



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



QUÍMICA ANALÍTICA II – QFL1212

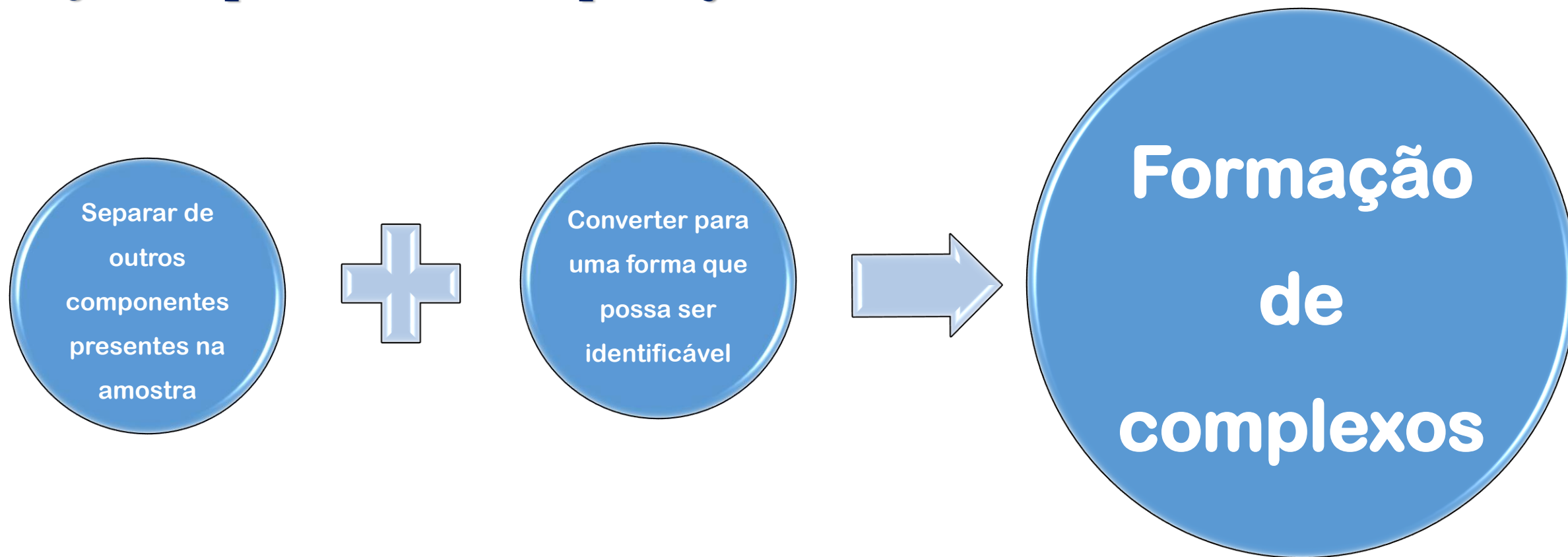
Complexos insolúveis

Professor: Juliano Carvalho Ramos

29/04/2022

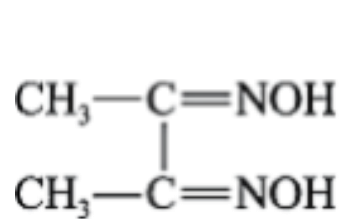
QUANTIFICAÇÃO DE METAIS

Objetivos práticos da complexação



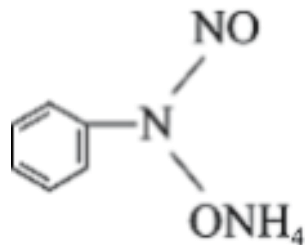
GRAVIMETRIA DE PRECIPITAÇÃO USANDO AGENTES PRECIPITANTES ORGÂNICOS

Em aulas anteriores, relatamos a precipitação de íons metálicos por meio de agentes inorgânicos como Cl^- e OH^- . Embora essa seja a abordagem mais usual, tentativas tem sido feitas desde o início do século XX para também desenvolver agentes precipitantes orgânicos específicos para cada um dos elementos. Alguns exemplos são:



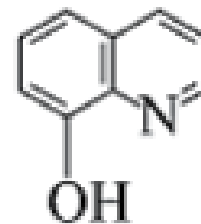
Dimetilglioxima

Analitos:
 Ni^{2+} , Pd^{2+}



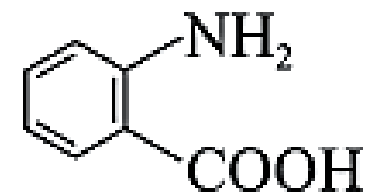
Cupferron

Analitos: Ce^{4+} , Fe^{3+} ,
 Ga^{3+} , Nb^{5+} , Sn^{4+} , Ta^{5+} ,
 Ti^{4+} , VO_2^+ , Zr^{4+}



8-hidroxiquinolina

Analitos: Al^{3+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} ,
 Fe^{3+} , Ga^{3+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} ,
 Th^{4+} , UO_2^{2+} , WO_2^{2+} , Zn^{2+} , Zr^{4+}

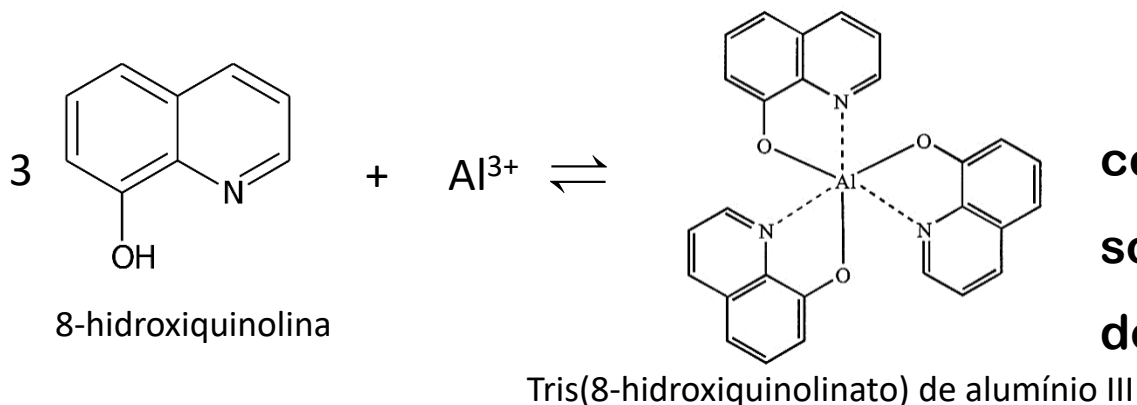


Ácido antranílico

Analitos: Cd^{2+} , Co^{2+} ,
 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}

EXTRAÇÕES DE ÍONS METÁLICOS

Ao analisar analitos que são íons metálicos, reações de complexação também podem ser utilizadas para controlar a extensão de uma extração. Neste caso, adiciona-se um ligante que formará um complexo neutro com o íon metálico, tornando possível extrair esse íon em um solvente orgânico. usam-se complexantes orgânicos que formam quelatos insolúveis sob certas condições, que podem ser separados e pesados depois de secos.



