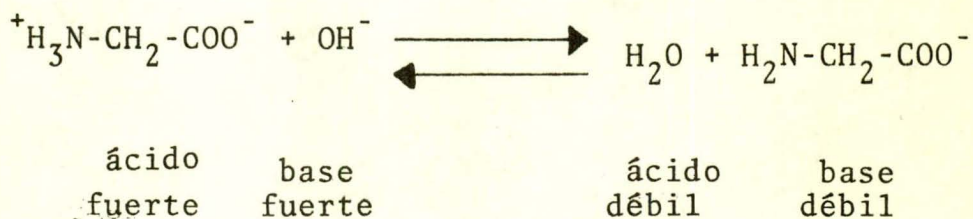
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-]}{[^+\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-]}$$

Y la constante de basicidad (Kb) se refiere al anión carboxilato (COO<sup>-</sup>).

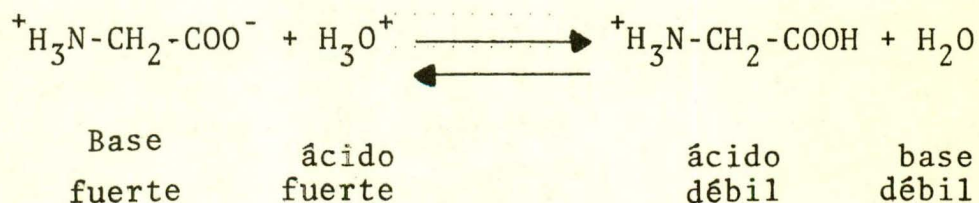


$$K_b = \frac{[{}^+\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[{}^+\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-]}$$

Si alcalinizamos a la glicina lo que sucede es lo siguiente:



Y si lo acidulamos sucede que:



Es decir que el grupo ácido de la glicina es el NH<sub>3</sub><sup>+</sup> y-

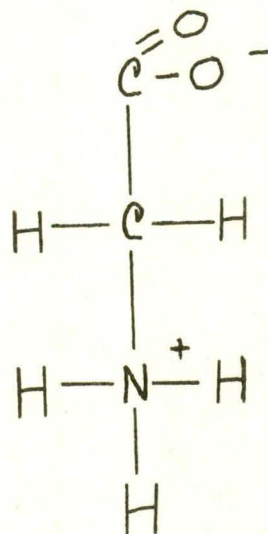


el grupo básico es el  $\text{COO}^-$ , siendo que el grupo ácido ( $\text{COOH}$ ) es también un grupo ácido.

Se observa que el grupo  $\text{NH}_3^+$  es más ácido, de la misma forma el grupo  $\text{NH}_2$  es un grupo básico, pero el carboxilo --- ( $\text{COO}^-$ ) lo es más.

Un ácido monoamino carboxílico como lo es la glicina  $^+\text{NH}_3\text{-CH}_2\text{-COO}^-$  es ligeramente más ácido que básico, esto se demuestra con su constante de acidez y basicidad ( $K_a=1.6 \times 10^{-10}$ ,  $K_b=2.5 \times 10^{-12}$ ). Si disolvemos cristales de glicina en agua, la solución contendrá más de anión I ( $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-COO}^-$ ) que del catión II ( $^+\text{NH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$ ), ésta ionización en exceso ( $\text{I} \rightleftharpoons \text{II} + \text{H}^+$ ) debe frenarse por adición de ácido para alcanzar el potencial de ionización (P.I.) que se encuentra a un pH de 6.1.

La glicina excepción de todos los aminoácidos no tiene centro quiral, es decir la glicina no es ópticamente activa.



La glicina es usada como activador fotográfico, en la prevención de la corrosión, como estabilizador, etc.

### 3) COMPLEJO NIQUEL (II) - GLICINA

Existen varios tipos de complejos de níquel (II) con glicina, cuando se utiliza como ligando un péptido de glicina



los complejos que han sido estudiados son la diglicina, triglicina y tetraglicina en solución acuosa, éstos se han realizado por titulaciones potenciométricas, espectros visibles e infrarrojos, con el fin de conocer más a fondo sus propiedades.

Las posiciones de coordinación para los péptidos de glicina con el ión níquel (II) son los átomos de nitrógeno, del grupo amino de péptido y el átomo de oxígeno del grupo carboxílico, lo mismo sucede en el caso del monómero.

La formación del complejo de níquel (II) promueve la disociación de un protón de cada enlace peptídico, una evidencia de ésta reacción es dada por el cambio de frecuencia de la absorción infrarroja del grupo carbonilo del péptido de 1670 --- (ligando libre) a  $1610\text{ cm}^{-1}$  (ligando coordinado).

El desplazamiento del protón peptídico por el ión níquel (II) ocurre en un solo paso de disociación, con conversión simultánea del complejo de níquel (II) octaédrico paramagnético al quelato planar diamagnético.

Las condiciones necesarias para que el níquel (II) se coordine con los péptidos y con el monómero de glicina son a pH relativamente altos y éste dependerá de la cantidad de ligando presente.

En los complejos de níquel (II) con glicina se ha visto que si el complejo es paramagnético los enlaces son iónicos y el complejo tiene una configuración tetraédrica u octaédrica, dependiendo del número de coordinación, 4 ó 6 respectivamente.

El espectro visible de los complejos de níquel (II) de aminoácidos en general, muestran que tienen una estructura octaédrica en solución acuosa. Y que tiene además cuatro bandas en las regiones de 9700 a 28000  $\text{cm}^{-1}$ , la primer banda en la región de 8000 a 11000, la segunda en la región de 12000- a 13000, la tercera en la región de 15000 a 19000 y la cuar--

ta en la región de 25000 a 29000  $\text{cm}^{-1}$ , la intensidad de la región de 12000 a 13000  $\text{cm}^{-1}$  es muy débil en dichos complejos de níquel (II).

Otras características para decir que la geometría octaédrica es la que corresponde a los complejos de níquel (II), es el pequeño coeficiente de extinción molar (del orden de -- 1 a 30) y la razón de frecuencias  $\nu_2/\nu_1$  es 1:6 como se muestra en la tabla #1.

