

# Volumetria de complexação

Profa Dra Mariza Pires de Melo

# Volumetria de complexação

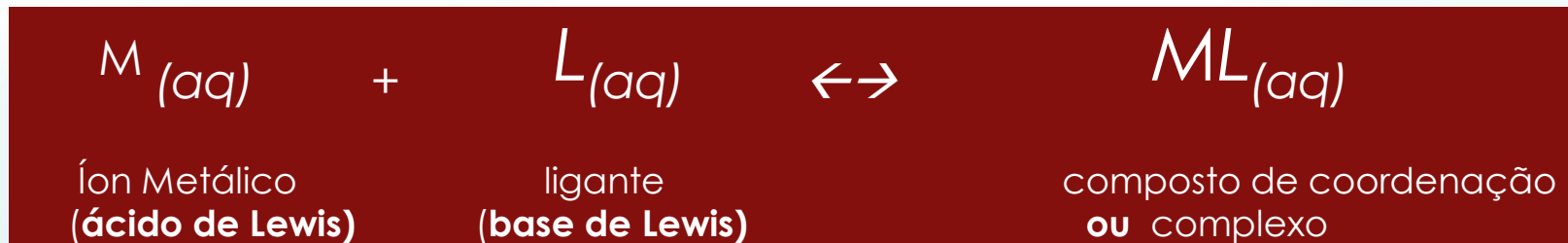
como os complexos se formam?

Quais podem ser usados em volumetria?

# TITULAÇÕES POR COMPLEXAÇÃO

**Titulometria de complexação** ou **titulações por complexação** são titulações que envolvem reações de **formação de complexos**.

Um íon metálico reage com ligante formando um complexo com de considerável estabilidade

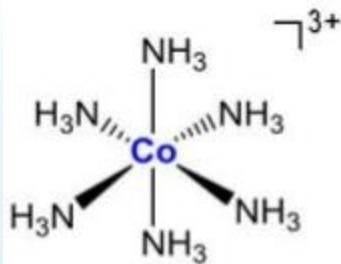


Os íons metálicos são **ácidos de Lewis**, receptores de pares de elétrons de um ligante doador de elétrons que são **base de Lewis**.

**Ligante** é um íon ou molécula que forma uma ligação covalente com um cátion ou átomo metálico neutro por meio da doação de um par de elétrons que é compartilhado por ambos.

# Características dos ligantes

Ligante que se liga a um íon por um grupo contido na sua estrutura é chamado de **ligante monodentado ou unidentado** - 1 ligação por ligante



Nome: Hexaminocobalto(III)



Exemplos:

- hexacianoferrato(II),  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

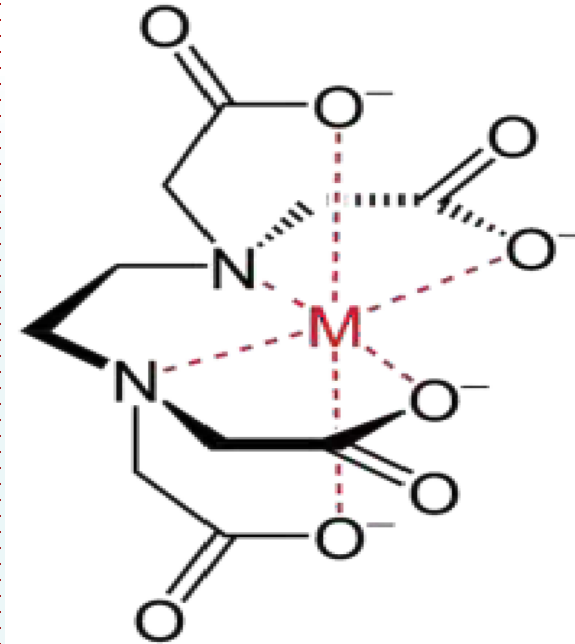
ou seu sal  $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

- tetramincobre(II),  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

ou seu sal  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$

# Características dos ligantes

Ligante que se liga a um íon por dois ou mais grupos contido na sua estrutura é chamado de **ligante multidentado** ou **quelante** - 2 ou mais ligações por ligante

