

# DEFINIÇÕES

**Complexo ou íon complexo** é um tipo de composto formado pela reação de um ligante químico com um íon metálico central em que este íon coordena os ligantes ao seu redor.

É semelhante à formação de um **sólido iônico pouco solúvel**, exceto quanto à natureza homogênea do equilíbrio, pois, na complexação, formam-se espécies pouco dissociáveis e não pouco solúveis.

Nas reações de complexação as **Concentrações Analíticas** e **Concentrações de Equilíbrio** são importantes assim como a acidez do meio e o comportamento ácido-base de ânions ou espécies neutras (moléculas) que agem como ligantes químicos e dos próprios cátions coordenantes.

As relações das espécies em equilíbrio são fundamentais para o entendimento dos métodos clássicos analíticos de complexação: separações químicas, volumetria de complexação, gravimetria, métodos instrumentais baseados em formação de íons complexos.

# FORMAÇÃO DE COMPLEXOS

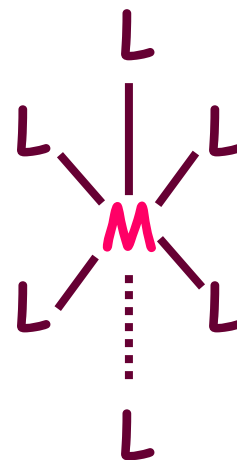
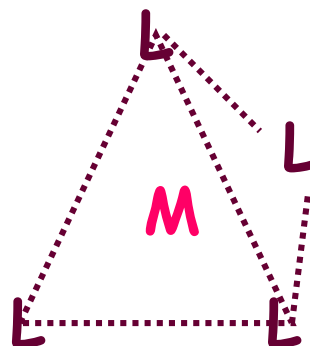
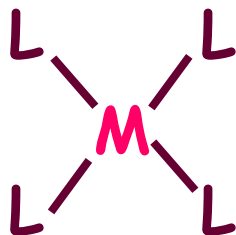
- Para o *íon coordenante*: o número de coordenação é o principal parâmetro.
- Para o *ligante*: número de sítios disponíveis: pares de elétrons (dentes) ou cargas efetivas.

• As espécies doadores, **ou ligantes**, devem ter pelo menos um par de elétrons desemparelhados disponível para formação da ligação.

**Exemplos:** água - aquocomplexos ( $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ ), amônia – aminocomplexos ( $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ) e íons haleto – complexos de halogenetos ( $[\text{FeCl}_6]^{3-}$ )

- O número de ligações covalentes que um cátion tende a formar com doadores de elétrons corresponde ao seu número de coordenação. Valores típicos: 2, 4 e 6.

# FORMAÇÃO DE COMPLEXOS



A espécie formada como resultado da coordenação pode ser eletricamente neutra, positiva ou negativa.

**Exemplo:** Cu(II),  $n = 4$

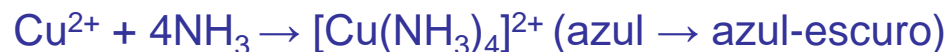
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} \rightarrow$  catiônico

$\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2 \rightarrow$  neutro

$\text{CuCl}_4^{2-} \rightarrow$  aniônico

# ANÁLISE QUALITATIVA

•A formação de complexos na análise qualitativa inorgânica ocorre freqüentemente é utilizada na separação ou identificação. Um dos mais freqüentes fenômenos que ocorre na formação de um íon complexo é uma mudança de cor na solução. Exemplos:



•Um outro fenômeno importante, muitas vezes observado quando da formação de íons complexos, é um *aumento de solubilidade*. Muitos precipitados podem dissolver-se em decorrência da formação de complexos:



# CARACTERÍSTICAS

Para fins analíticos um complexo deve ter as seguintes características:

✓ter elevada ESTABILIDADE, associando-se à estabilidade boas propriedades como: ópticas, de precipitação, de extração líquido-líquido, entre outras propriedades;

✓ter composição constante;

✓apresentar outras propriedades tais como:

1.ABSORTIVIDADE MOLAR elevada: ótima capacidade de absorver radiações UV, visível, em análise espectrofotométrica e colorimétrica;

2.Mostrar boas condições de reação, do ponto de vista físico-químico: reatividade elevada em função do tempo (cinética favorável), temperatura reacional, concentração das espécies em equilíbrio, características de interagir com eletrólitos inerte, de forma previsível,

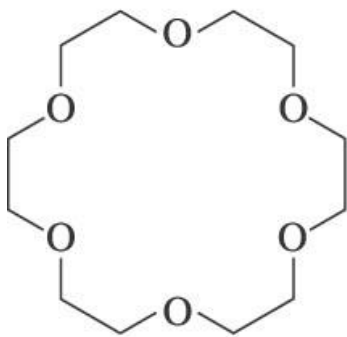
SOLUBILIDADE adequada em solventes não aquosos para extração líquido-líquido, carga e aspectos de polarização que definem solubilidade iônica e não iônica, etc.

# CARACTERÍSTICAS

Um ligante com 1 grupo doador único é chamado de **mono** ou **unidentado**. Exemplo:  $\text{NH}_3$

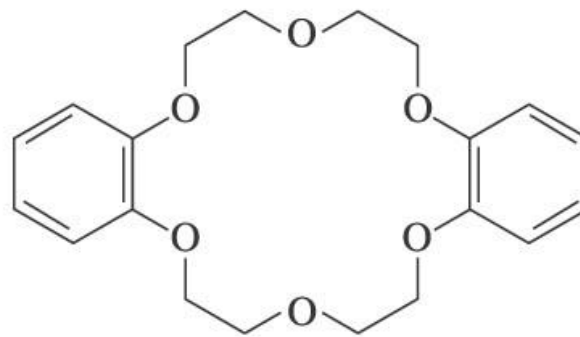
Glicina possui 2 grupos disponíveis para coordenação, portanto é um ligante **bidentado**.

Ligantes **tri**, **tetra**, **penta** e **hexadentados** também são conhecidos.

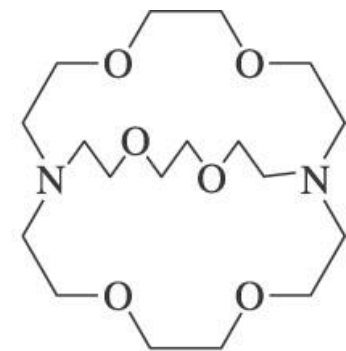


18-crown-6

© 2004 Thomson - Brooks/Cole

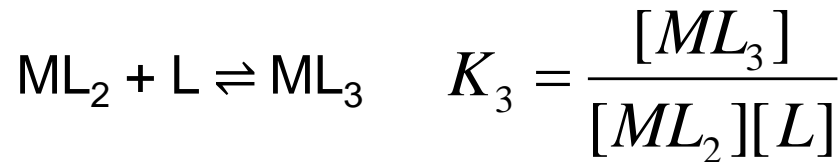
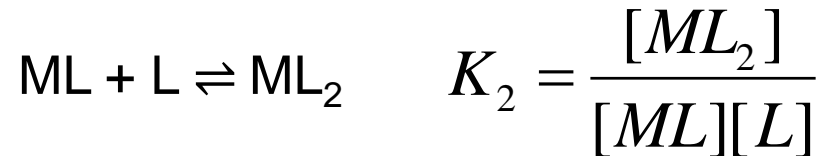