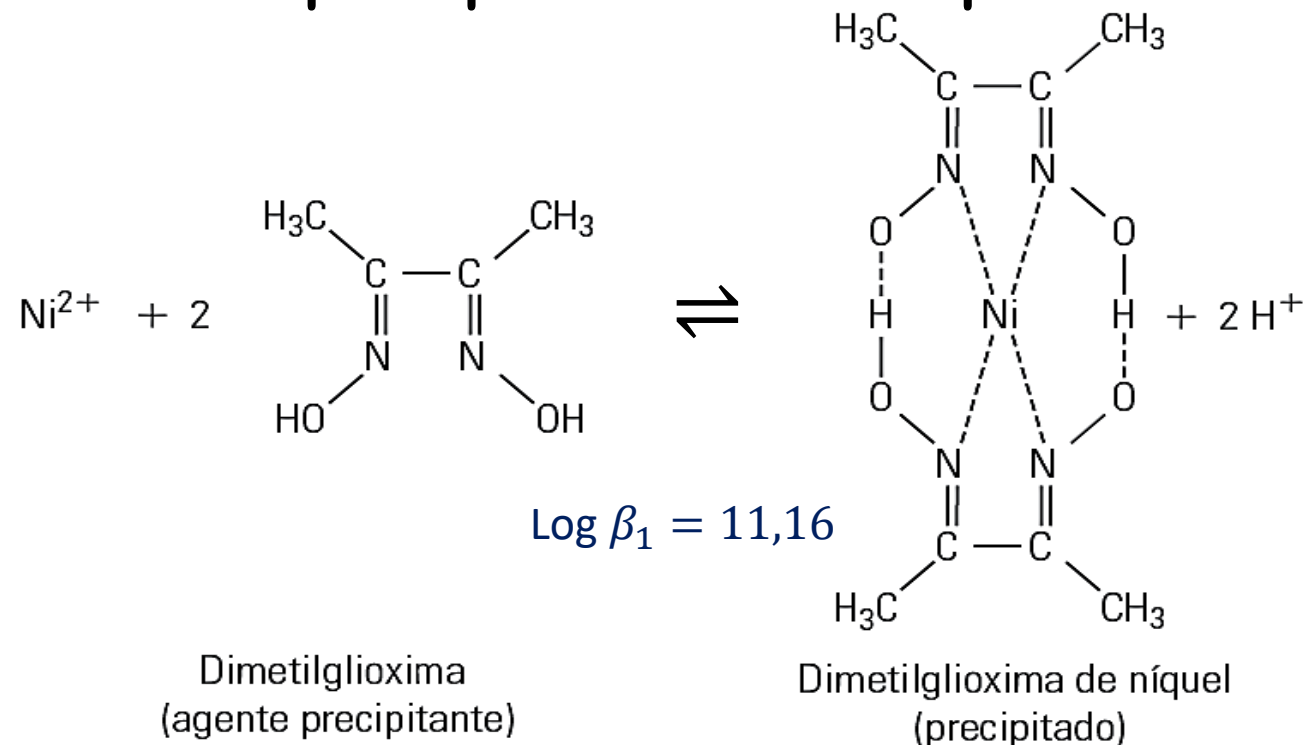
Sendo a 8-hidroxiquinolina um ligante não seletivo, cerca de 25 íons metálicos podem formar quelatos pouco solúveis. Contudo, a concentração do ligante e o controle do pH do meio podem favorecer a seletividade.

PRECIPITAÇÃO DE NÍQUEL COM DIMETILGLIOXIMA

Íons níquel se precipitam na presença de dimetilglioxima, normalmente realizada com uma solução de amônia ou solução tampão contendo acetato de sódio e ácido acético. O precipitado formado possui a coloração **vermelho-escuro**.

A dimetilglioxima é pouco solúvel em água, e deve ser adicionada na forma de solução 1,0% (m/v) em meio de etanol.

1,0 mL desta solução alcoólica é suficiente para precipitar 2,5 mg de níquel.





UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



QUÍMICA ANALÍTICA II – QFL1212

Formação de complexos

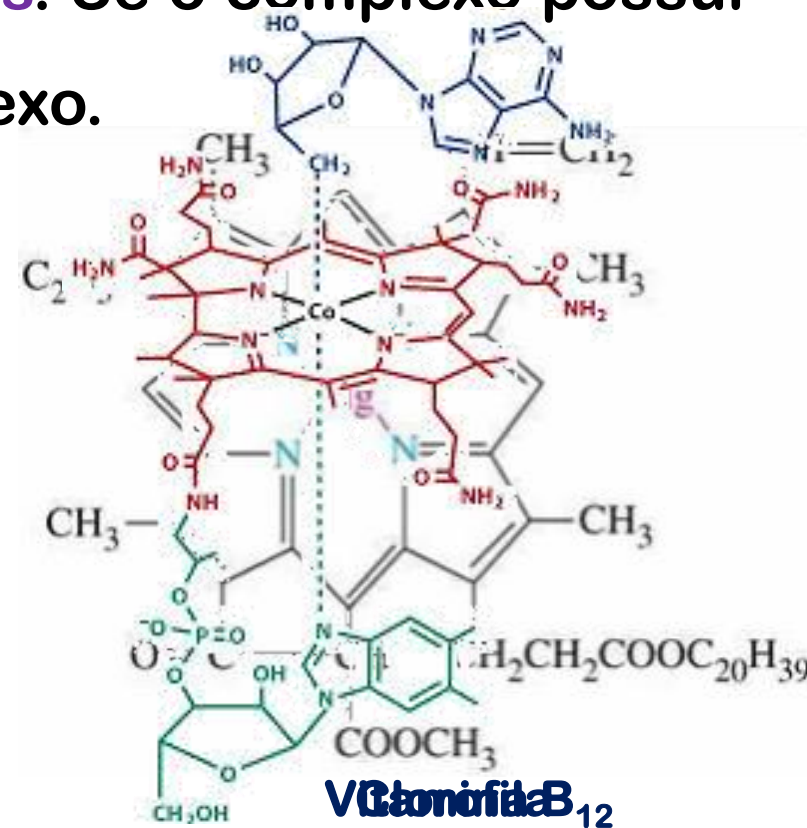
Professor: Juliano Carvalho Ramos

29/04/2022

COMPLEXOS METÁLICOS

Complexos metálicos ou simplesmente **complexos** são espécies formada por um átomo ou íon central de um metal ao qual se ligam a outros íons ou moléculas por ligações coordenadas. Se o complexo possui uma carga líquida, ele é denominado de íon complexo.