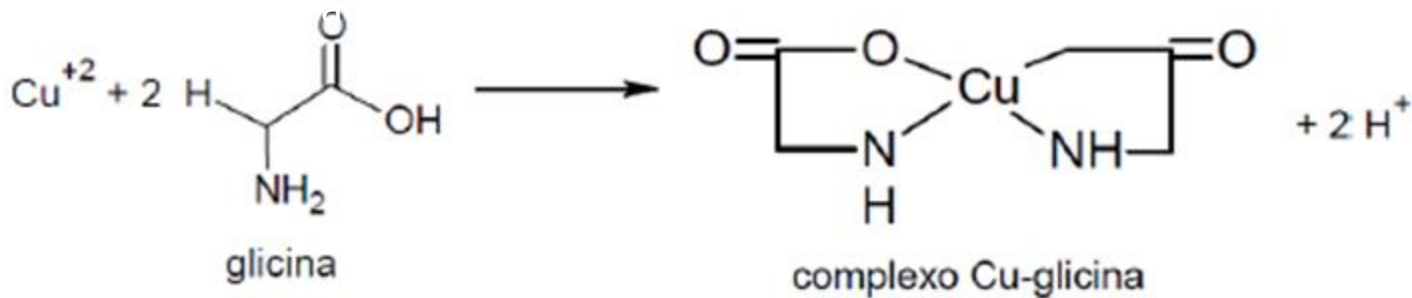
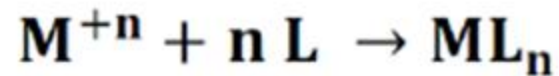


Ex. Ligantes hexadentado

ácido Etilenodiaminotetracético (EDTA)