dibenzo-18-crown-6



cryptand 2,2,2

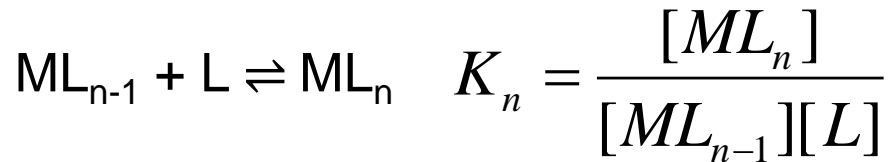
# EQUILÍBRIO DE COMPLEXAÇÃO



⋮

⋮

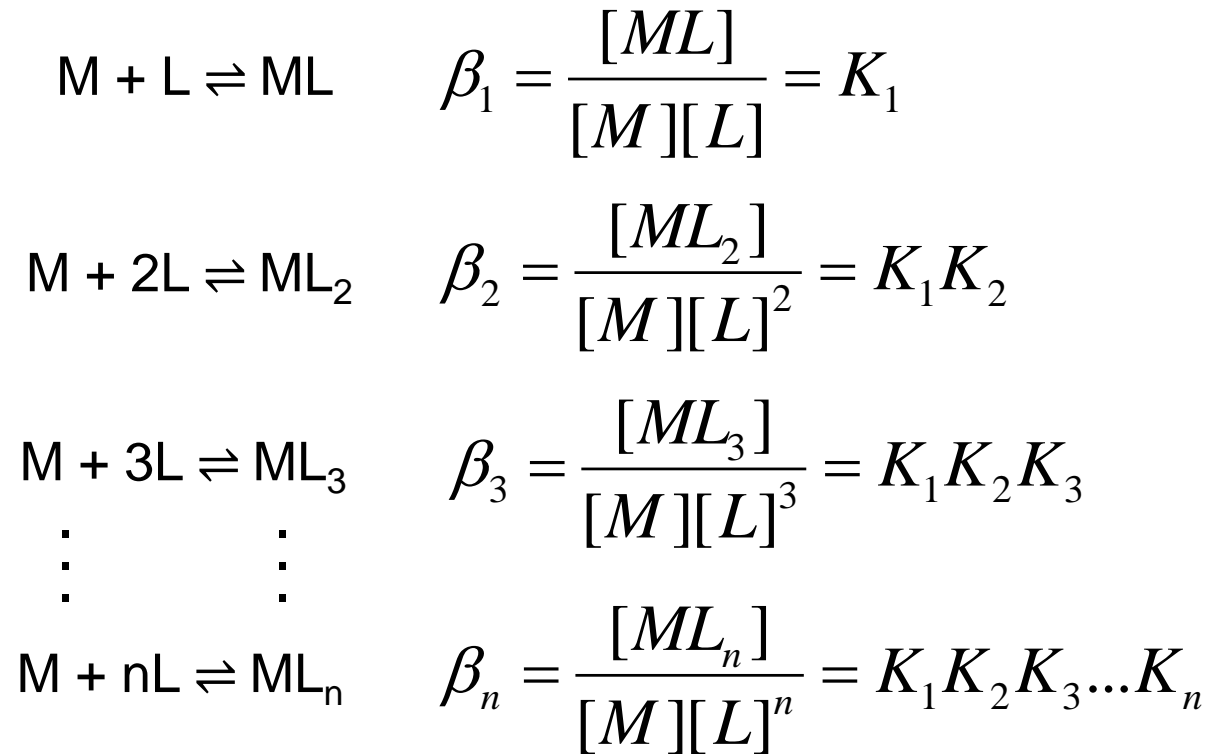
⋮



Formação progressiva

Constante de formação → estabilidade

# EQUILÍBRIO DE COMPLEXAÇÃO



Constantes globais → soma das individuais

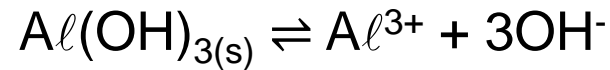


# CONSTANTE DE EQUILÍBRIO

- As 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 também podem ser descritas em função da dissociação dos complexos (constantes de dissociação ou de instabilidade).
- Quanto maior  $K_f$  ou  $K_{est}$   $\rightarrow$  mais estável será o complexo; mais facilmente será formado o complexo.

# Solubilidade - Presença de agentes complexantes

A solubilidade de um precipitado pode aumentar drasticamente na presença de reagentes que formam complexos com o ânion ou cátion do precipitado.

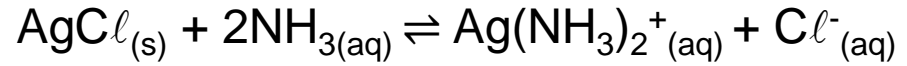
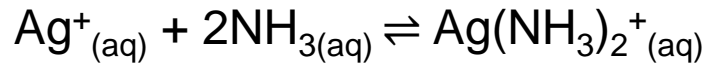
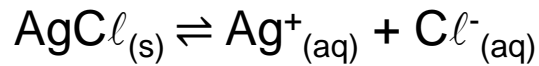


+



# Formação de íons complexos

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = 1,8 \times 10^{-10}$$



$$K_f = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2} = 1,7 \times 10^7$$

$$K = \frac{[Ag(NH_3)_2^+][Cl^-]}{[NH_3]^2} = K_{ps} \times K_f$$

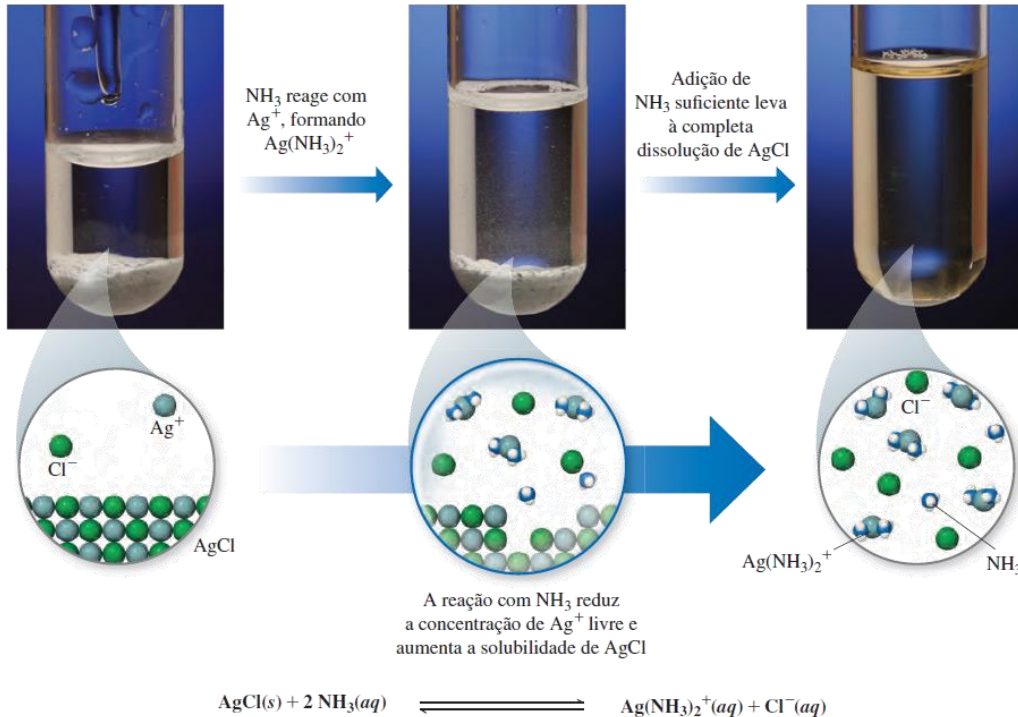


Figura 17.20 O NH<sub>3</sub>(aq) concentrado dissolve o AgCl(s), que tem solubilidade muito baixa em água.

Tabela 17.1 Constantes de formação para alguns íons complexos de metal em água a 25°C.