Há grande interesse entre os pesquisadores nas estruturas e propriedades dos complexos, porque eles participam de muitas reações biológicas, além de serem utilizados na conversão da energia solar, fixação de nitrogênio atmosférico e novos fármacos.

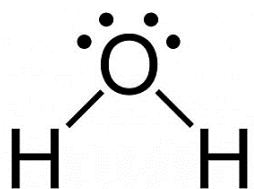


LIGANTES

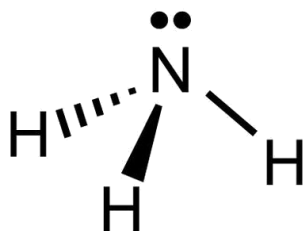
As moléculas ou íons que circundam o íon metálico em um complexo são conhecidos como ligantes.

Cada ligante, em um complexo, tem pelo menos um par de elétrons livres com o qual ele se liga ao íon ou átomo central por covalência coordenada. Dizemos que os ligantes se coordenam com o metal ao formarem complexos dessa maneira.

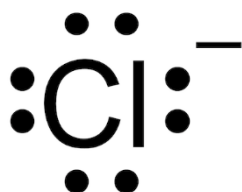
Em sua maioria, os ligantes são moléculas polares ou espécies aniônicas.



Água



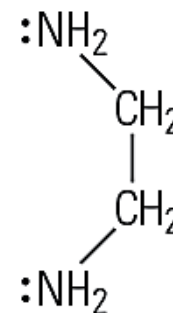
Amônia



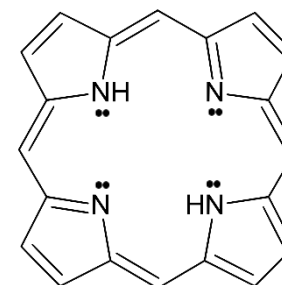
Cloreto



Cianeto



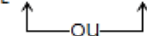
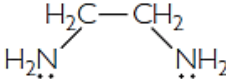
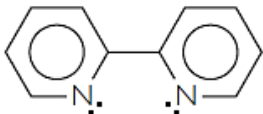
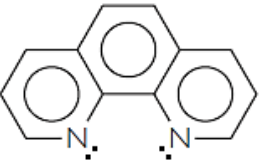
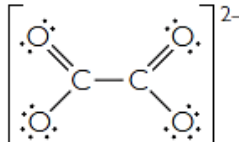
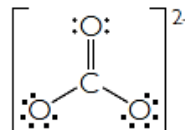
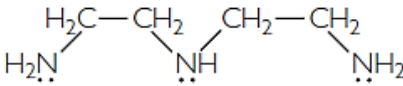
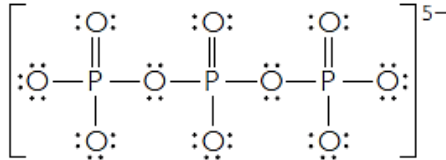
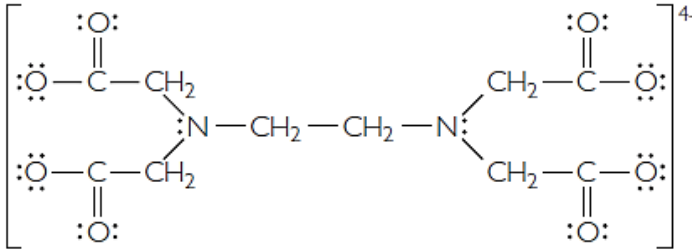
Etilenodiamina



Porfina

TIPOS DE LIGANTES

Tabela 23.4 Alguns ligantes mais comuns.

Tipo de ligante	Exemplos				
Monodentado	$\text{H}_2\ddot{\text{O}}:$ Água	$:\ddot{\text{F}}:^- \quad \text{Íon fluoreto}$	$[:\text{C}\equiv\text{N}:]^- \quad \text{Íon cianeto}$	$[\ddot{\text{O}}-\text{H}]^- \quad \text{Íon hidróxido}$	
	$:\text{NH}_3$ Amônia	$:\ddot{\text{Cl}}:^- \quad \text{Íon cloreto}$	$[\ddot{\text{S}}=\text{C}=\ddot{\text{N}}:]^- \quad \text{Íon tiocianato}$ 	$[\ddot{\text{O}}-\text{N}=\ddot{\text{O}}:]^- \quad \text{Íon nitrito}$ 	
Bidentado	 Etilenodiamina (en)	 Bipiridina (bipy ou bpy)	 Orto-fenantrolina (o-fen)	 Íon oxalato	 Íon carbonato
Polidentado	 Dietilenotriamina	 Íon trifosfato			
	 Íon etilenodiaminotetraacetato (EDTA^{4-})				

Os ligantes que possuem apenas um **átomo doador** são chamados de ligantes **monodentados**, os ligantes que têm **dois átomos doadores** são os ligantes **bidentados**, e os que têm **três ou mais átomos doadores** são chamados os **polidentados**.

LIGAÇÃO METAL-LIGANTE

A ligação entre um ligante e um íon metálico exemplifica uma interação ácido-base de Lewis.

Tabela 16.4 Algumas bases fracas em água a 25 °C.

Base	Fórmula estrutural*	Ácido conjugado	K_b
Amônia (NH ₃)		NH ₄ ⁺	$1,8 \times 10^{-5}$
Piridina (C ₅ H ₅ N)		C ₅ H ₅ NH ⁺	$1,7 \times 10^{-9}$
Hidroxilamina (HONH ₂)		HONH ₃ ⁺	$1,1 \times 10^{-8}$
Metilamina (CH ₃ NH ₂)		CH ₃ NH ₃ ⁺	$4,4 \times 10^{-4}$

Tabela 16.6 Constantes de acidez para cátions metálicos em solução aquosa a 25 °C.