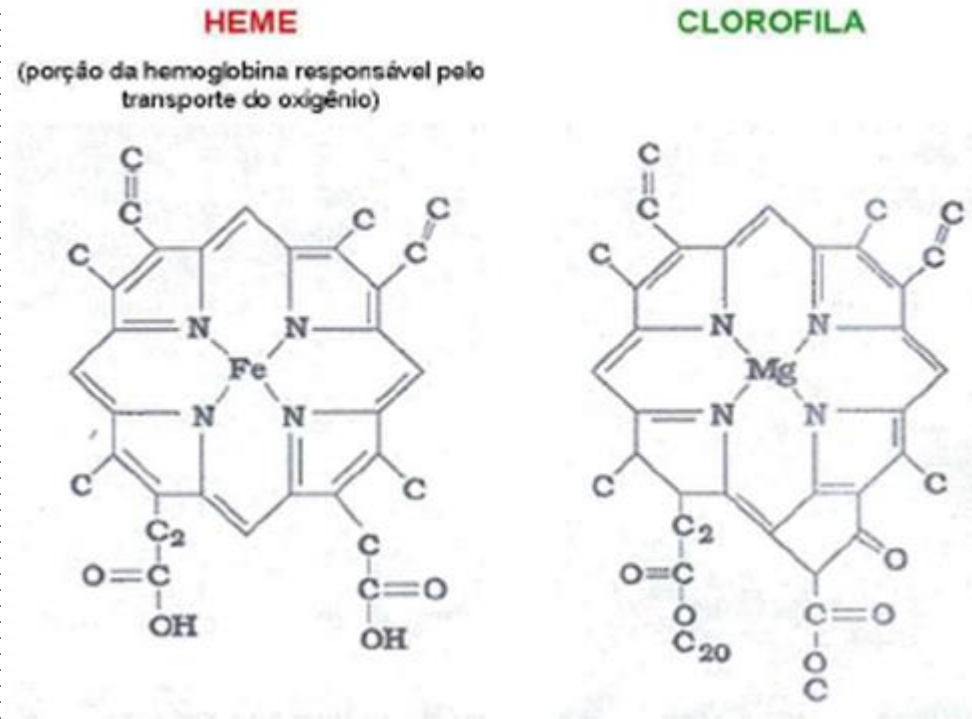
# Características dos ligantes

metal + ligante → complexo



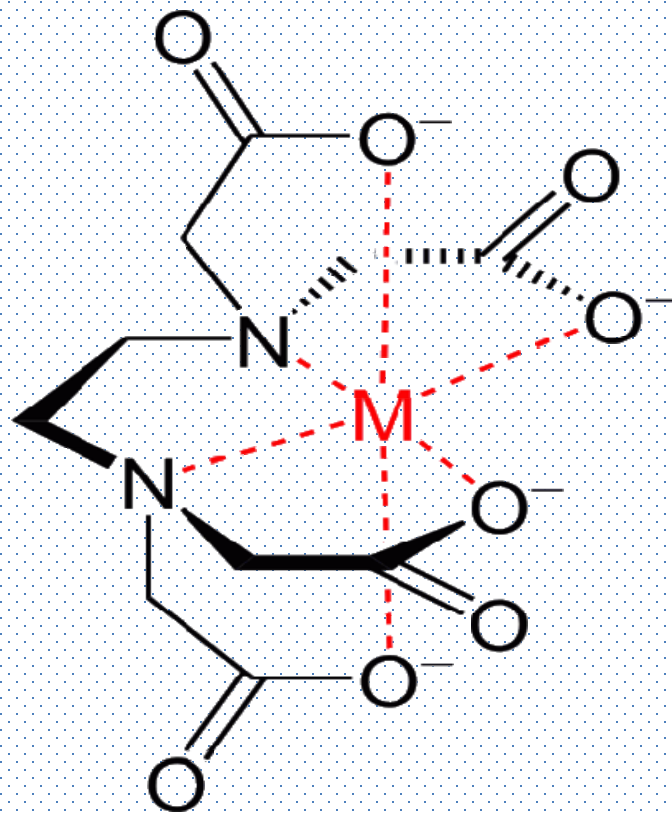
Ex. Ligantes didentado glicina

# Características dos ligantes



Ex. Ligantes tetradentado - grupo heme

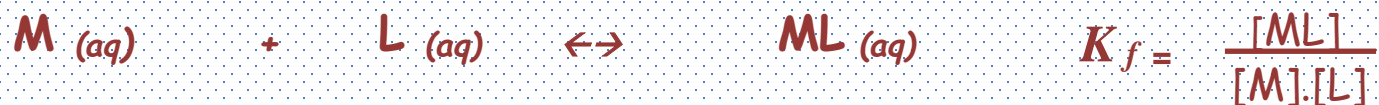
**Quelato** é um complexo formado por um cátion ligado por dois ou mais grupos contido em um único ligante





## EQUILÍBRIO DE COMPLEXAÇÃO

Constantes de equilíbrio para as reações de formação dos complexos são chamadas de **Constantes de Formação** ( $K_f$ ) ou **Constantes de Estabilidade** ( $K_{est}$ ).



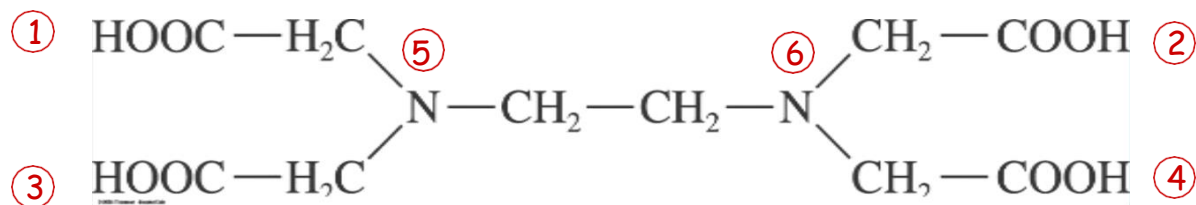
As reações de complexação ocorrem em etapas, a medida que os ligantes unidentados são adicionados, até que o número máximo de coordenação do cátion seja satisfeito:

**Número de coordenação** representa o número de espaços disponíveis em torno do átomo ou íon central na chamada esfera de coordenação, que pode ser ocupado por um ligante (monodentado).

## EDTA

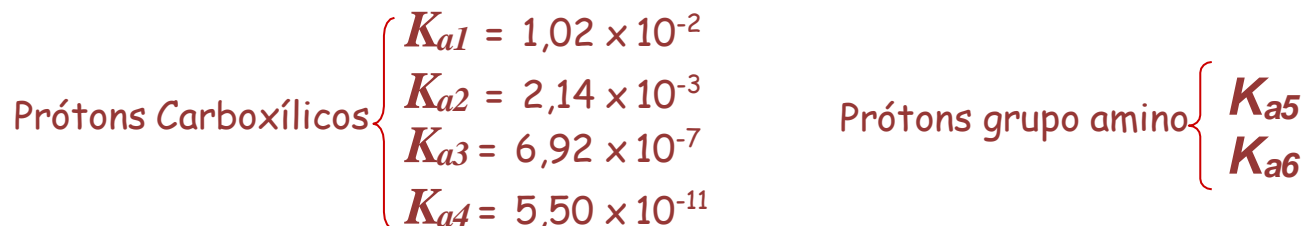
Ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) é o quelante mais usado em volumetria. Praticamente todos os elementos da tabela periódica podem ser analisados com EDTA, seja por titulação direta ou seqüência de reações indiretas.