Íon complexo	K <sub>f</sub>	Equação de equilíbrio
Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1,7 × 10 <sup>7</sup>	Ag <sup>+</sup> (aq) + 2 NH <sub>3</sub> (aq) ⇌ Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> (aq)
Ag(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1 × 10 <sup>21</sup>	Ag <sup>+</sup> (aq) + 2 CN <sup>-</sup> (aq) ⇌ Ag(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup> (aq)
Ag(S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>3-</sup>	2,9 × 10 <sup>13</sup>	Ag <sup>+</sup> (aq) + 2 S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (aq) ⇌ Ag(S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>3-</sup> (aq)
CdBr <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	5 × 10 <sup>3</sup>	Cd <sup>2+</sup> (aq) + 4 Br <sup>-</sup> (aq) ⇌ CdBr <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (aq)
Cr(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	8 × 10 <sup>29</sup>	Cr <sup>3+</sup> (aq) + 4 OH <sup>-</sup> (aq) ⇌ Cr(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> (aq)
Co(SCN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1 × 10 <sup>3</sup>	Co <sup>2+</sup> (aq) + 4 SCN <sup>-</sup> (aq) ⇌ Co(SCN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (aq)
Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	5 × 10 <sup>12</sup>	Cu <sup>2+</sup> (aq) + 4 NH <sub>3</sub> (aq) ⇌ Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup> (aq)
Cu(CN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1 × 10 <sup>25</sup>	Cu <sup>2+</sup> (aq) + 4 CN <sup>-</sup> (aq) ⇌ Cu(CN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (aq)
Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>	1,2 × 10 <sup>9</sup>	Ni <sup>2+</sup> (aq) + 6 NH <sub>3</sub> (aq) ⇌ Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>2+</sup> (aq)
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	1 × 10 <sup>35</sup>	Fe <sup>2+</sup> (aq) + 6 CN <sup>-</sup> (aq) ⇌ Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup> (aq)
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	1 × 10 <sup>42</sup>	Fe <sup>3+</sup> (aq) + 6 CN <sup>-</sup> (aq) ⇌ Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> (aq)

# Exercícios

Calcule a concentração de  $\text{Ag}^+$  presente em uma solução no equilíbrio quando amônia concentrada é adicionada à uma solução  $0,010 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{AgNO}_3$  para fornecer uma concentração no equilíbrio de  $[\text{NH}_3] = 0,20 \text{ mol L}^{-1}$ . Despreze a pequena variação de volume que ocorre quando  $\text{NH}_3$  é adicionado.

Calcule  $[\text{Cr}^{3+}]$  em equilíbrio com  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$  quando  $0,010 \text{ mol}$  de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  for dissolvido em  $1 \text{ L}$  de solução tamponada a um pH de  $10,0$ .

Calcule a solubilidade molar do  $\text{AgBr}$  em  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NH}_3$ . Dado:  $K_{\text{ps}} = 5 \times 10^{-13}$  e  $K \text{ Ag}(\text{NH}_3)_2^+ = 1,7 \times 10^7$ .

Calcule a solubilidade de  $\text{CuI}$  na presença de  $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de solução de  $\text{KI}$ . Dado:  $K_{\text{ps}} = 1,0 \times 10^{-12}$  e  $K_{\text{f2}} (\text{CuI}_2^-) = 7,9 \times 10^{-4}$ .

Determine as concentrações das espécies  $\text{PbI}^+$ ,  $\text{PbI}_2(\text{aq})$ ,  $\text{PbI}_3^-$  e  $\text{PbI}_4^{2-}$  em uma solução saturada com  $\text{PbI}_2(\text{s})$ , contendo  $\text{I}^-$  na concentração de (a)  $0,001 \text{ mol L}^{-1}$  e (b)  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ .  $K_{\text{ps}} (\text{PbI}_2) = 7,9 \times 10^{-9}$

# TIPOS DE COMPLEXANTES

Há dos tipos de ligantes: INORGÂNICOS e ORGÂNICOS, empregados para a formação de complexos em Química Analítica.

## INORGÂNICOS:

- Tiocianato e isocianatos, azoteto e outros pseudo-haletos: para íons Fe(III), Co(II), Mo(III), Bi(II), Nb(IV), Rh(III), entre outros íons.
- Peróxidos: para a formação de peroxilas, complexos de titânio, vanádio e nióbio.
- Hétero-poliácidos de fósforo, arsênio, silício, vanádio, antimônio, entre outros elementos.

## ORGÂNICOS:

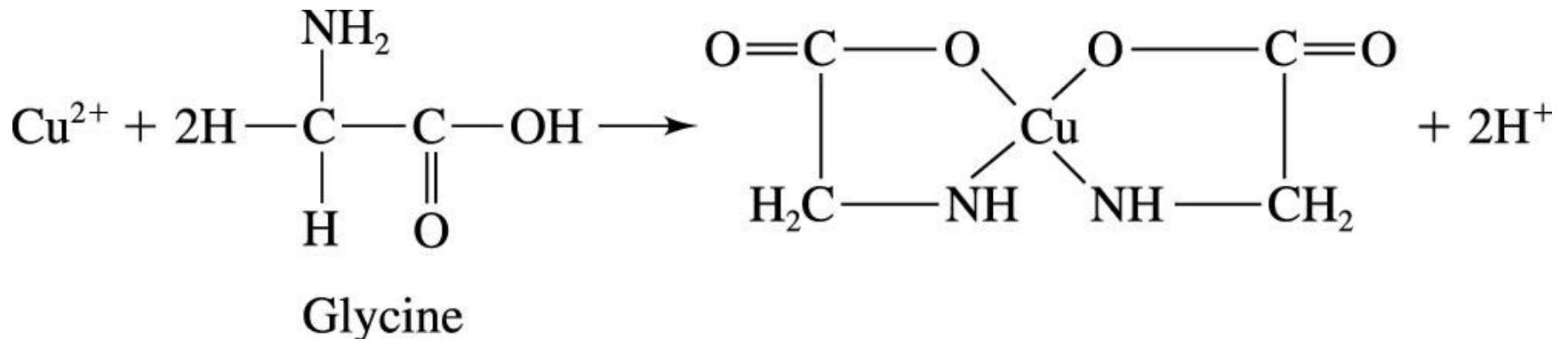
- Agentes quelantes que formam sais de complexos internos.

# TIPOS DE COMPLEXANTES



O termo QUELANTE vem do grego: “CHELE” = GARRA, DENTE – Associa-se a pares de elétrons que formam ligações coordenadas na formação do complexo, ou seja: “MORDENDO O ÍON”.

Exemplo:



# LIGANTES ORGÂNICOS

Muitos agentes orgânicos diferentes têm-se tornado importantes a química analítica por causa de sua sensibilidade inerente e seletividade potencial ao reagir com íons metálicos.

Esses reagentes são particularmente úteis na precipitação de metais, ao se ligarem aos metais para prevenir interferências, na extração de metais de um solvente para outro e na formação de complexos que absorvem luz em determinações espectrofotométricas.

Os reagentes orgânicos mais úteis formam complexos tipo quelato com íons metálicos.

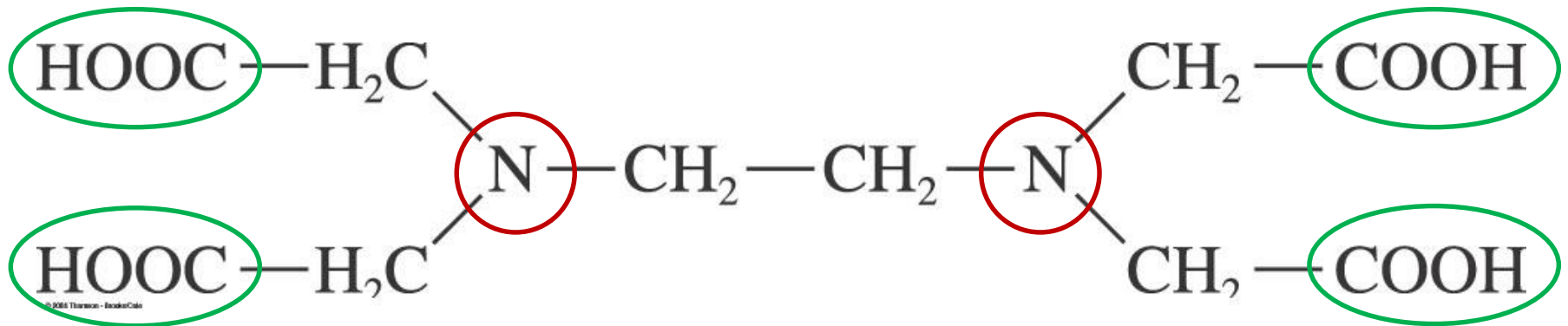
Muitos reagentes orgânicos são utilizados para converter íons metálicos em formas que podem ser rapidamente extraídas da água para a fase orgânica imiscível.