TABLA # 1

Ni ( $^+\text{NH}_3\text{-CH}_2\text{-COO}^-$ ) <sub>2</sub> . 2 H <sub>2</sub> O :						
$\nu_1$	$e_1$	$\nu_2$	$e_2$	$\nu_3$	$e_3$	$\nu_2/\nu_1$
9720	7.16	16050	5.6	27100	9.4	1.65
e = coeficiente de extinción molar						

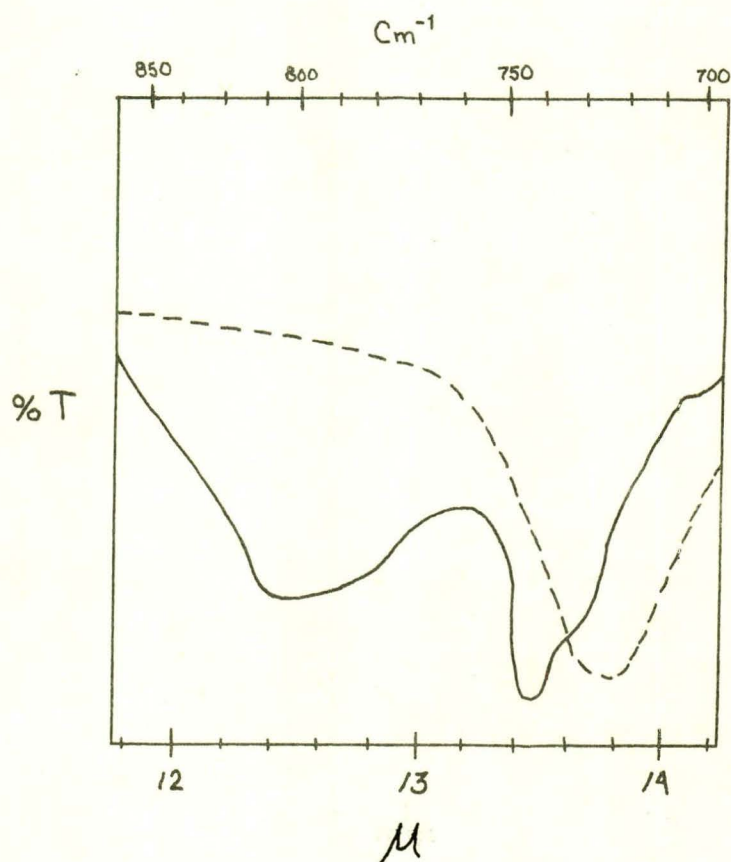
Cuando el complejo de níquel (II) con glicina tiene moléculas de agua coordinadas, se vé un cambio en el espectro infrarrojo al aparecer una fuerte banda a 795  $\text{cm}^{-1}$ , (Fig.-- #2) y ésto es debido indudablemente a la absorción característica de las moléculas de agua coordinadas al complejo.

Por medio de análisis por rayos X (2) se muestra que en el complejo de Ni (glicina)<sub>2</sub> . 2 H<sub>2</sub>O, las dos moléculas de agua están coordinadas al átomo de Ni (II).



Las bandas características de agua de coordinación se observan sólo cuando éstas moléculas están enlazadas al metal por enlace covalente, también se ha observado lo anterior en la temperatura de deshidratación del complejo debido al efecto de coordinación y al enlace de hidrógeno que existe entre el ión metálico y el agua.

FIG. # 4





Bandas características del agua de coordinación en el acuo-complejo de  $\text{Ni}^{+2}$ .

$\text{Ni (glicina)}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$			
$\nu(\text{H}_2\text{O})$ ( $\text{cm.}^{-1}$ )	$\text{M-OH}_2$ ( $\text{A}^\circ$ )	$\text{OH-O}$ ( $\text{A}^\circ$ )	T. de deshidratación. ( $^\circ\text{C}$ )
795	2.12	2.72	135 - 140

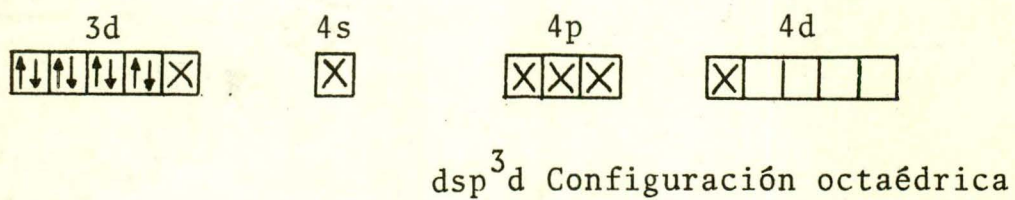
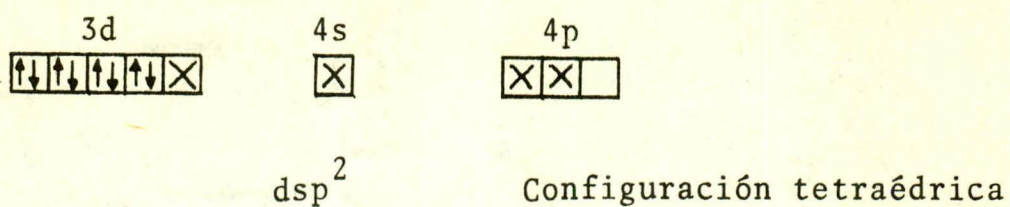
De los enlaces formados por el complejo de coordinación del níquel (II) sólo el enlace metal - nitrógeno parece ser covalente.

Los datos magnéticos indican que el electrón desapareado en éste complejo es un orbital "d" interno.

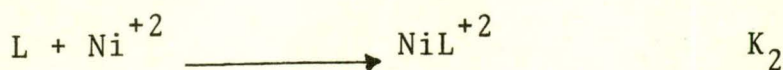
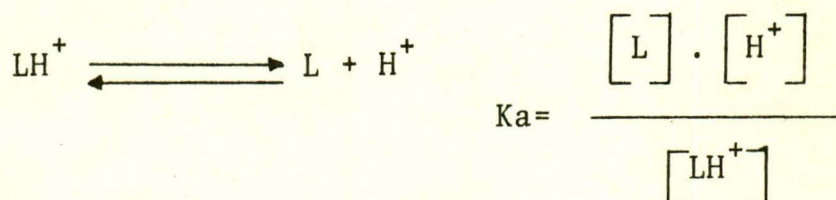
El color azul del complejo  $\text{Ni (glicina)}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  indica que es paramagnético y que los orbitales "d" internos no son usados en la formación del enlace.

Los complejos del tipo  $\text{M (glicina)}_2$  deshidratados, son planares más bien que tetraédricos, cuando los orbitales "d" internos no son usados para la formación del enlace.

