chemkeys®
Liberdade para aprender

doi: 10.20396/chemkeys.v7i00.20924

Determinação do Número de Coordenação de um Complexo por Titulação

João Carlos de Andrade *
andradej@unicamp.br

Deborah de Alencar Simoni
dsimoni@unicamp.br
Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química

Informações sobre o artigo

Histórico

Submetido em 08 de setembro de 2025
Aceito em 29 de outubro de 2025

Palavras-chave:

Complexo mononuclear
Composto de coordenação
Número de coordenação
Constante global de formação
Titulação por precipitação
Ácidos e bases de Lewis
Solubilidade
Produto de solubilidade

Resumo

Em princípio, um composto de coordenação mononuclear (também conhecido como complexo) é um arranjo formado pela interação de um íon (ou átomo) metálico central, chamado de "núcleo", com átomos, íons ou moléculas ao seu redor, chamados "ligantes". O número de ligantes que formam ligações coordenadas é denominado número de coordenação, que depende da configuração eletrônica do íon (ou átomo) central, da sua carga e do seu tamanho, entre outros fatores. Neste experimento didático, o objetivo é determinar o número de coordenação e a constante global de formação do complexo diamino-prata(I), utilizando a técnica de titulação por precipitação. Isso pode ser feito calculando as concentrações de íons prata não complexados presentes em misturas preparadas com quantidades constantes de íons prata(I) e quantidades crescentes de amônia. As concentrações remanescentes de íons [Ag^+] em solução são determinadas por meio da titulação com uma solução padronizada de íons brometo. Embora a parte experimental pareça ser de execução simples, a prática exige habilidades técnicas para o manuseio correto dos instrumentos básicos utilizados em um laboratório de análises e o conhecimento sobre funções logarítmicas. Além disso, a interpretação dos resultados requer alguns conhecimentos teóricos, como o conceito de ácidos e bases de Lewis, o entendimento dos fenômenos de solubilidade e do produto de solubilidade, dos balanceamentos de carga e de massa e das constantes de formação dos complexos. O processamento dos dados experimentais e a construção de gráficos são conhecimentos essenciais.

(cc) BY-NC-SA

Introdução

Em princípio, qualquer espécie química em solução, formada por combinação de duas ou mais espécies mais simples que possam existir independentemente, poderia ser chamada de complexo. No entanto, a formação dos compostos de coordenação não tinha uma explicação razoável até 1893, quando Alfred Werner publicou um artigo intitulado "Contribuição para a constituição de conexões inorgânicas" [1], no qual formula uma teoria sobre os complexos a partir de observações e dados experimentais. Proposta antes da descoberta do elétron em 1896 e antes da formulação da teoria eletrônica, foi a primeira tentativa de explicar a ligação existente em complexos de coordenação [2-6].

A existência desses compostos também pode ser interpretada como uma interação ácido-base de Lewis [7,8]. De acordo com a IUPAC [9], basicamente, qualquer combinação de cátions (ácidos de Lewis) com moléculas ou ânions contendo pares de elétrons livres (bases de Lewis) pode ser chamada de composto de coordenação (complexo) e as interações entre eles podem ser eletrostáticas, covalentes ou uma mistura de ambas. Um complexo apresenta-se geralmente como íons positivos ou negativos, mas também podem existir como moléculas sem cargas. As espécies químicas que rodeiam os cátions bem de perto, formando algum tipo de ligação, são chamados de ligantes e o cátion metálico, de átomo central. Simplificadamente, os átomos que possuem um subnível ***d*** incompleto ou que possam vir a formar cátions com um subnível ***d*** incompleto, são excelentes ácidos de Lewis e formam ligações covalentes coordenadas com moléculas (ou íons) que agem como bases de Lewis.

O número de ligantes que forma ligações coordenadas

*Autor para contato

com o íon central é denominado número de coordenação, sendo determinado pela configuração eletrônica do íon central, sua carga e seu tamanho, dentre outros fatores. Geralmente os números de coordenação variam de 2 a 8, sendo os números 2, 4 e 6 os mais comuns [10-11].