# LIGANTES ORGÂNICOS

Os sais de complexo interno são formados por reagentes orgânicos que apresentam numa mesma molécula, doadores e aceptores eletrônicos (grupoamento ÁCIDO e BÁSICO, ao mesmo tempo):

## EDTA É UM LIGANTE HEXADENTADO

➤ um dos reagentes mais importantes e mais usados.



## ÁCIDO ETILENO DIAMINO TETRA ACÉTICO

Diferente força  
eletrolítica



4 grupos carboxílicos e 2 grupos amínicos

$$K_1 = 1,02 \times 10^{-2}$$

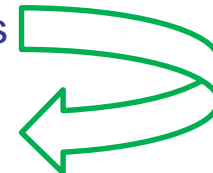
$$K_2 = 2,14 \times 10^{-3}$$

$$K_3 = 6,92 \times 10^{-7}$$

$$K_4 = 5,50 \times 10^{-11}$$

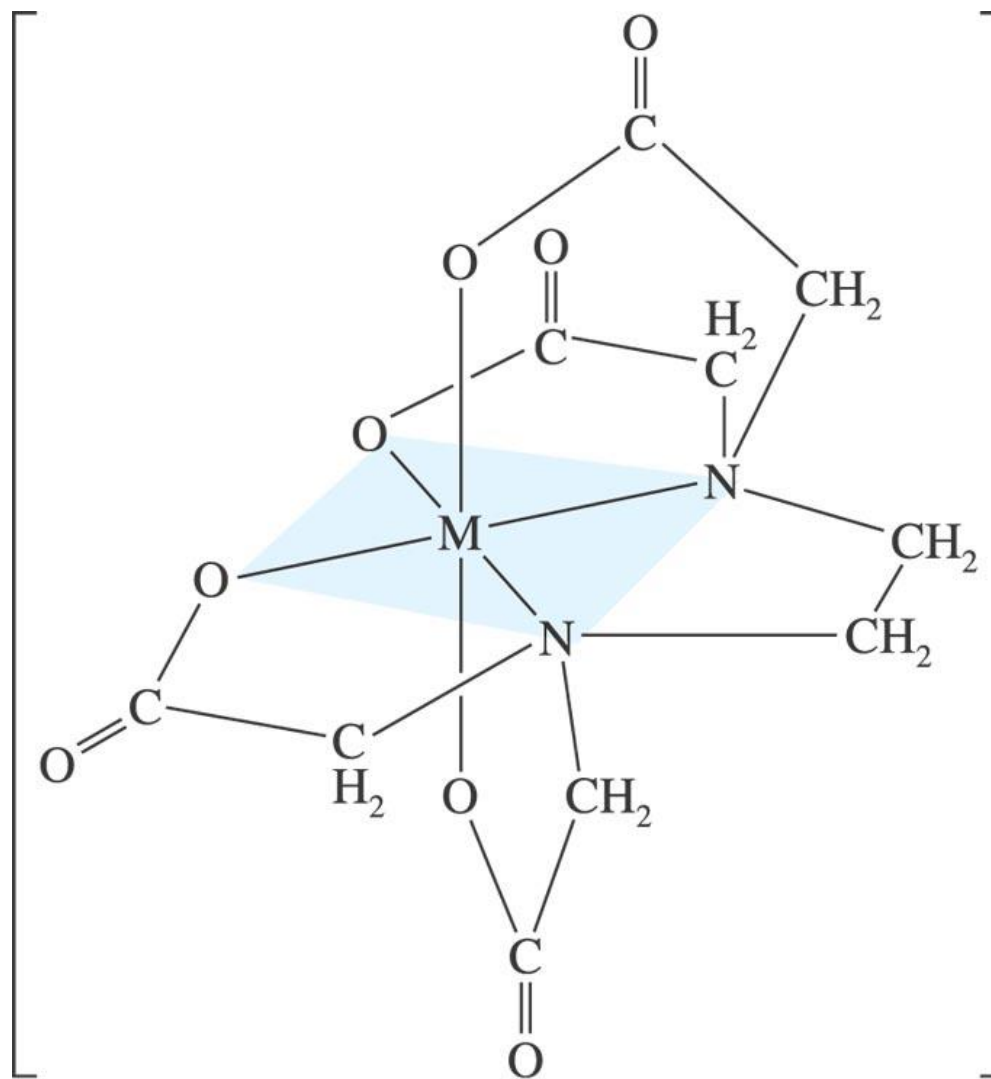
$$K_5 = 7,80 \times 10^{-7}$$

$$K_6 = 2,24 \times 10^{-12}$$



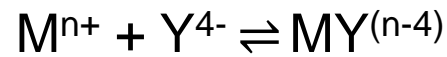
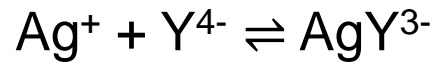


# COMPLEXOS COM EDTA



# COMPLEXOS DO EDTA COM ÍONS METÁLICOS

O EDTA combina com íons metálicos na proporção de 1:1 não importando a carga do cátion.



$$K_{MY} = \frac{[\text{MY}^{(n-4)}]}{[\text{M}^{n+}][\text{Y}^{4-}]}$$

# CONSTANTES DE FORMAÇÃO DOS COMPLEXOS DE EDTA

TABLE 17-3

Formation Constants for EDTA Complexes

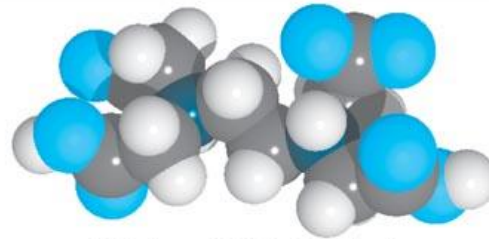
Cation	$K_{MY}^*$	$\log K_{MY}$	Cation	$K_{MY}$	$\log K_{MY}$
Ag <sup>+</sup>	$2.1 \times 10^7$	7.32	Cu <sup>2+</sup>	$6.3 \times 10^{18}$	18.80
Mg <sup>2+</sup>	$4.9 \times 10^8$	8.69	Zn <sup>2+</sup>	$3.2 \times 10^{16}$	16.50
Ca <sup>2+</sup>	$5.0 \times 10^{10}$	10.70	Cd <sup>2+</sup>	$2.9 \times 10^{16}$	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.

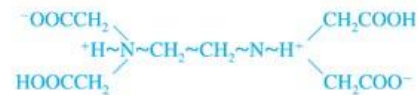
Data from G. Schwarzenbach, *Complexometric Titrations*, p. 8. London: Chapman and Hall, 1957.

# PROPRIEDADES ÁCIDO-BASE DO EDTA

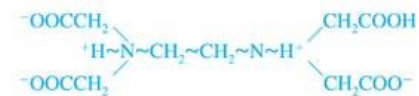
EM SOLUÇÃO AQUOSA, EDTA EXISTE NA FORMA ANFIPRÓTICA



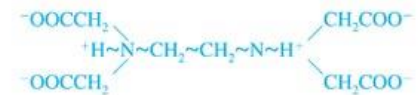
Molecular model of the  $H_4Y$  zwitterion.