En los complejos de níquel (II) diamagnéticos una configuración electrónica posible es una hibridación  $\text{dsp}^2$  y  $\text{dsp}^3$ , si el enlace metal - oxígeno tiene carácter covalente parcial. La configuración electrónica para éstas dos hibridaciones es la siguiente:



Como la mayoría de los ligandos son monoprotonados se representan como  $LH^+$ . La reacción con níquel (II) de la glicina para formar el quelato se representa como:



## III. SECCION EXPERIMENTAL

## 1) REACTIVOS

Los reactivos utilizados para la formación del complejo de níquel (II) con glicina fueron los siguientes:

Sulfato Niqueloso Hexahidratado

$\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  P.M. = 262.87 gr.

Cat: 6374

Lote # 006077

Productos Químicos Monterrey, S.A.

Glicina

$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$  P.M. = 75.07 gr.

Cat: G-46

Lote # 745193

Fisher Scientific Company

Hidróxido de Sodio

$\text{NaOH}$  P.M. = 40 gr.

Productos Químicos Monterrey, S.A.

## 2) EQUIPO

El equipo empleado para realizar nuestro trabajo fué:

Espectrofotómetro Coleman Junior (II), modelo 6/20.

Potenciómetro Zeromatic S5 - 3 Beckman.

Utilizando electrodos de Calomel ( $\text{HgCl}_2$ ) y Vidrio.



## IV. METODOLOGIA

El método que se utilizó para obtener la constante de formación del complejo estudiado es el método de razón molar, ya que fué el que mejor se ajustó a nuestro complejo, debido a que la gráfica obtenida consta de dos líneas rectas lo que indica que la constante de formación ( $K_f$ ) es razonablemente favorable.

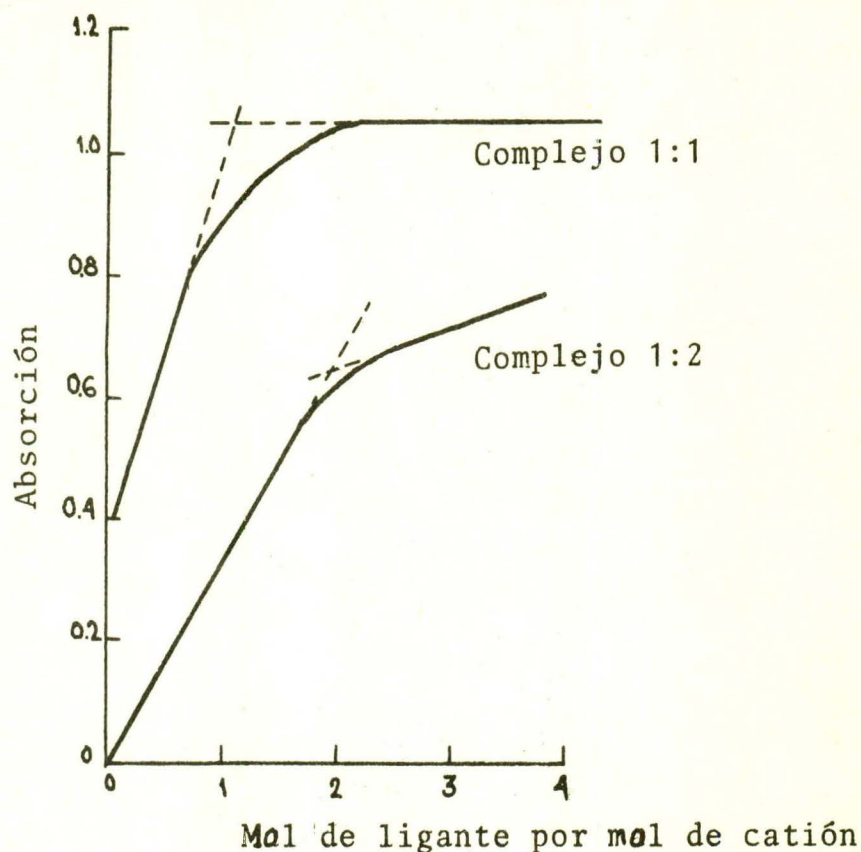
Este método consiste en preparar una serie de soluciones de metal y de ligando en donde una de las soluciones se mantiene constante (por lo general la del metal) y la otra solución se hace variar, para así obtener diferentes razones molares.

Ya preparadas las diferentes soluciones con diferente razón molar, se hacen mediciones de absorbancia de cada una de ellas; y enseguida se hace una representación gráfica de absorbancia contra la razón molar de los reactivos usados para la formación del complejo.

Una vez que se tiene la representación gráfica de  $A$  (absorbancia) contra razón molar de metal y ligando, se hace la extrapolación de las curvas y con el punto de cruce obtenido, se traza una línea perpendicular a la abscisa para así obtener la razón molar de metal y ligando adecuada para la formación del complejo.

El tipo de gráfica que puede obtenerse es de dos tipos: 1) Cuando la formación de complejo total es indicada por una recta con pendiente cero; 2) Cuando ésta recta tiene una pendiente positiva debido a que el ligante absorbe en la longitud de onda escogida (Fig. # 5).

FIG. # 5



Como puede apreciarse en la figura # 5, el metal no acomplexado que corresponde a la curva 1:1 absorbe en la longitud de onda utilizada, ya que el punto inicial presenta absorbancia mayor que cero.

Cuando ya se tiene la representación gráfica experimental es posible obtener la constante de formación ( $K_f$ ) del complejo, pues se conoce la concentración formal del catión  $F_m$ , la concentración formal del ligante  $F_l$  y la absorbancia medida, de tal manera que al relacionarlas con la concentración en equilibrio de cada especie presente, - pueden ser obtenidas las siguientes ecuaciones:



$$F_m = [M] + [ML] \quad (1)$$

$$F_l = [L] + [ML] \quad (2)$$

$$A = E_m [M] + E_{ml} [ML] + E_l [L] \quad (3)$$

Si el ligante del complejo no absorbe en la longitud de onda escogida, la pendiente es cero, lo que indica que  $E_l = 0$  y por lo mismo  $E_l [L] = 0$ , por lo que éste valor es eliminado de la ecuación (3).