Cátion	K_a
Fe ²⁺	$3,2 \times 10^{-10}$
Zn ²⁺	$2,5 \times 10^{-10}$
Ni ²⁺	$2,5 \times 10^{-11}$
Fe ³⁺	$6,3 \times 10^{-3}$
Cr ³⁺	$1,6 \times 10^{-4}$
Al ³⁺	$1,4 \times 10^{-5}$

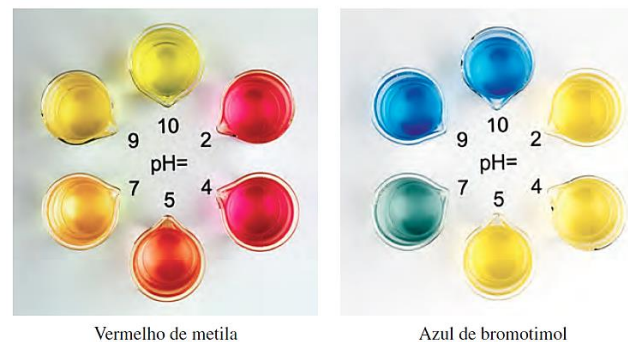


Figura 16.9 Soluções com três indicadores ácido-base comuns em vários valores de pH.

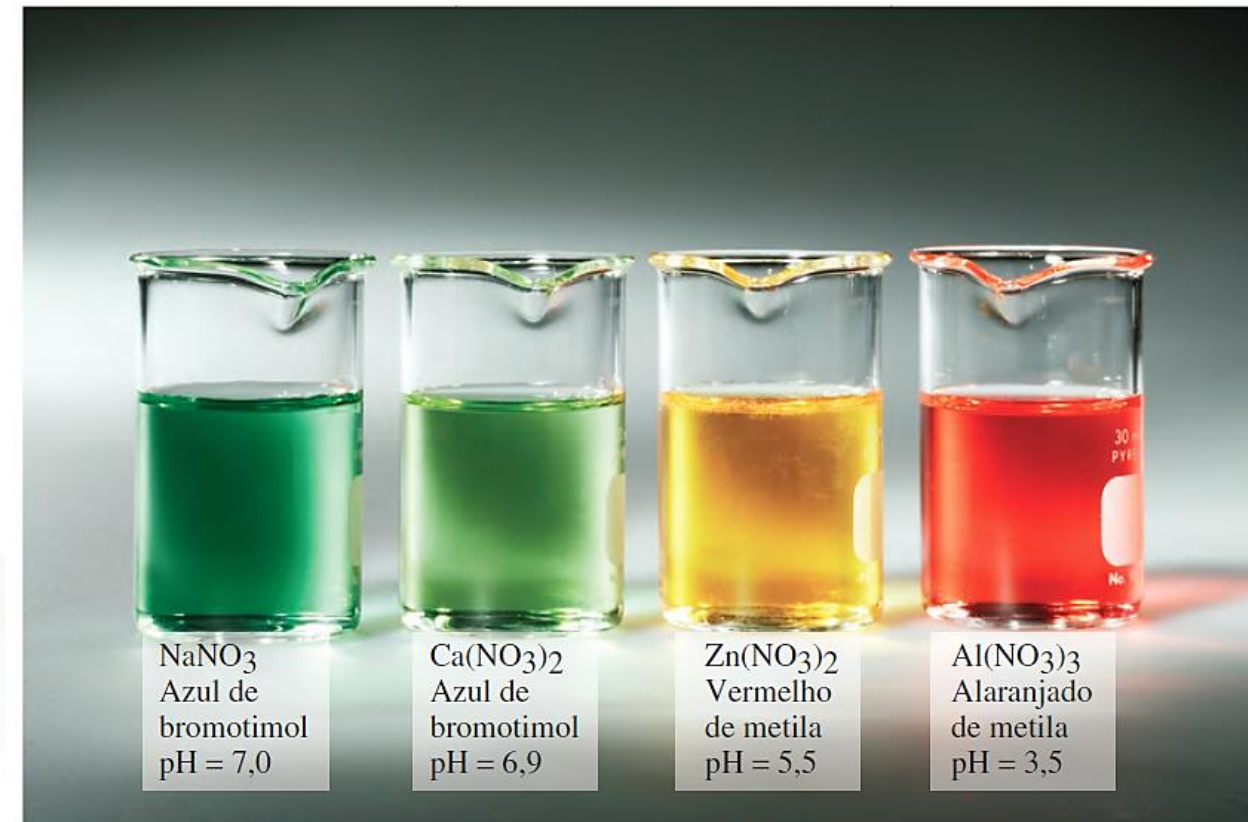


Figura 16.16 Efeito dos cátions no pH da solução. Os valores de pH de soluções de 1,0 M de quatro sais de nitrato são estimados ao usar indicadores ácido-base.

CAPACIDADE DE UM CÁTION REAGIR COM A ÁGUA

Muitos íons metálicos reagem com a água e fazem o pH de uma solução aquosa diminuir. Esse efeito ocorre com mais frequência para cátions pequenos com cargas elevadas.

Grupo 1A	Grupo 2A	Grupo 3A	Grupo 6A	Grupo 7A
Li^+ 0,90   Li 1,28	Be^{2+} 0,59   Be 0,96	B^{3+} 0,41   B 0,84	O^{2-} 1,26   O 0,66	F^- 1,19   F 0,57
Na^+ 1,16   Na 1,66	Mg^{2+} 0,86   Mg 1,41	Al^{3+} 0,68   Al 1,21	S^{2-} 1,70   S 1,05	Cl^- 1,67   Cl 1,02
K^+ 1,52   K 2,03	Ca^{2+} 1,14   Ca 1,76	Ga^{3+} 0,76   Ga 1,22	Se^{2-} 1,84   Se 1,20	Br^- 1,82   Br 1,20
Rb^+ 1,66   Rb 2,20	Sr^{2+} 1,32   Sr 1,95	In^{3+} 0,94   In 1,42	Te^{2-} 2,07   Te 1,38	I^- 2,06   I 1,39

 = cátion
  = ânion
  = átomo neutro

Figura 7.8 Tamanho do cátion e do ânion. Raios, em angstroms, de átomos e seus íons para cinco grupos de elementos representativos.