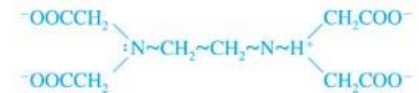
(a)  $H_4Y$



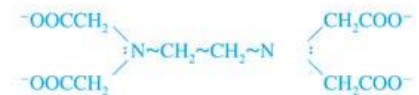
(b)  $H_3Y^-$



(c)  $H_2Y^{2-}$

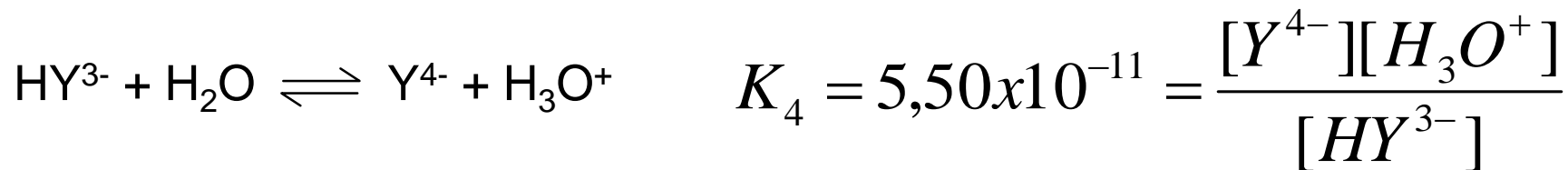
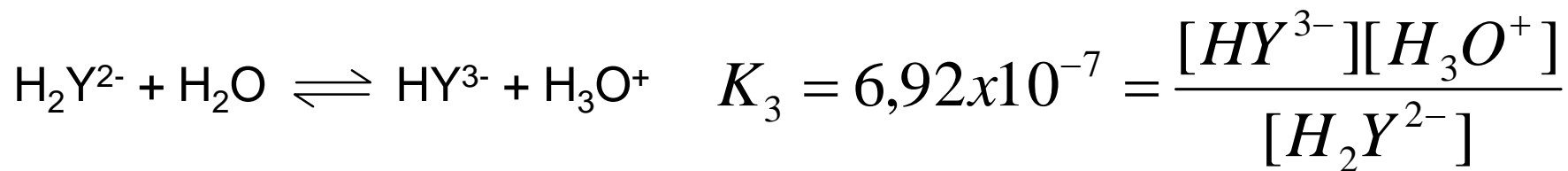
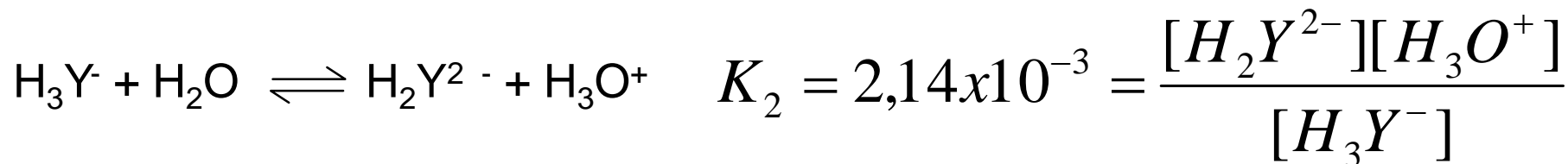
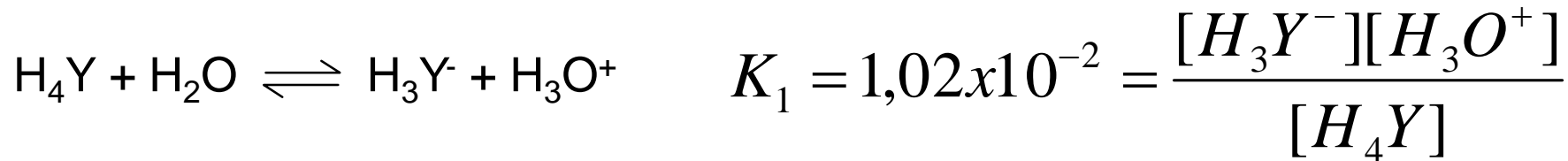


(d)  $HY^{3-}$



(e)  $Y^{4-}$

# PROPRIEDADES ÁCIDO-BASE DO EDTA



# DISTRIBUIÇÃO DAS ESPÉCIES

Concentração molar total das espécies de EDTA:

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

Lei da conservação das massas

$$\alpha_0 = \frac{[H_4Y]}{c_T}$$

$$\alpha_1 = \frac{[H_3Y^-]}{c_T}$$

$$\alpha_2 = \frac{[H_2Y^{2-}]}{c_T}$$

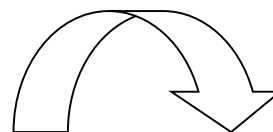
$$\alpha_3 = \frac{[HY^{3-}]}{c_T}$$

$$\alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{c_T}$$

# DISTRIBUIÇÃO DAS ESPÉCIES

$$D = [H^+]^4 + K_1[H^+]^3 + K_1K_2[H^+]^2 + K_1K_2K_3[H^+] + K_1K_2K_3K_4$$

$$\alpha_0 = \frac{[H_4Y]}{c_T} = \frac{[H^+]^4}{D}$$



$$\alpha_1 = \frac{[H_3Y^-]}{c_T} = \frac{K_1[H^+]^3}{D}$$

$\alpha = f(K_a, H^+)$

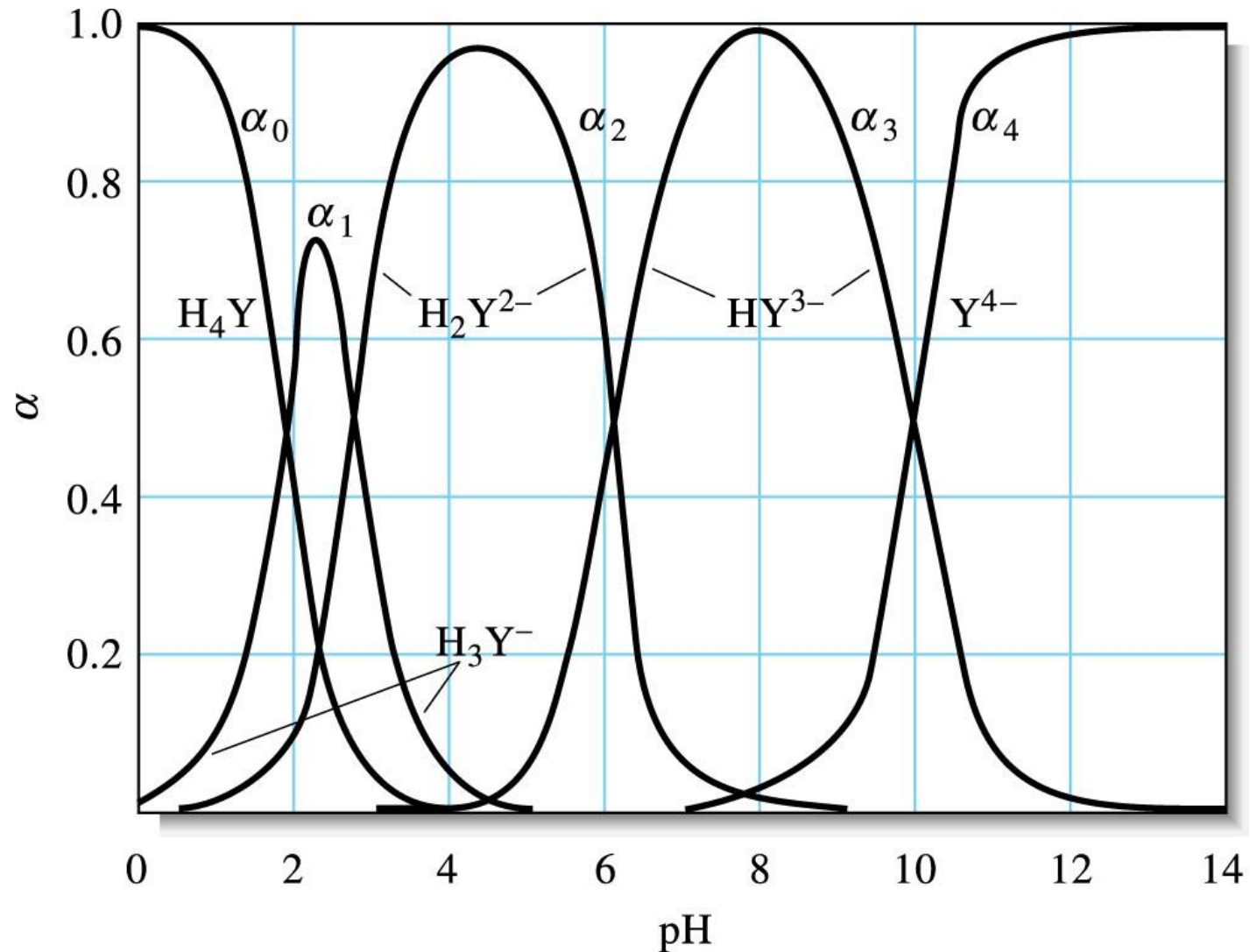
$$\alpha_2 = \frac{[H_2Y^{2-}]}{c_T} = \frac{K_1K_2[H^+]^2}{D}$$