Para obtener las absorbancias molares correspondientes al metal, ligando y complejo se hace uso de las siguientes ecuaciones:

$$A = E_m [M] \quad \therefore \quad E_m = \frac{A}{[M]}$$

$$\text{y como } [M] = F_m \quad \rightleftharpoons \quad E_m = \frac{A}{F_m} \quad (4)$$

$$A = E_l [L] \quad \therefore \quad E_l = \frac{A}{[L]} \quad (5)$$

$$A = E_{ml} [ML] \quad \therefore \quad E_{ml} = \frac{A}{[ML]}$$

$$\text{y como } [ML] = [M] \quad \rightleftharpoons \quad E_{ml} = \frac{A}{F_m} \quad (6)$$

La absorbancia que se utiliza al obtener la absorptividad molar del metal, es sólo la del metal a la longitud de onda escogida para el complejo, al igual que la em-



pleada al obtener la absorptividad molar del ligante que corresponde a la del ligante solo a esa misma longitud de onda.

En el caso del complejo la absorbancia que se utiliza para obtener la absorptividad molar es la que permanece constante a concentraciones altas de ligante a metal.

Una vez que son conocidas las absorptividades molares del metal, complejo y ligante (si ésta es necesaria) tenemos las ecuaciones (1,2 y 3) independientes con tres incógnitas que son  $[M]$ ,  $[L]$  y  $[ML]$ , que al usar absorbancias y concentraciones formales de la región donde la reacción es más incompleta, obtendremos concentraciones en equilibrio de las cuales es posible determinar la constante de formación, dada por :

$$K_f = \frac{[ML]}{[M] [L]} \quad (7)$$

## V. TECNICA EXPERIMENTAL

Para ver en que medio había formación del complejo níquel (II) - glicina, se hicieron pruebas en medio ácido, neutro y básico y sólo se observó una solución azul clara en medio neutro y azul más intenso en medio básico.

El pH que se utilizó para el estudio de éste complejo fué de 8.4 según Stosick (7), y la longitud de onda utilizada para obtener la gráfica de razón molar fué de 605 nm. ya que, ésta corresponde a la máxima longitud de onda para el mismo.

La concentración a la cual se mantuvo constante el níquel (II) fué de 0.05 M de acuerdo con Stosick (7) para preparar las diferentes razones molares con la glicina.

La preparación de las soluciones a diferente razón molar fué la siguiente: se mezclaron volúmenes iguales de metal y ligando, variando sólo la concentración de ligando y los pH obtenidos inicialmente fueron de 4.2 a 4.4, ajustando éstos a un pH de 8.4.

La preparación de soluciones para el método de razón molar y sus mediciones de absorbancia y transmitancia (T) son dadas a continuación:

## a) RAZON MOLAR 1:1

20 ml. de $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	0.05 M
+	
20 ml. de $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$	0.05 M

% T = 90

A = 0.046

## b) RAZON MOLAR 1:2

20 ml. de $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	0.05 M
--	--------

+

20 ml. de $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$	0.10 M
---	--------

% T = 85                      A = 0.071

## c) RAZON MOLAR 1:3

20 ml. de $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	0.05 M
--	--------

+

20 ml. de $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$	0.15 M
---	--------

% T = 82                      A = 0.086

## d) RAZON MOLAR 1:4

20 ml. de $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	0.05 M
--	--------

+

20 ml. de $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$	0.20 M
---	--------

% T = 81                      A = 0.092

## e) RAZON MOLAR 1:5

20 ml. de $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	0.05 M
--	--------

+

20 ml. de $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$	0.25 M
---	--------