O EDTA é um ácido fraco hexaprótico ( $H_6Y^{+2}$ ) que em soluções aquosas dissocia-se produzindo espécies aniônicas:

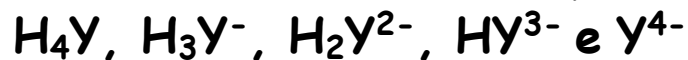


ligante  
hexadentado.

$H_4Y$  (espécie neutra)

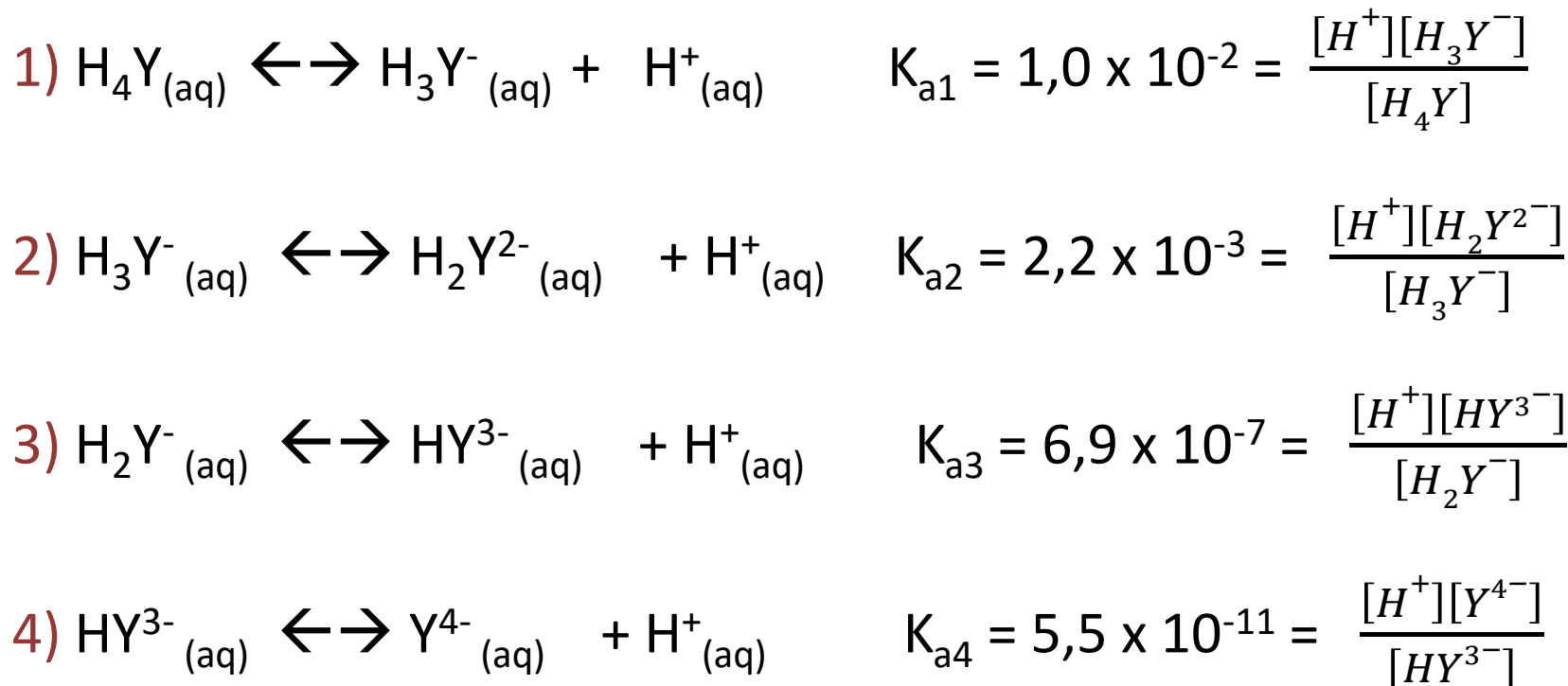


As principais formas do EDTA são representadas por:



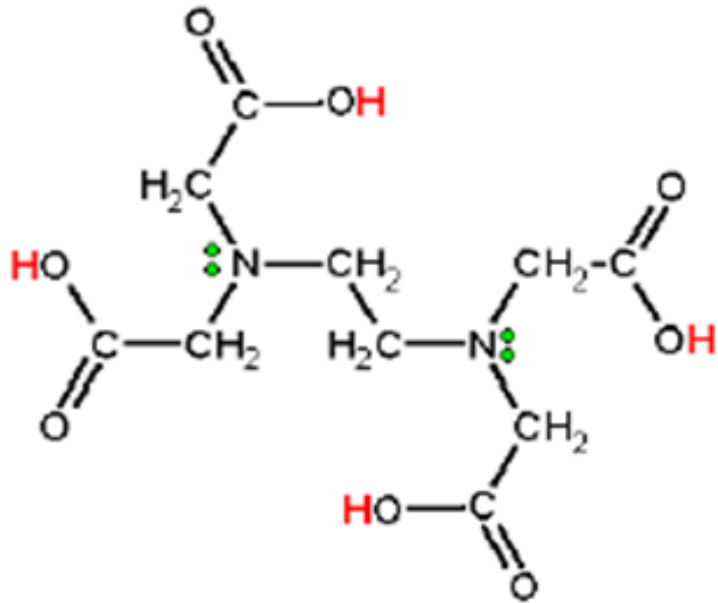
## EDTA

As principais formas do EDTA são representadas por:



Em soluções aquosas o EDTA dissocia-se gerando 4 espécies aniônicas

# EDTA



$pK_1 = 0,0$  ( $\text{CO}_2\text{H}$ )

$pK_2 = 1,5$  ( $\text{CO}_2\text{H}$ )

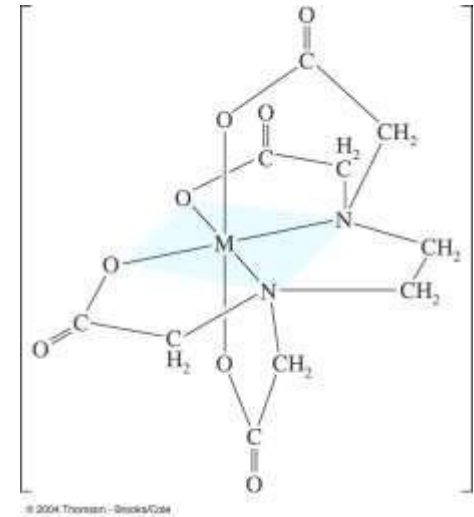
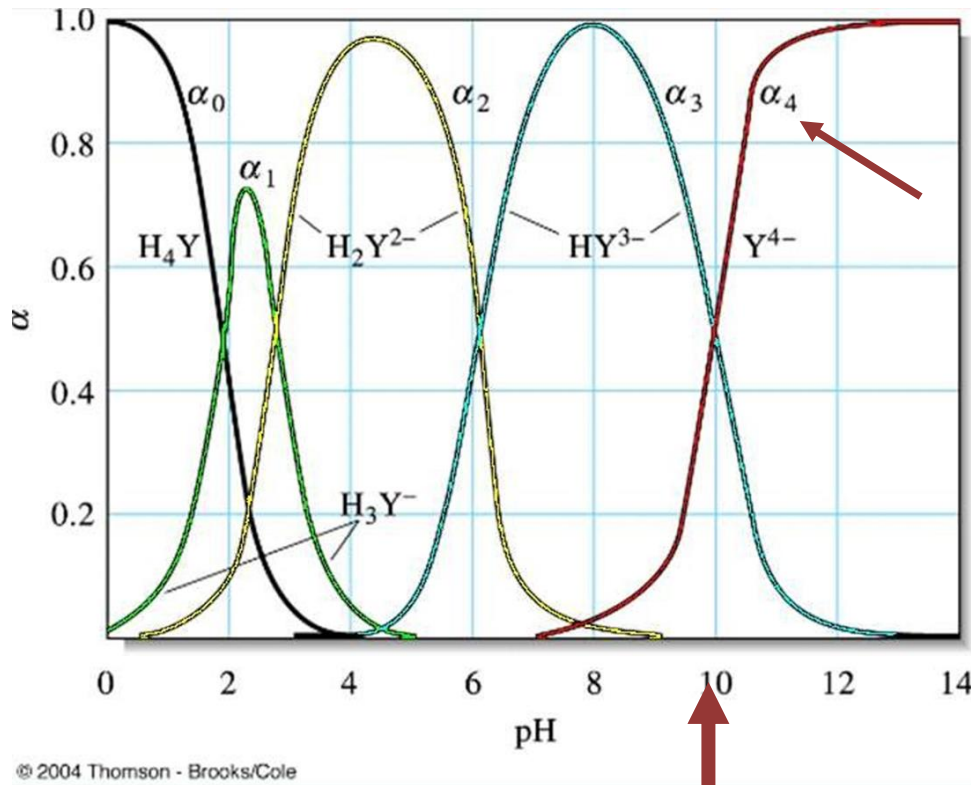
$pK_3 = 2,00$  ( $\text{CO}_2\text{H}$ )