$$\alpha_3 = \frac{[HY^{3-}]}{c_T} = \frac{K_1K_2K_3[H^+]}{D}$$

$$\alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{c_T} = \frac{K_1K_2K_3K_4}{D}$$

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 = 1$$

# DISTRIBUIÇÃO DAS ESPÉCIES





$\alpha_{Y^{4-}}$  e pH com os valores das constantes referentes à temperatura de 20 °C e força iônica 0,1000 mol L<sup>-1</sup>

pH	$\alpha_{Y^{4-}}$	pH	$\alpha_{Y^{4-}}$
2,0	$2,6 \times 10^{-14}$	8,0	$4,2 \times 10^{-3}$
3,0	$2,1 \times 10^{-11}$	9,0	$4,1 \times 10^{-2}$
4,0	$3,0 \times 10^{-9}$	10,0	$3,0 \times 10^{-1}$
5,0	$2,9 \times 10^{-7}$	11,0	$8,1 \times 10^{-1}$
6,0	$1,8 \times 10^{-5}$	12,0	$9,8 \times 10^{-1}$
7,0	$3,8 \times 10^{-4}$	-	-

**Treino:**

Calcule a fração do EDTA presente como  $Y^{4-}$  em uma solução com pH = 8,0. Dados:

$$K_1 = 1,0 \times 10^{-2}, K_2 = 2,1 \times 10^{-3}, K_3 = 6,92 \times 10^{-7}, K_4 = 5,50 \times 10^{-11}.$$

# OUTROS AGENTES COMPLEXANTES ORGÂNICOS

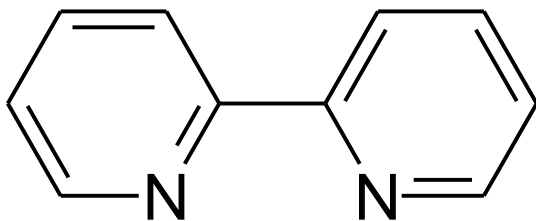
**TABLE 17-2**

## Organic Reagents for Extracting Metals

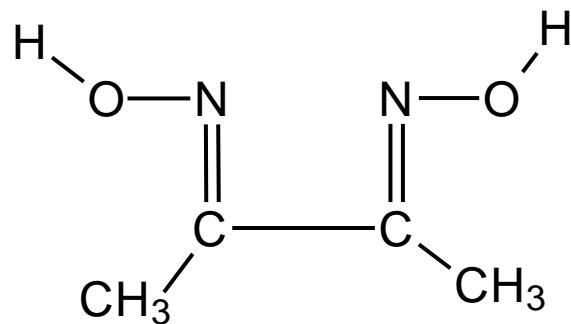
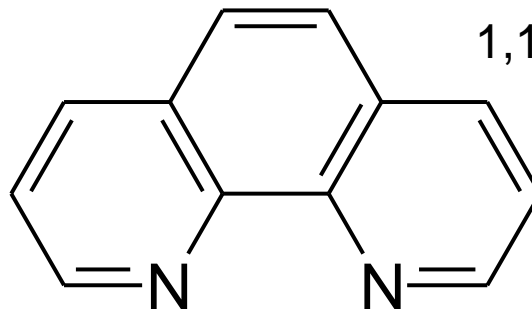
Reagent	Metal Ions Extracted	Solvents
8-Hydroxyquinoline	$Zn^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Al^{3+}$ , many others	Water → Chloroform ( $CHCl_3$ )
Diphenylthiocarbazone (dithizone)	$Cd^{2+}$ , $Co^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Pb^{2+}$ , many others	Water → $CHCl_3$ , or $CCl_4$
Acetylacetone	$Fe^{3+}$ , $Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , U(VI), many others	Water → $CHCl_3$ , $CCl_4$ , or $C_6H_6$
Ammonium pyrrolidine dithiocarbamate	Transition metals	Water → Methyl isobutyl ketone
Tenoyltrifluoroacetone	$Ca^{2+}$ , $Sr^{2+}$ , $La^{3+}$ , $Pr^{3+}$ , other rare earths	Water → Benzene
Dibenzo-18-crown-6	Alkali metals, some alkaline earths	Water → Benzene

# OUTROS AGENTES COMPLEXANTES ORGÂNICOS

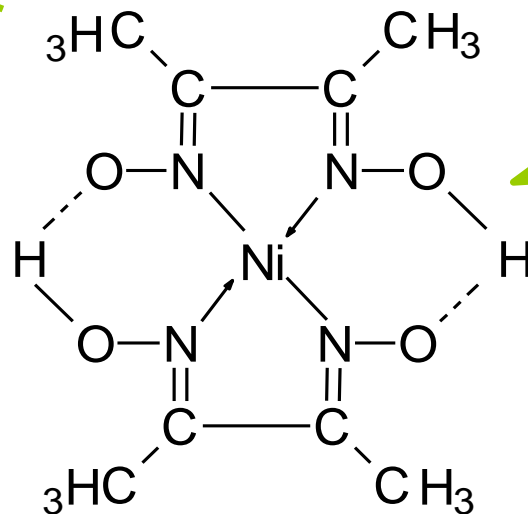
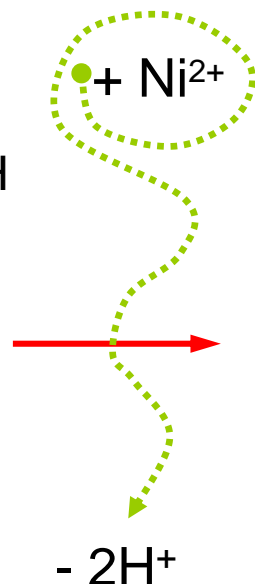
Dipiridina



1,10 -fenantrolina



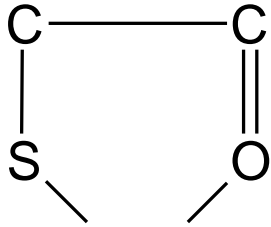
Dimetilgloxima



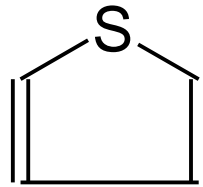
Dimetilgloximato  
de níquel

# OUTROS AGENTES COMPLEXANTES ORGÂNICOS

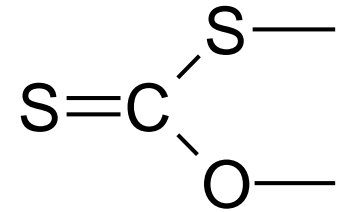
Tiocomplexantes:



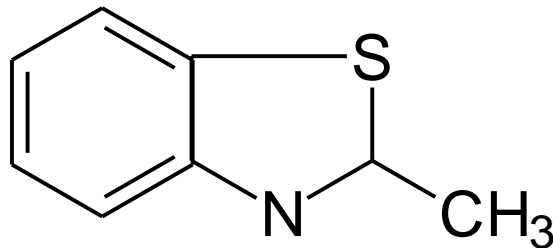
Ácido tioglicólico



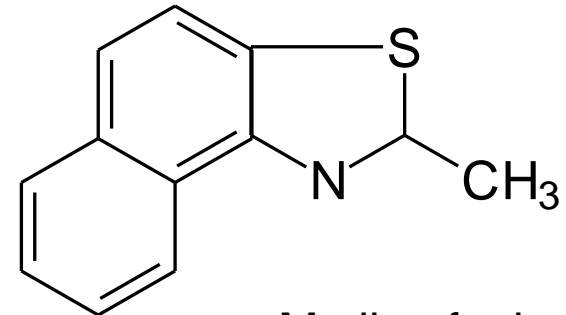
Tiofeno



Xantatos

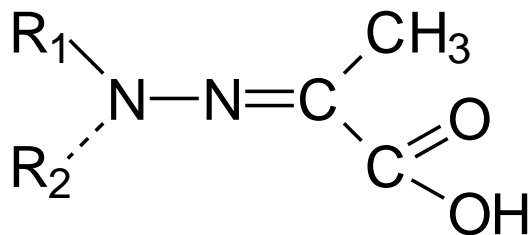


Metil benzotiazol

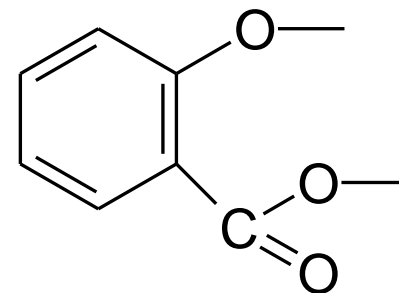


Metil naftotiazol

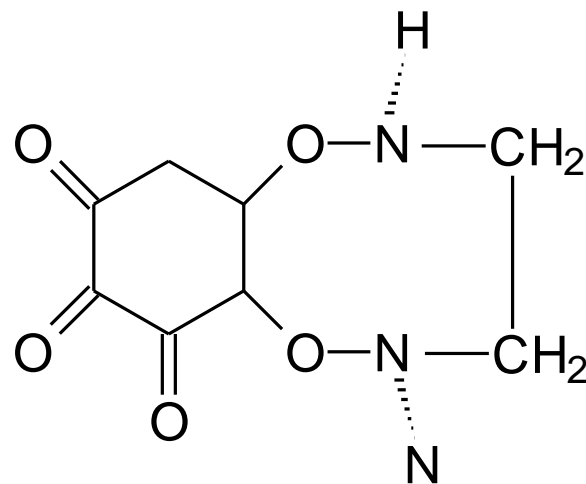
# OUTROS TIPOS DE LIGANTES NITROGENADOS OU OXIGENADOS



Hidrazonas

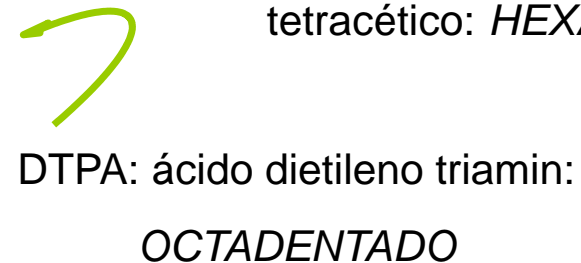
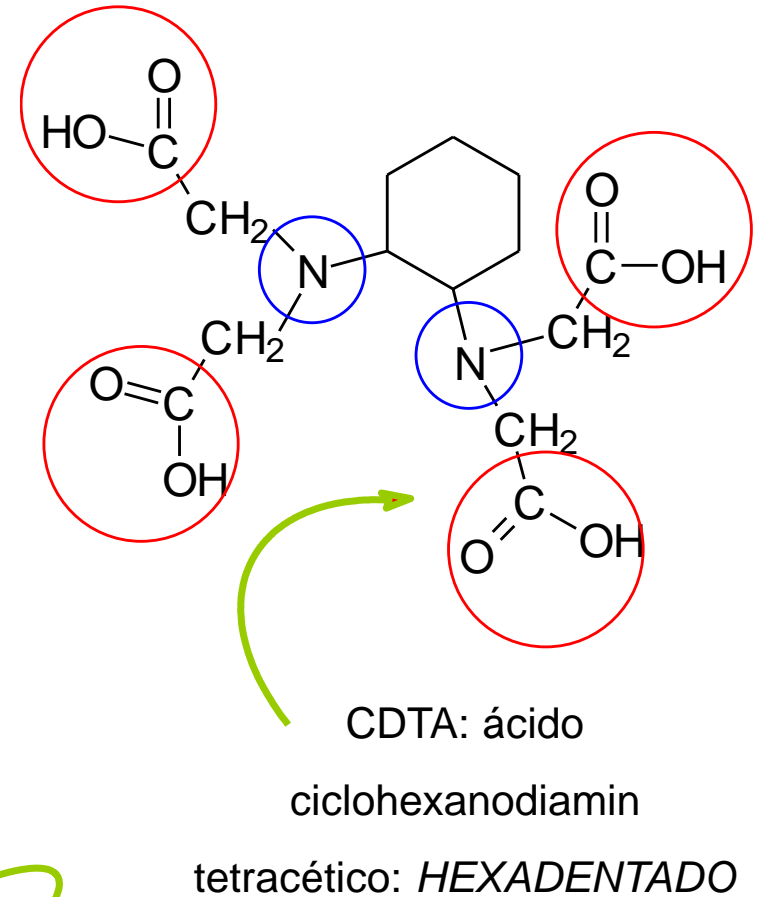
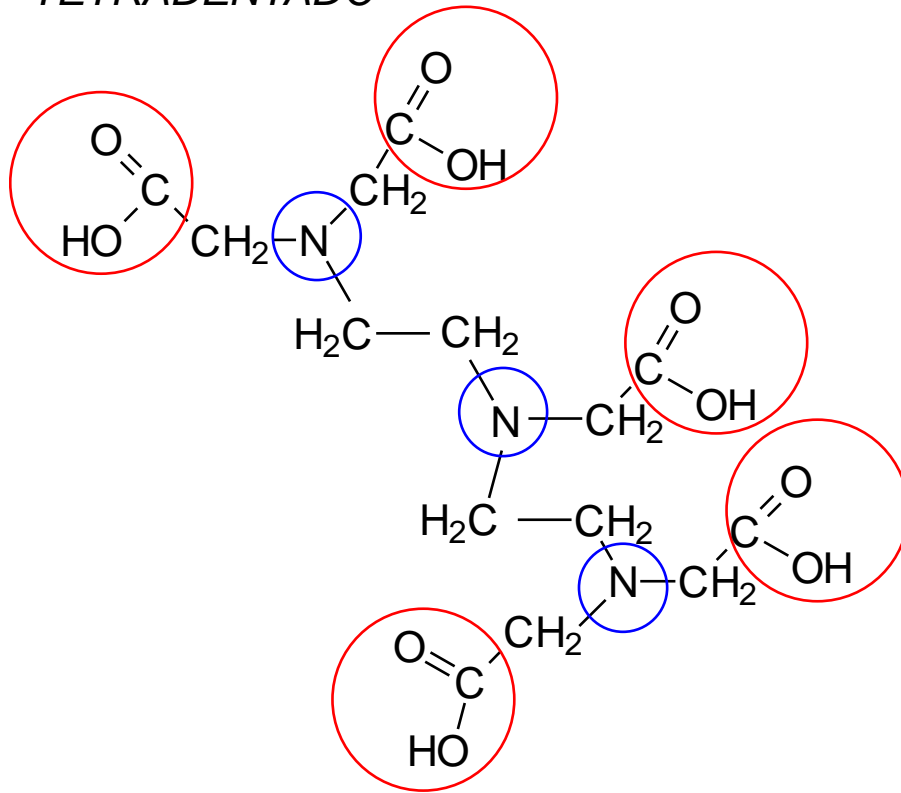
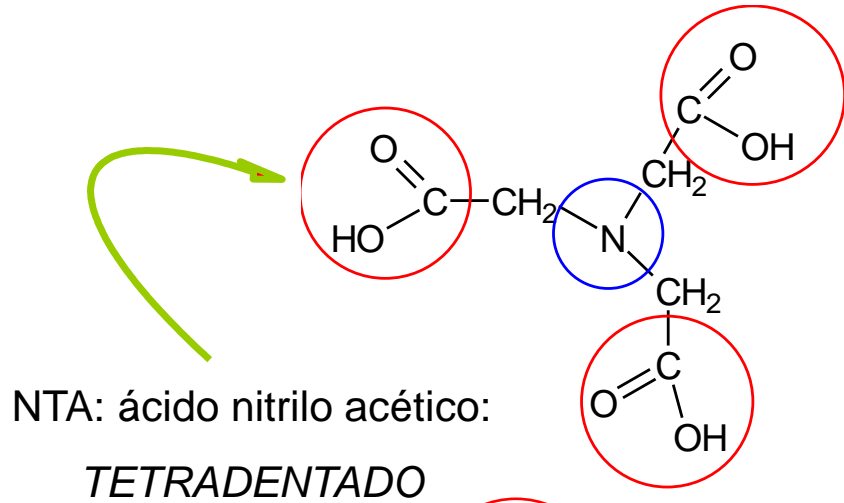