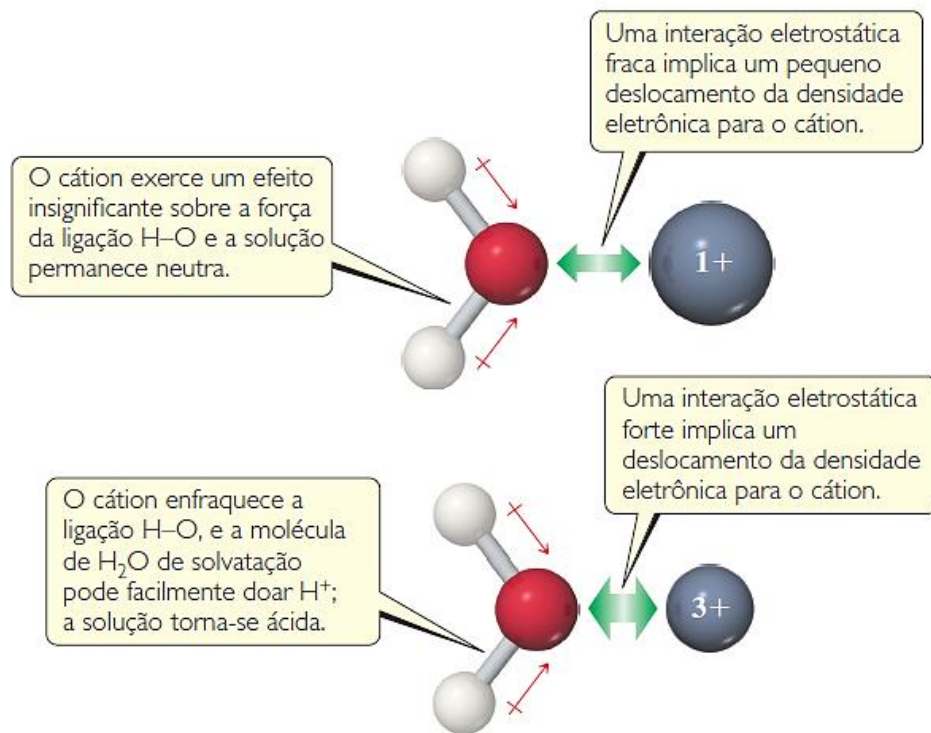


Figura 16.20 A acidez de um cátion hidratado depende da carga do cátion.

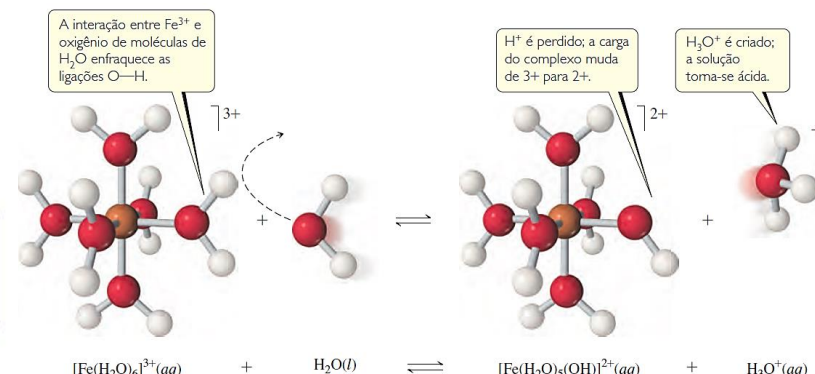


Figura 16.17 O íon Fe^{3+} hidratado atua como um ácido, doando um H^+ a uma molécula livre de H_2O e formando H_3O^+ .

MODIFICAÇÃO DAS PROPRIEDADE DOS CÁTIOS

A formação das ligações metal-ligante podem alterar profundamente as propriedades que observamos para o íon metálico. Um complexo metálico é uma espécie distinta com propriedades físicas e químicas diferentes do íon metálico e dos ligantes a partir dos quais é formado.

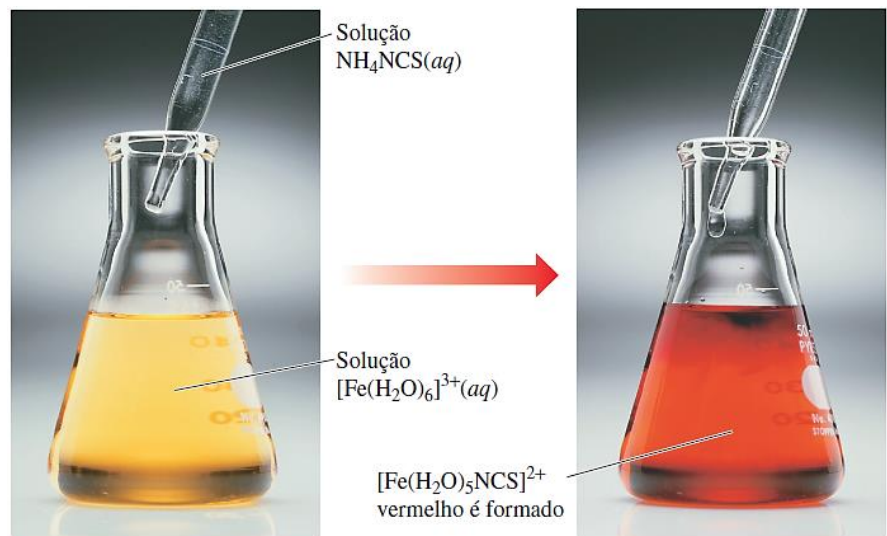


Figura 23.9 Reação de $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ e $\text{NCS}^{-}(\text{aq})$.