% T = 80                      A = 0.097



## f) RAZON MOLAR 1:6

20 ml. de  $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  0.05 M

+

20 ml. de  $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$  0.30 M

% T = 79

A = 0.102

## g) RAZON MOLAR 1:7

20 ml. de  $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  0.05 M

+

20 ml. de  $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$  0.35 M

% T = 79

A = 0.102

## h) RAZON MOLAR 1:8

20 ml. de  $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  0.05 M

+

20 ml. de  $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$  0.40 M

% T = 79

A = 0.102

## i) RAZON MOLAR 1:9

20 ml. de  $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  0.05 M

+

20 ml. de  $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$  0.45 M

% T = 79

A = 0.102

j) RAZON MOLAR 1:10

20 ml. de  $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  0.05 M

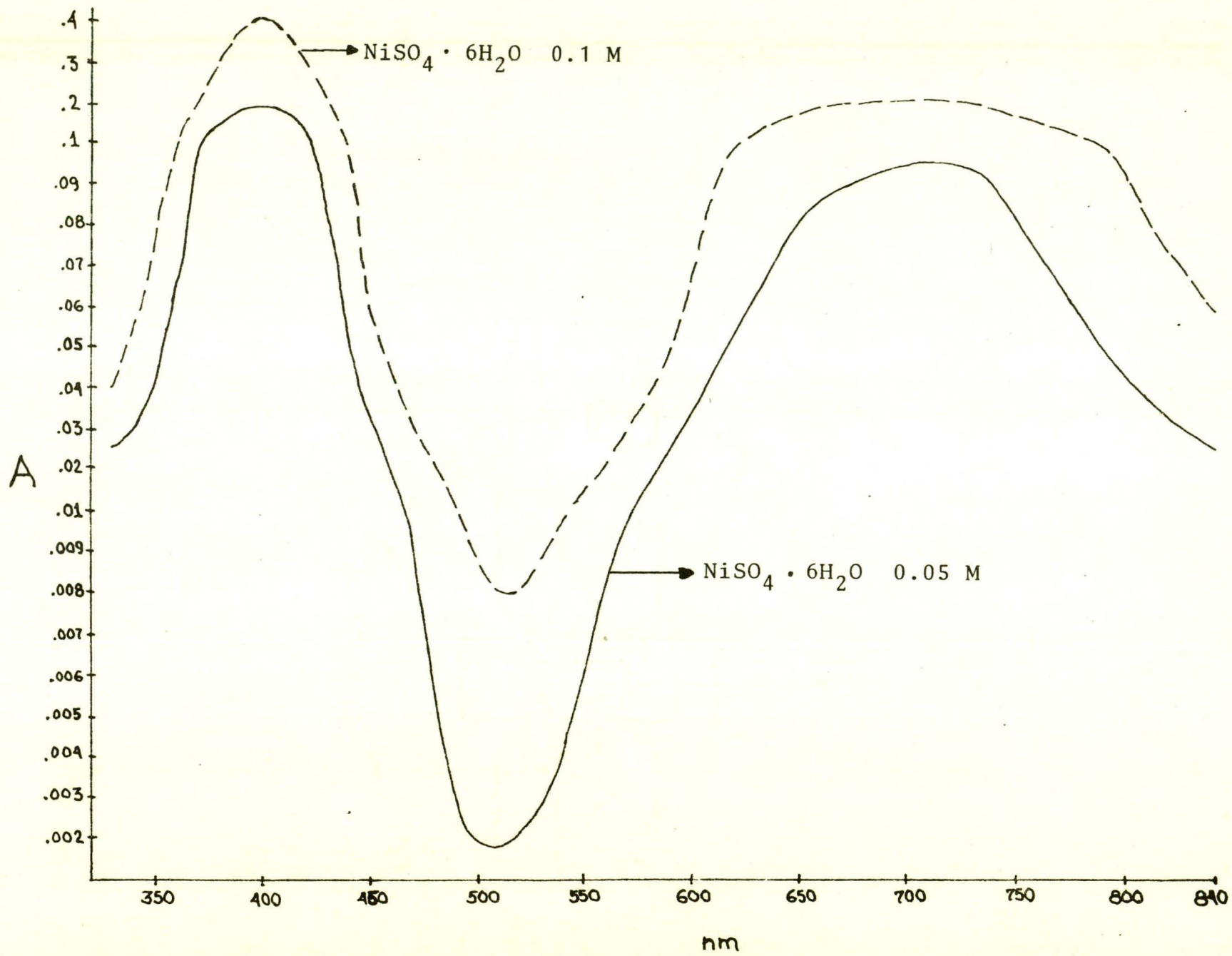
+

20 ml. de  $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$  0.50 M

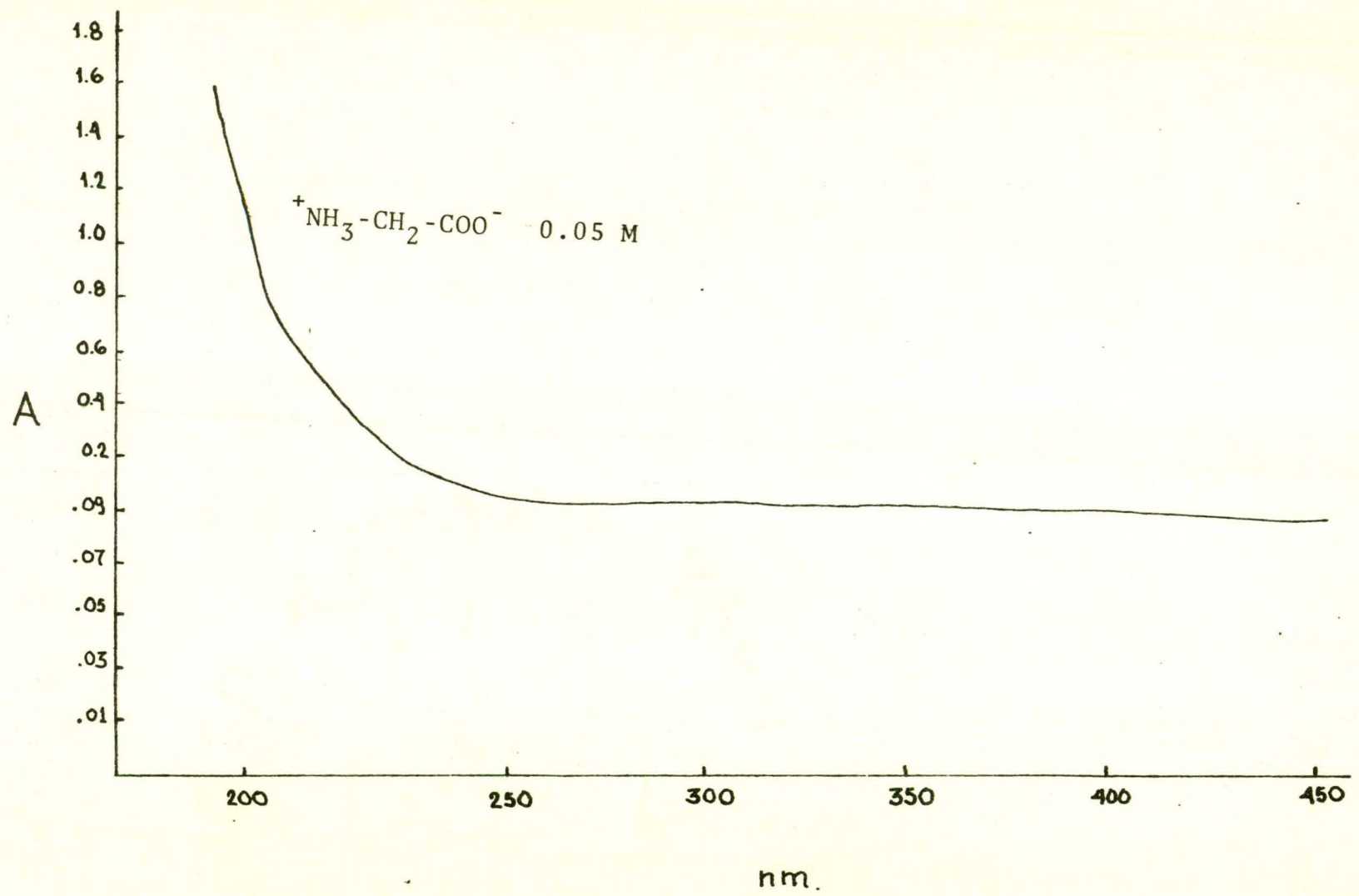
% T = 79

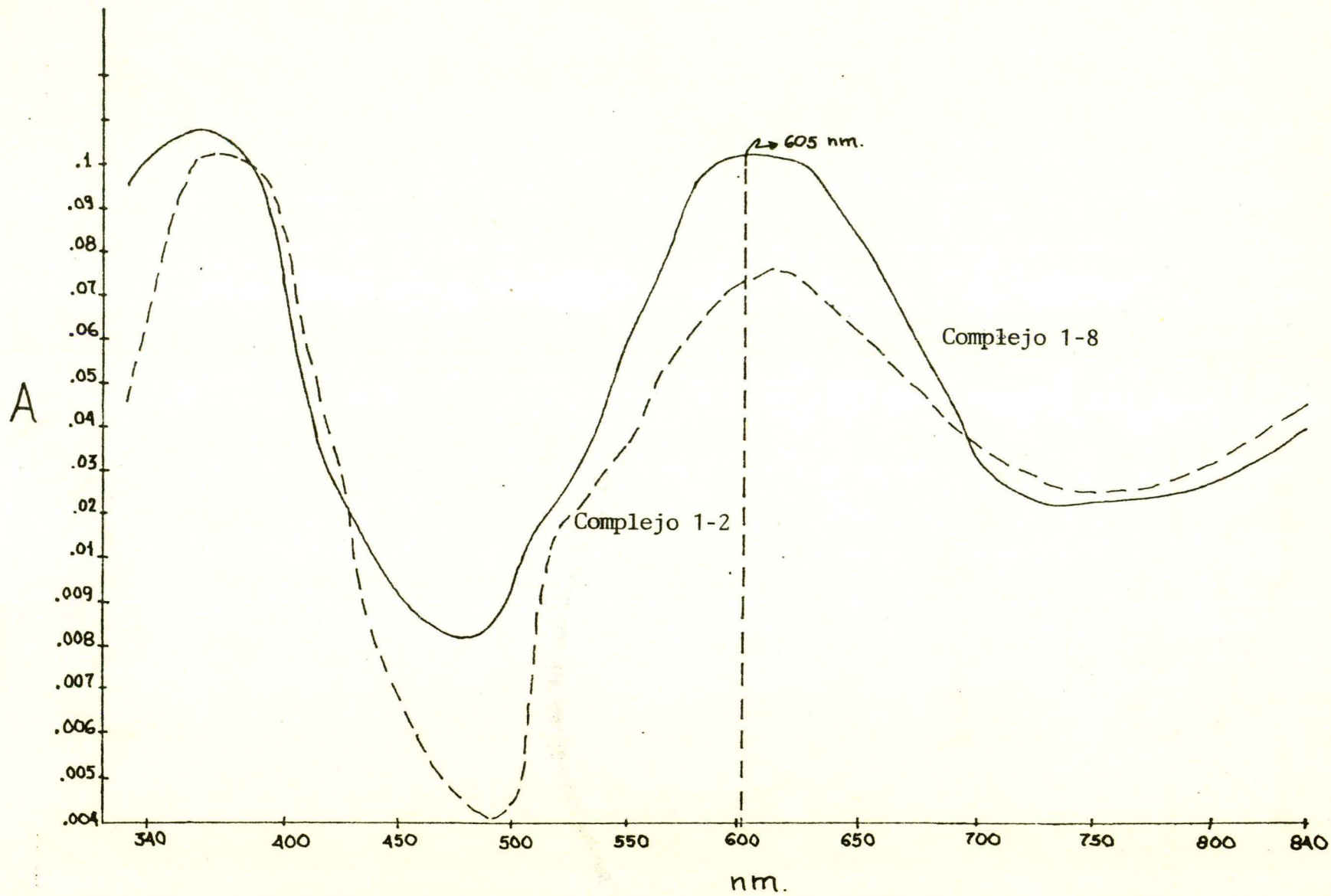
A = 0.102

Los espectros de absorción obtenidos para el metal  $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , el ligando  $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$  y el complejo de níquel (II) - glicina son dados a continuación.





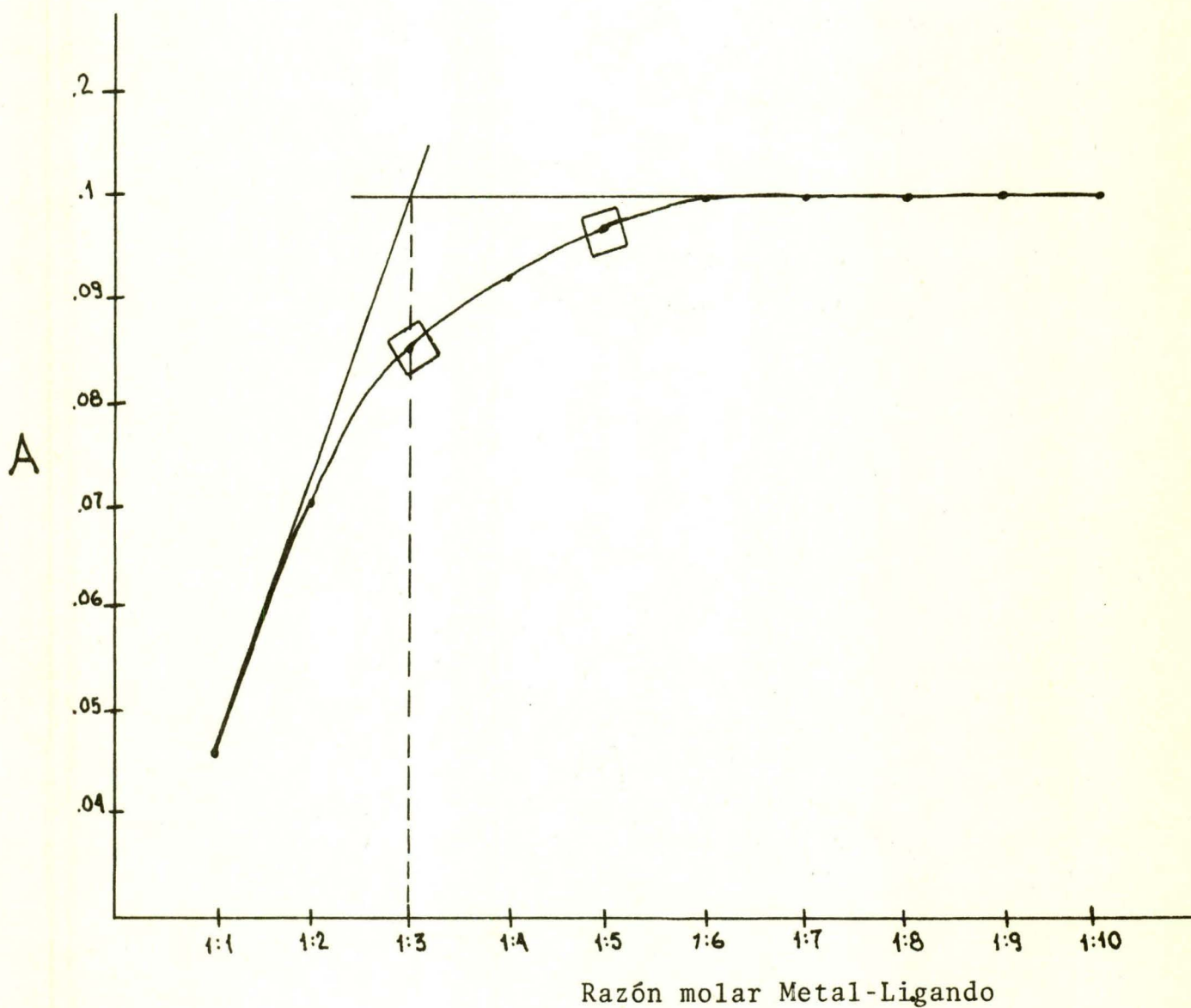




## VI. CALCULOS

La gráfica obtenida por el método de razón molar del complejo níquel (II) - glicina es dada a continuación.