Salicilato



Rodizona

# LIGANTES CORRELATOS AO EDTA

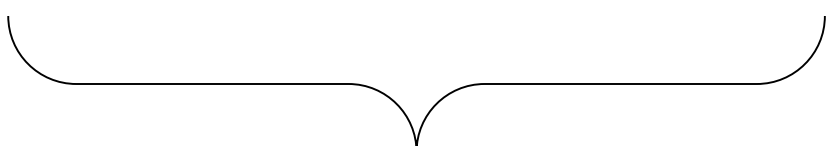


# CONSTANTE DE FORMAÇÃO CONDICIONAL

Concentração molar total das espécies de EDTA:

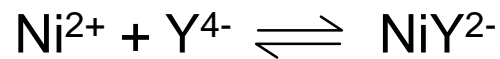
$$c_T = [H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}]$$

$$K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} \quad \alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{c_T}$$


$$K'_{MY} = \alpha_4 K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)}]}{[M^{n+}]} \times \frac{1}{c_T}$$

# EXEMPLO

Calcule a concentração de equilíbrio de  $\text{Ni}^{2+}$  em solução com uma concentração analítica de  $\text{NiY}^{2-}$  igual a  $0,0150 \text{ mol L}^{-1}$  em pH (a) 3,0 e (b) 8,0.



$$K_{\text{NiY}} = \frac{[\text{NiY}^{2-}]}{[\text{Ni}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} = 4,2 \times 10^{18}$$

$$[\text{NiY}^{2-}] = 0,0150 - [\text{Ni}^{2+}]$$

Muito pequena

O complexo é a única fonte de  $\text{Ni}^{2+}$  e EDTA:

$$[\text{Ni}^{2+}] = [\text{Y}^{4-}] + [\text{HY}^{3-}] + [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] + [\text{H}_3\text{Y}^-] + [\text{H}_4\text{Y}] = c_T$$



$$K'_{NiY} = \frac{[NiY^{2-}]}{[Ni^{2+}]c_T} = \frac{0,0150}{[Ni^{2+}]^2} = \alpha_4 \times 4,2 \times 10^{18}$$

$$\alpha_4 = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{[H^+]^4 + K_1 [H^+]^3 + K_1 K_2 [H^+]^2 + K_1 K_2 K_3 [H^+] + K_1 K_2 K_3 K_4}$$

$$pH = 3 \rightarrow \alpha_4 = 2,5 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1} \rightarrow [Ni^{2+}] = 1,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$pH = 8 \rightarrow \alpha_4 = 5,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \rightarrow [Ni^{2+}] = 8,1 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$$


↑pH - ↑α<sub>4</sub>

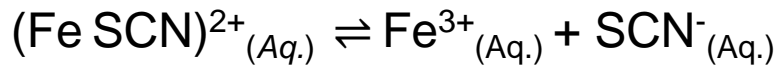
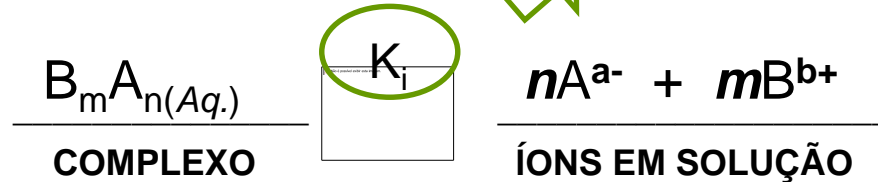
# EXERCÍCIO

Calcule a concentração de  $\text{Ni}^{2+}$  em uma solução que foi preparada pela mistura de 50,0 mL de  $\text{Ni}^{2+}$  0,0300 mol L<sup>-1</sup> com 50,00 mL de EDTA 0,0500 mol L<sup>-1</sup>. A mistura foi tamponada a pH 3,0.  $K_{\text{NiY}} = 4,20 \times 10^{18}$ .

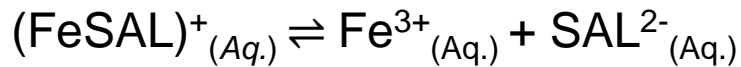
# RELAÇÕES DE EQUILÍBRIO ENVOLVENDO ÍONS COMPLEXOS

Substituição de ligantes e mascaramento:

Dissociação do complexo 



$$K_{i_1} = \frac{[Fe^{3+}][SCN^{-}]}{[(FeSCN)^{2+}]} = 5,0 \times 10^{-3}$$



$$K_{i_2} = \frac{[Fe^{3+}][SAL^{2-}]}{[(FeSAL)^{+}]} = 4,0 \times 10^{-17}$$

O íon complexo  $(FeSAL)^{+}$  é muito mais estável do que o  $(FeSCN)^{2+}$ .

Tais considerações são úteis para explicar, no equilíbrio, o DESLOCAMENTO OU SUBSTITUIÇÃO DE LIGANTES em compostos de coordenação.



Utilizando as  
constantes

$$K_E = \frac{[(FeSAL)^+][SCN^-]}{[(FeSCN)^{2+}][SAL^{2-}]}$$

$$K_E = \frac{K_{i_1} [(FeSAL)^+][(FeSCN)^{2+}][Fe^{3+}]}{K_{i_2} [Fe^{3+}][(FeSCN)^{2+}][(FeSAL)^+]}$$

$$K_E = \frac{K_{i_1}}{K_{i_2}} = \frac{5,0 \times 10^{-3}}{4,0 \times 10^{-17}} = 1,25 \times 10^{14}$$

Equilíbrio totalmente voltado para a substituição do ligante tiocianato pelo salicilato.

Este é o princípio básico do “mascaramento”, ou seja, procedimento de deslocamento seletivo de ligantes para eliminar uma possível interferência.

É o que ocorre quando se faz análise de íons Fe(III), com salicilato em solução que contenha tiocianato:

$(\text{FeSCN})^{2+}_{(Aq.)} \rightarrow$  **vermelho** → descolore

Adiciona-se fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) em meio fortemente alcalino:

$(\text{FeSAL})^+_{(Aq.)} \rightarrow$  **vermelho** → mantém a cor

No caso, o fosfato em meio alcalino, mascara a cor do complexo  $(\text{FeSCN})^{2+}$  por deslocamento de ligantes. Sendo o complexo  $(\text{FeSAL})^+$  mais estável, não ocorre o mascaramento da cor. O fosfato é o “agente mascarante” empregado.