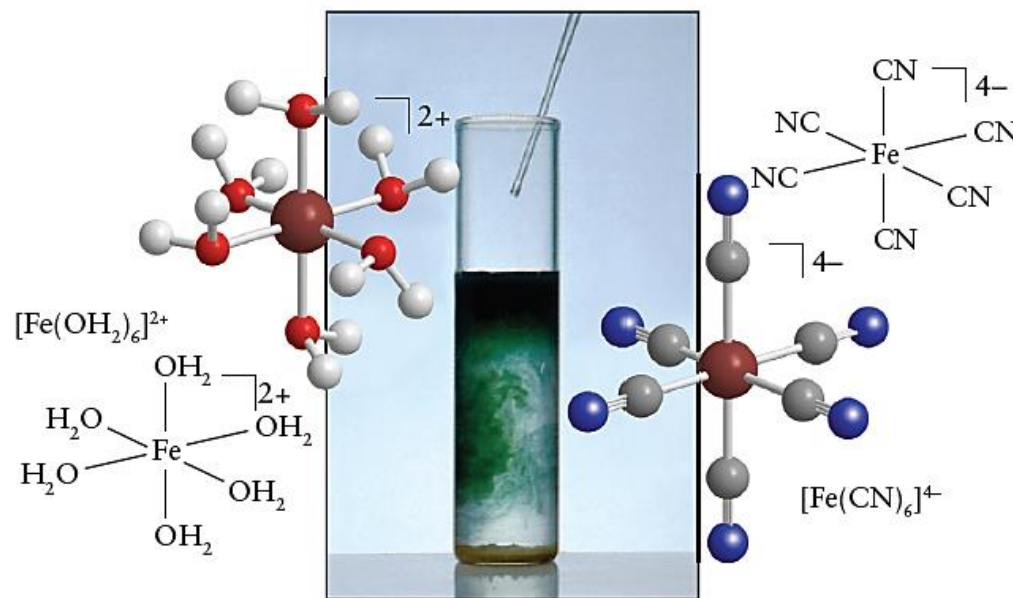


FIGURA 9C.2 Quando cianeto de potássio é adicionado a uma solução de sulfato de ferro(II), os íons cianeto substituem os ligantes H_2O do complexo $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ (à esquerda) e produzem um novo complexo, o íon hexacianoferrato(II), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (à direita). A cor azul ocorre devido ao composto polimérico chamado de azul da Prússia, que se forma a partir dos íons cianoferrato. (W. H. Freeman. Foto: Ken Karp.)



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



QUÍMICA ANALÍTICA II – QFL1212

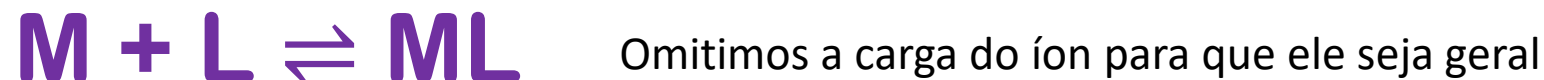
Equilíbrio de complexação

Professor: Juliano Carvalho Ramos

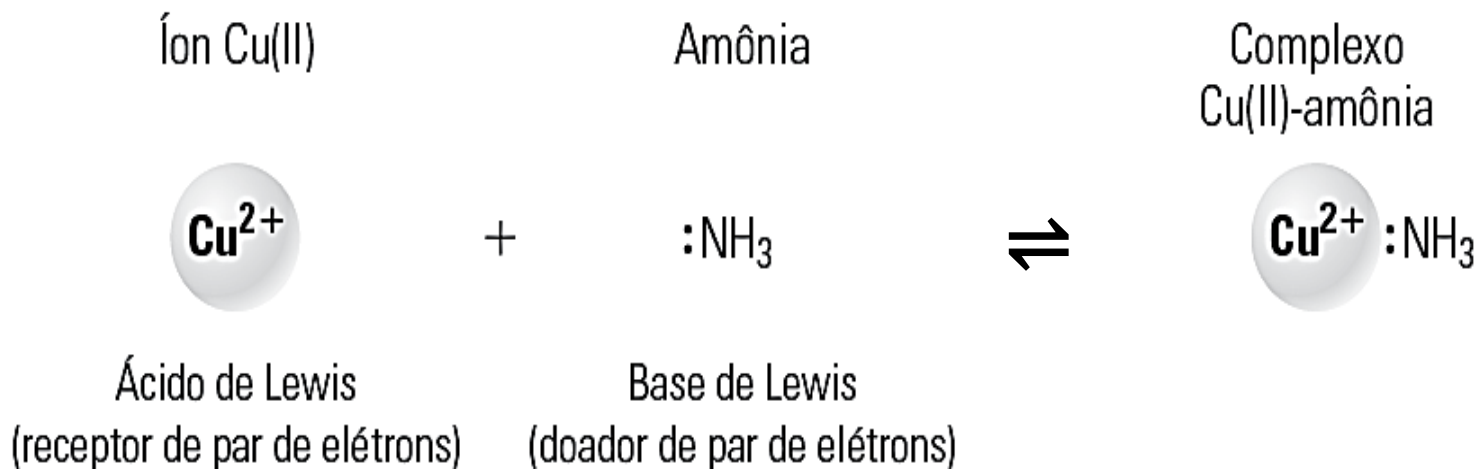
29/04/2022

EQUILÍBRIO DE COMPLEXAÇÃO

As reações de complexação envolvem um íon metálico M reagindo com um ligante L para formar o complexo ML.



Por exemplo, a amônia fornece um par de elétrons para orbitais mais externos do íon cobre.



Entretanto, o que está efetivamente presente na solução inicial contendo íons cobre é o complexo $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$.

EQUILÍBRIO DE COMPLEXAÇÃO

As reações de complexação ocorrem em etapas e a reação geralmente é seguida pelas seguintes reações adicionais.