GRAFICA #1





Según los datos obtenidos de la gráfica # 1, la combinación adecuada para la formación óptima para el complejo -- níquel (II) - glicina es en una razón molar de metal a ligando de 1:3, que corresponde a una concentración de 0.05 M de metal y 0.15 M de ligando.

Para obtener la constante de formación del complejo se escogieron dos puntos de la gráfica donde la reacción fué -- más incompleta, los cuales corresponden a las razones molares 1:3 y 1:5 (de acuerdo a la metodología).

La absorbancia utilizada en la ecuación (6) que corresponde al complejo es 0.102 ya que permanece constante, debido a que la formación del complejo ha terminado.

Y la absorbancia usada en la ecuación (4) es 0.038, puesto que corresponde a la absorbancia del metal a 605 nm.

<u>RAZON MOLAR</u>	<u>ABSORBANCIA (A)</u>	<u>F1</u>
1:1	0.046	0.05
1:2	0.071	0.10
1:3	0.086	0.15
1:4	0.092	0.20
1:5	0.097	0.25
1:6	0.102	0.30
1:7	0.102	0.35
1:8	0.102	0.40
1:9	0.102	0.45
1:10	0.102	0.50

$$E_m = \frac{A}{F_m} \quad (4) \quad E_m = \frac{0.038}{0.05} \quad E_m = 0.76$$

$$E_{m1} = \frac{A}{F_m} \quad (6) \quad E_{m1} = \frac{0.102}{0.05} \quad E_{m1} = 2.04$$

NOTA: La concentración del metal (Fm) se mantiene constante a 0.05 M.

$$F_m = [M] + [ML] \quad (1)$$

$$F_l = [L] + [ML] \quad (2)$$

$$A = E_m [M] + E_{m1} [ML] \quad (3)$$

En la tercera ecuación no aparece el término  $E_l [L]$  ya que el segundo miembro de la gráfica tiene una pendiente cero lo que significa que  $E_l = 0$ .

Despejando la ecuación (1) tenemos lo siguiente:

$$[M] = F_m - [ML] \quad (8)$$

Sustituyendo la  $[M]$  en la ecuación (3) obtendremos lo siguiente:

$$A = E_m (F_m - [ML]) + E_{m1} [ML] \quad (9)$$

$$A = E_m \cdot F_m - E_m [ML] + E_{m1} [ML] \quad (10)$$

$$A - E_m \cdot F_m = [ML] (E_{m1} - E_m) \quad (11)$$

$$\therefore [ML] = \frac{A - E_m \cdot F_m}{E_{m1} - E_m} \quad (12)$$

De la segunda ecuación despejando  $[L]$ , obtendremos lo siguiente:

$$[L] = F_l - [ML]$$

## CALCULOS PARA LA RAZON MOLAR 1:3

$$[\text{ML}] = \frac{0.086 - 0.76 (0.05 \text{ M})}{2.04 - 0.76}$$

$$[\text{ML}] = 0.0375 \text{ M}$$

$$[\text{M}] = 0.05 \text{ M} - 0.0375 \text{ M}$$

$$[\text{M}] = 0.0125 \text{ M}$$

$$[\text{L}] = \frac{0.15 \text{ M} - 0.0375 \text{ M}}{3}$$

$$[\text{L}] = 0.0375 \text{ M}$$

$$Kf_{1:3} = \frac{0.0375 \text{ M}}{(0.0375 \text{ M}) (0.0125 \text{ M})}$$

$$Kf_{1:3} = 80$$

## CALCULOS PARA LA RAZON MOLAR 1:5

$$[\text{ML}] = \frac{0.097 - 0.76 (0.05 \text{ M})}{2.04 - 0.76}$$

$$[\text{ML}] = 0.0461 \text{ M}$$

$$[\text{M}] = 0.05 \text{ M} - 0.0461 \text{ M}$$

$$[\text{M}] = 0.0039 \text{ M}$$

$$[\text{L}] = \frac{0.25 \text{ M} - 0.0461 \text{ M}}{5}$$

$$[\text{L}] = 0.04078 \text{ M}$$



$$Kf_{1:5} = \frac{0.0461 \text{ M}}{(0.04078 \text{ M}) (0.0039 \text{ M})}$$

$$Kf_{1:5} = 289.86054$$

CALCULOS PARA OBTENER LA CONSTANTE DE FORMACION TOTAL

$$Kf_T = Kf_{1:3} \cdot Kf_{1:5} \quad (14)$$

$$Kf_T = (80) (289.86054)$$

$$Kf_T = 2.318884 \times 10^4$$

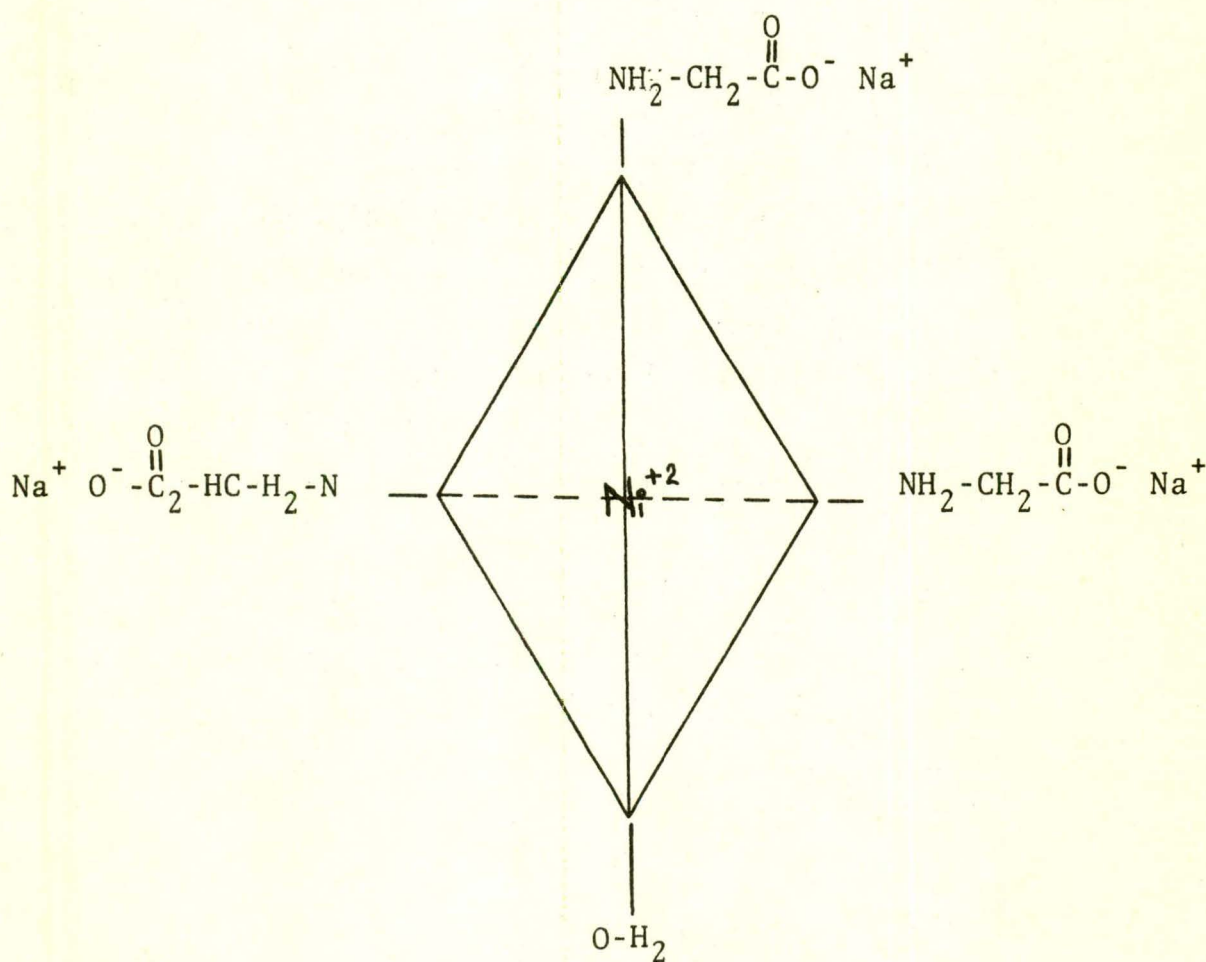
ó bien

$$\text{Log. } Kf_T = 4.3653$$

## VII. ESTRUCTURA DEL COMPLEJO

Después de haber obtenido la razón molar del complejo estudiado sabemos que se combinan 3 moléculas de ligando con 1 molécula de metal y la molécula restante será de agua, por lo tanto el número de coordinación será 4 y debido a sus bandas de absorción y al color azul del complejo, pensamos que su estructura sea tetraédrica como se muestra en la figura # 6

FIG. # 6



## VIII. C O N C L U S I O N E S

- 1) Para poder observar la formación del complejo es necesario mantener un exceso de ligando a metal y a un pH de 8.4.
- 2) El exceso de ligando debe de estar en una relación de 3:1 de acuerdo a la información obtenida en la gráfica de la razón molar.
- 3) De acuerdo a la bibliografía y a la experiencia sobre la síntesis de complejos de níquel (II), se deduce a priori mediante el color azul de nuestro complejo que presenta estructura tetraédrica (ver discusión pág. 11).
- 4) El método de la razón molar para determinar la constante de formación fué seleccionado, ya que éste método guarda las condiciones óptimas de formación del complejo, pues otros métodos tal cómo el de variaciones continuas y variación de pendientes fueron inapropiados debido a la precipitación del hidróxido de níquel.
- 5) El valor de la constante de formación obtenido está sujeto a la comprobación mediante otros métodos reportados en la bibliografía, ya que no pudimos agotar la investigación bibliográfica por limitaciones de tiempo, en el desarrollo de nuestro trabajo.



## IX BIBLIOGRAFIA

- 1) Junnosuke Fujita, Kazuo Nakamoto y Masahisa Kobayashi, -  
Journal of the American Chemical Society, 78, 3963 -  
3965 (1956).
- 2) A.J. Sotsick, Journal of the American Chemical Society, -  
67, 362 - 365 ( 1945 ).
- 3) R.B. Martin, M. Chamberlin y J.T. Edsall, Journal of the  
American Chemical Society, 82, 495 (1960 ).
- 4) M.K. Kim y A.E. Martell, Journal of the American Chemical  
Society, 89:20, 5138 - 5144 (1956).
- 5) Norman C.Li, Tin G. Li Chu, Charles T. Fujii y James M. -  
White, Journal of the American Chemical Society, 77, 859-  
861 (1955 ).
- 6) G.N. Rao y N.C.Li, Canadian Journal of Chemistry, 44, 1637-  
1642 (1966).
- 7) Norman C.Li, James M. White y Robert L. Yoest, Journal of  
the American Chemical Society, 78, 5218 - 5222 ( 1956 ).
- 8) D. N. Sen, San - Ichiro Mizushima, Columba Curran y J. V.-  
Quagliano, Journal of the American Chemical Society, 77,  
211 - 212 (1955).
- 9) Therald Moeller, Química Inorgánica, Ed. Reverté, S.A.,  
Barcelona - Buenos Aires - México, 1959.
- 10) Bodie E. Douglas y Darl H. Mc. Daniel, Conceptos y Mode--  
los de Química Inorgánica, Ed. Reverté, S.A., Barcelona -  
Buenos Aires - México, 1970.

- 11) Robert T. Morrison y Robert N. Boyd, Química Inorgánica, Fondo Educativo Interamericano, S.A., México, 1973.
- 12) F. Albert Cotton y Geoffrey Wilkinson, Química Inorgánica Avanzada, Ed. Limusa, México, 1974.

801100