$pK_4 = 2,69$  ( $\text{CO}_2\text{H}$ )

$pK_5 = 6,13$  ( $\text{NH}^+$ )

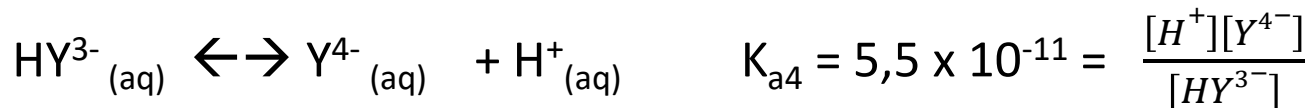
$pK_6 = 10,37$  ( $\text{NH}^+$ )

# Frações ( $\alpha$ ) de cada espécie de EDTA relacionada ao pH da solução

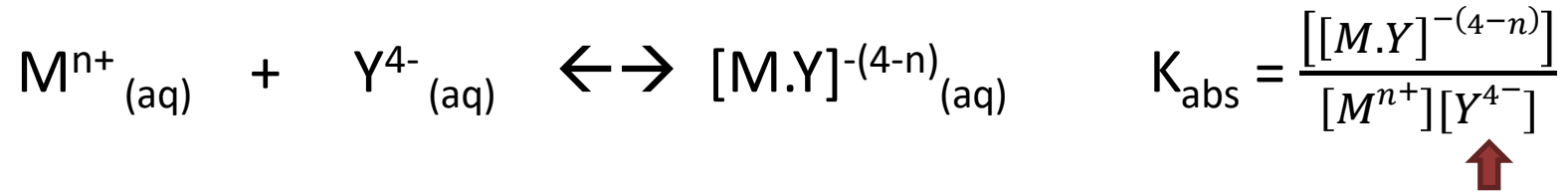


Complexo metal EDTA

pH maior que 10 predominantemente  $\alpha_4$ , representa a forma desprotonada



# Formação do quelato



onde:  $K_{abs}$  = constante absoluta ou constante de formação do complexo

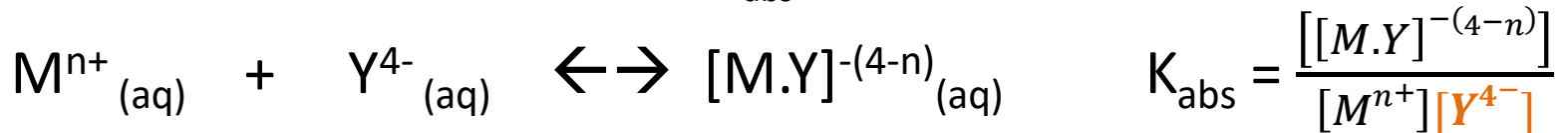
# Relação entre a fração de EDTA na forma $Y^{4-}$ e concentração total EDTA

$$[EDTA]_{total} = [H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}]$$

$$\frac{[Y^{4-}]}{[EDTA]_{total}} = \alpha_4 \quad \text{assim, } [Y^{4-}] = \alpha_4 [EDTA]_{total}$$

Onde:  $\alpha_4$  representa a fração de EDTA na forma desprotonada  $Y^{4-}$

Pela equação da reação temos a  $K_{abs}$ :



$$K_{abs} = \frac{[[M.Y]^{-(4-n)}]}{[M^{n+}] \alpha_4 [EDTA]_{total}} \quad \text{mas, } \alpha_4 \text{ é uma constante que multiplica outra constante } K_{abs}, \text{ resulta em } K_{condicional} = K'$$

$$K' = K_{abs} \alpha_4 = \frac{[[M.Y]^{-(4-n)}]}{[M^{n+}] [EDTA]_{total}} \quad k' \text{ é constante de estabilidade condicional}$$