Representação geral



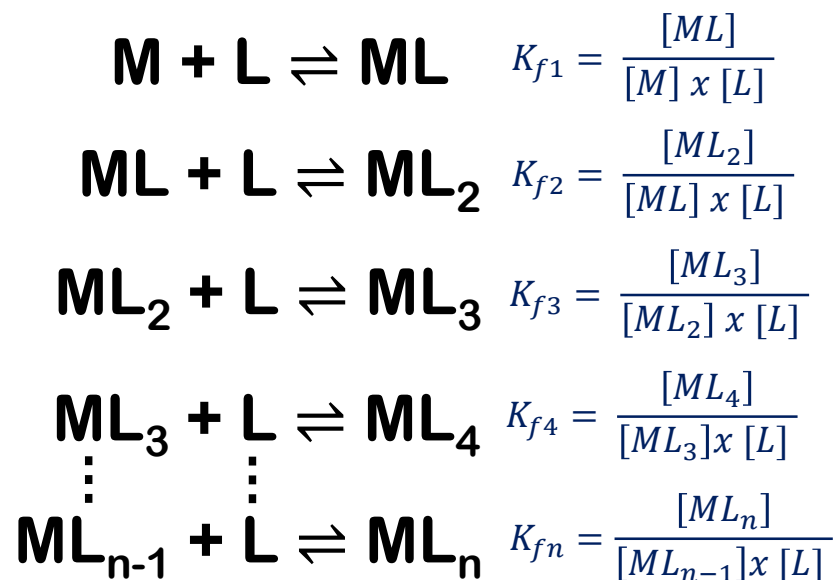
Exemplo



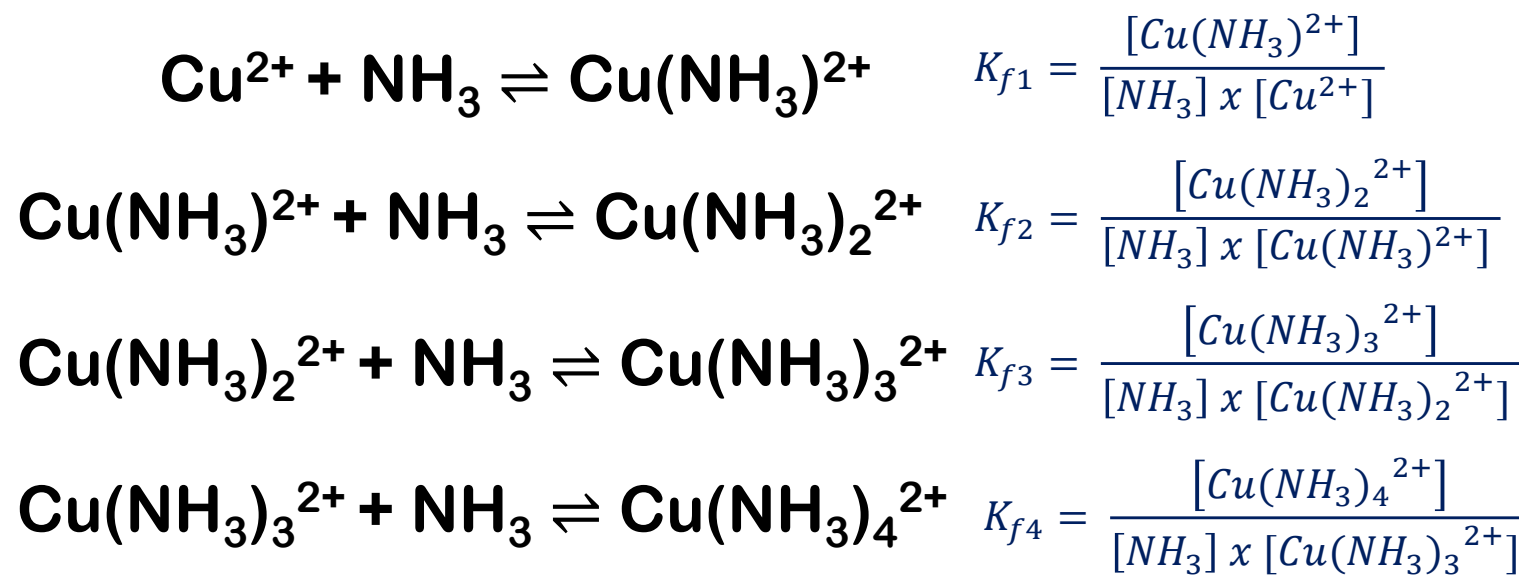
EQUILÍBRIO DE COMPLEXAÇÃO

As constantes de equilíbrio para as reações de formação de complexos são geralmente escritas como constante de formação individual (constante de estabilidade individual dos complexos ou constante de complexação por etapas)

Representação geral



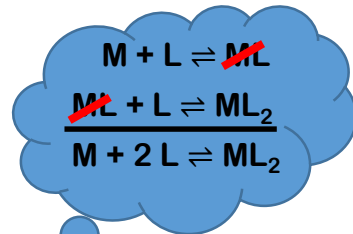
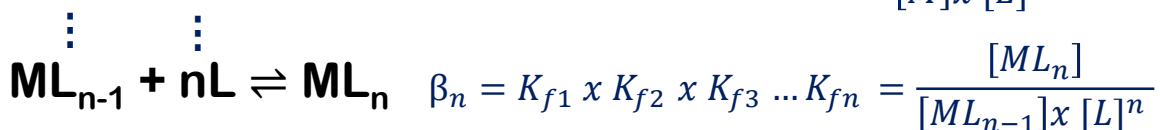
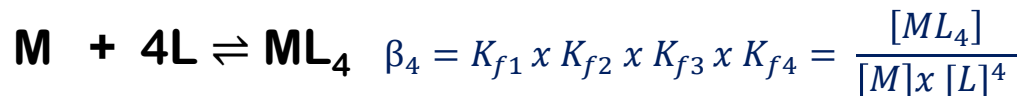
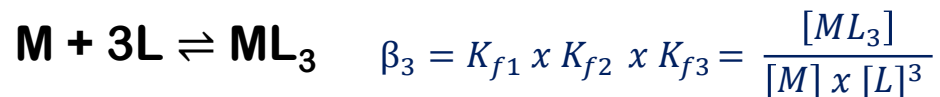
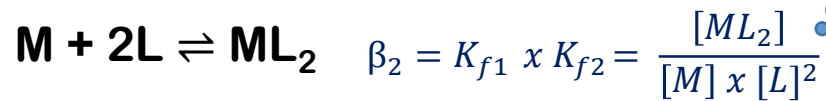
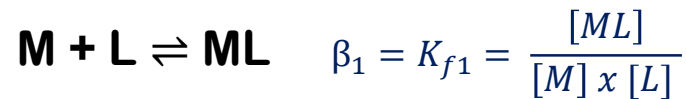
Exemplo



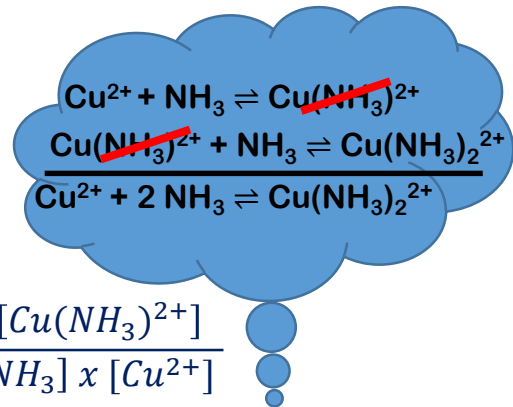
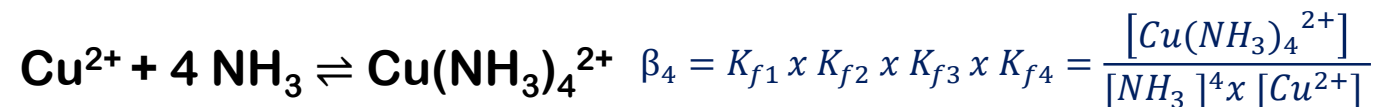
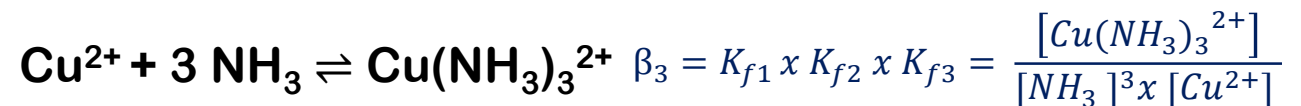
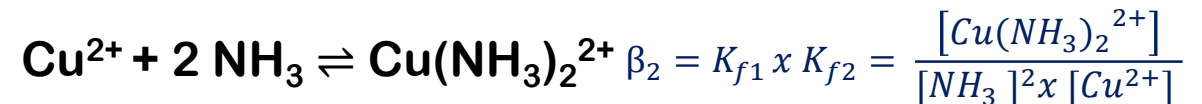
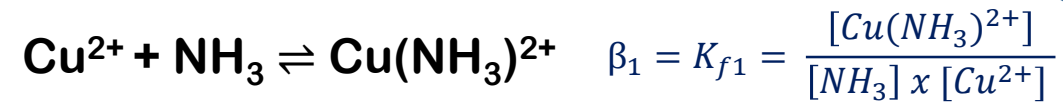
EQUILÍBRIO DE COMPLEXAÇÃO

Cada uma das reações pode ser associada a constante de formação progressiva (constante de estabilidade global ou constante de complexação acumulativa) designada pelo símbolo β

Representação geral



Exemplo



EXEMPLOS DE CONSTANTE DE FORMAÇÃO

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Reação	Expressão de equilíbrio	K_f (a 25 °C) ^{a,b}
Adição do primeiro NH_3 ao Ni^{2+} : $\text{Ni}^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)^{2+}$	$K_{f1} = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]}$	525
Adição do segundo NH_3 : $\text{Ni}(\text{NH}_3)^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	$K_{f2} = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{[\text{Ni}(\text{NH}_3)^{2+}][\text{NH}_3]}$	145
Adição do terceiro NH_3 : $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+}$	$K_{f3} = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+}]}{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}][\text{NH}_3]}$	45,7
Adição do quarto NH_3 : $\text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$K_{f4} = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+}][\text{NH}_3]}$	13,5
Adição do quinto NH_3 : $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+}$	$K_{f5} = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+}]}{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}][\text{NH}_3]}$	4,57
Adição do sexto NH_3 : $\text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$K_{f6} = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}]}{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+}][\text{NH}_3]}$	0,933

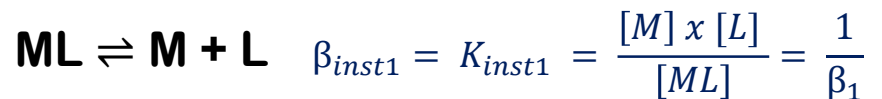
Table 19.4 Formation Constants (K_f) of Some Complex Ions at 25°C

Complex Ion	K_f
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	3.0×10^{20}
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	1.7×10^7
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	4.7×10^{13}
AlF_6^{3-}	4×10^{19}
$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	3×10^{33}
$\text{Be}(\text{OH})_4^{2-}$	4×10^{18}
CdI_4^{2-}	1×10^6
$\text{Co}(\text{OH})_4^{2-}$	5×10^9
$\text{Cr}(\text{OH})_4^-$	8.0×10^{29}
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	5.6×10^{11}
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	3×10^{35}
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	4.0×10^{43}
$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$	9.3×10^{38}
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	2.0×10^8
$\text{Pb}(\text{OH})_3^-$	8×10^{13}
$\text{Sn}(\text{OH})_3^-$	3×10^{25}
$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$	4.2×10^{19}
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	7.8×10^8
$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$	3×10^{15}

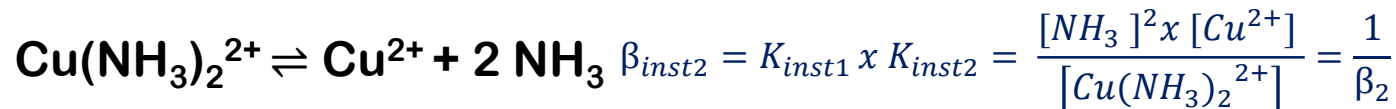
CONSTANTE DE INSTABILIDADE DO COMPLEXO

Algumas vezes pode ser mais conveniente trabalhar com descrições alternativas das constantes de formação, por exemplo, o inverso da constante de formação para obter a constante de instabilidade ou de dissociação do complexo. Assim, é abordado o íon complexo sob o ponto de vista da dissociação e não da formação.

Representação geral



Exemplo



DETERMINAÇÃO DE ÍONS COBRE NO COMPLEXO

Se 12,5 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ é adicionado a 500 mL de uma solução de amônia $1,00 \text{ mol L}^{-1}$. Qual é a concentração de Cu^{2+} no equilíbrio? Dado

$$MM_{Cu(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O} = 295,65 \text{ g mol}^{-1} \text{ e } \beta_4 = 5,6 \times 10^{11}.$$

Encontrar o número de mols

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol} \text{ ----- } 295,65 \text{ g} \\ x \text{ ----- } 12,5 \text{ g} \\ x = 0,042279722 \text{ mols} \end{array}$$

Encontrar a concentração

$$x = 0,084559445 \text{ mol L}^{-1}$$



Início: 0,084559445 - - -

Fim: - 0,084559445 6 x 0,084559445

2 x 0,084559445



$$\beta_4 = \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[NH_3]^4 \times [Cu^{2+}]}$$

Início:	0,0845594452	1,00	-
----------------	--------------	------	---

Após a reação: - 0,661762219 0,0845594452

No equilíbrio: $X \quad 0,661762219 + 4X \quad 0,0845594452 - X$

$$X = 7,9 \times 10^{-13} \text{ mol L}^{-1} = \text{Cu}^{2+} \quad X = 7,87347083 \times 10^{-13} \quad X = \frac{0,0845594452}{0,191782014 \times 5,6 \times 10^{11}} \quad 5,6 \times 10^{11} = \frac{0,0845594452}{0,191782014 \times (X)}$$

$$5,6 \times 10^{11} = \frac{0,0845594452 - \cancel{X}}{(0,661762219 + \cancel{4X})^4 \times (X)}$$

$$5,6 \times 10^{11} = \frac{0,0845594452}{0,191782014 \times (X)}$$