## Valores de $\alpha_4$ para EDTA

pH	$\alpha_4$ (EDTA)
0	$1,3 \times 10^{-23}$
1	$1,4 \times 10^{-18}$
2	$2,6 \times 10^{-14}$
3	$2,1 \times 10^{-11}$
4	$30, \times 10^{-9}$
5	$2,9 \times 10^{-7}$
6	$1,8 \times 10^{-5}$
7	$3,8 \times 10^{-4}$
8	$4,2 \times 10^{-3}$
9	0,041
10	0,30
11	0,81
12	0,98
13	1,00
14	1,00





# FORMAÇÃO DE COMPLEXOS COM EDTA

O EDTA combina-se com íons metálicos na proporção de **1:1** independente da carga do cátion, formando produtos (quelatos) suficientemente estáveis para serem aplicados em titulações.

Com exceção dos metais alcalinos, o EDTA forma quelatos com todos os cátions

TABLE 17-3

Formation Constants for EDTA Complexes

Cation	$K_{\text{abs}} = K_{\text{MY}}^*$	$\log K_{\text{abs}} = \log K_{\text{MY}}$	Cation	$K_{\text{abs}} = K_{\text{MY}}$	$\log K_{\text{abs}} = \log K_{\text{MY}}$
Ag <sup>+</sup>	$2.1 \times 10^7$	7.32	Cu <sup>2+</sup>	$6.3 \times 10^{18}$	18.80
Mg <sup>2+</sup>	$4.9 \times 10^8$	8.69	Zn <sup>2+</sup>	$3.2 \times 10^{16}$	16.50
Ca <sup>2+</sup>	$5.0 \times 10^{10}$	10.70	Cd <sup>2+</sup>	$2.9 \times 10^{16}$	16.46
Sr <sup>2+</sup>	$4.3 \times 10^8$	8.63	Hg <sup>2+</sup>	$6.3 \times 10^{21}$	21.80
Ba <sup>2+</sup>	$5.8 \times 10^7$	7.76	Pb <sup>2+</sup>	$1.1 \times 10^{18}$	18.04
Mn <sup>2+</sup>	$6.2 \times 10^{13}$	13.79	Al <sup>3+</sup>	$1.3 \times 10^{16}$	16.13
Fe <sup>2+</sup>	$2.1 \times 10^{14}$	14.33	Fe <sup>3+</sup>	$1.3 \times 10^{25}$	25.1
Co <sup>2+</sup>	$2.0 \times 10^{16}$	16.31	V <sup>3+</sup>	$7.9 \times 10^{25}$	25.9
Ni <sup>2+</sup>	$4.2 \times 10^{18}$	18.62	Th <sup>4+</sup>	$1.6 \times 10^{23}$	23.2

\*Constants are valid at 20°C and ionic strength of 0.1.

Data from G. Schwarzenbach, *Complexometric Titrations*, p. 8. London: Chapman and Hall, 1957.

# CONSTANTES DE FORMAÇÃO CONDICIONAL EDTA

Um cátion ou metal pode ser titulado na presença de outro cátion ou metal, sem interferência, se a diferença entre as constantes de formação condicionais for maior que  $10^4$ .

Exemplo 1: É possível realizar a titulação de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  em uma única amostra? Quais os limites de pH para a titulação dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  separadamente dos íons  $\text{Mg}^{2+}$  com EDTA? Dado  $K_{\text{abs}} \text{CuY}^{2-} = 6,3 \times 10^{18}$  e  $K_{\text{abs}} \text{MgY}^{2-} = 4,9 \times 10^8$ .

Tabela 1: Valores de  $\alpha_4$  para o EDTA.

pH	$\alpha_4$ (EDTA)
0	$1,3 \times 10^{-23}$
1	$1,4 \times 10^{-18}$
2	$2,6 \times 10^{-14}$
3	$2,1 \times 10^{-11}$
4	$3,0 \times 10^{-9}$
5	$2,9 \times 10^{-7}$
6	$1,8 \times 10^{-5}$
7	$3,8 \times 10^{-4}$
8	$4,2 \times 10^{-3}$
9	0,041
10	0,30
11	0,81
12	0,98
13	1,00
14	1,00