O número de coordenação do íon metálico e a geometria do complexo também estão interrelacionados. Por exemplo, o número de coordenação da prata o complexo diaminoprata (I), $[Ag(NH_3)_2^+]$, é dois e o íon complexo é linear, enquanto no complexo tetraminozinco (II), $[Zn(NH_3)_4^{2+}]$, o número de coordenação do zinco é quatro e o complexo é tetraédrico. É possível também se observar uma geometria quadrado planar com um número de coordenação 4, como por exemplo, no íon complexo tetraminocobre (II), $[Cu(NH_3)_4^{2+}]$, do composto $[Cu(NH_3)_4](NO_2)_2$ [12]. Outras espécies iônicas, como o hexaaminocromo (III), $[Cr(NH_3)_6^{3+}]$, apresentam número de coordenação seis, e o complexo é octaédrico. Os complexos octaédricos são os mais comuns entre os metais de transição.

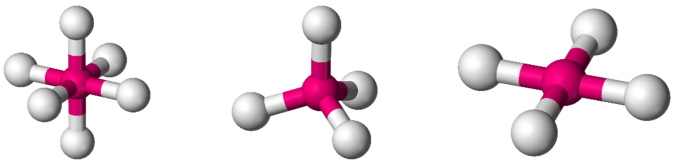


Figura 1. Estruturas idealizadas de compostos com geometrias de coordenação octaédrica (à esquerda), tetraédrica (ao meio) e quadrado planar (à direita). Ver https://en.wikipedia.org/wiki/Coordination_geometry. Domínio público.

Aquocomplexos dos metais da primeira série de transição

Como a água é uma base de Lewis, ela também forma complexos os íons metálicos dos elementos do bloco ***d*** da tabela periódica. Todos os íons dos metais da primeira série de transição tendem a se apresentar em solução aquosa como aquo-íons sob fórmula geral $[M(H_2O)_x^{n+}]$ (**n**= 2 ou 3 e, geralmente, 2≤**x**≤6). Por isso, ao se dissolver sais inorgânicos simples em água, como por exemplo o cloreto de ferro (II), ocorre rapidamente a formação de ligações entre os íons metálicos e as moléculas do solvente para formar o complexo de coordenação $[Fe(H_2O)_6^{2+}]$, fracamente solvatado pelas demais moléculas de solvente circundante (camada de solvatação). A maioria desses aquocomplexos possui um número de coordenação seis, formando complexos octaédricos, nos quais seu ligantes ocupam os vértices de um octaedro, com o íon metálico localizado ao centro, mas também podem formar complexos com um número de coordenação quatro. Nesses casos as geometrias possíveis são a tetraédrica ou a quadrado planar. Por exemplo, os aquocompostos de Co(II) podem formar complexos tanto com simetria octaédrica como com simetria tetraédrica [10-11]

$$[Co(H_2O)_6^{2+}] = [Co(H_2O)_4^{2+}] + 2H_2O$$

mas os íons complexos hexaaquocobalto (II) octaédricos, são largamente predominantes [13].

A reação utilizada para a identificação dos íons cobalto (II) em solução aquosa ácida é um exemplo didático que pode ser utilizado para se observar a mudança de geometria em um complexo do bloco ***d*** da Tabela periódica. Esse teste é realizado colocando-se de 3 a 4 gotas de uma solução aquosa de nitrato de cobalto (II) (C=0,5 mol L^{-1}) em um tubo de ensaio, à qual são adicionadas de 3 a 4 gotas de água. A solução assume uma coloração rosa, característica dos íons $[Co(H_2O)_6^{2+}]$. Entretanto, se a essa solução forem adicionadas de 3 a 4 gotas de uma solução de HCl (C=1 mol L^{-1}) e se, depois de homogeneizada, acetona for lentamente adicionada à mistura pelas paredes do tubo de ensaio, ocorrerá a formação de duas fases com cores diferentes, como mostra a figura abaixo.

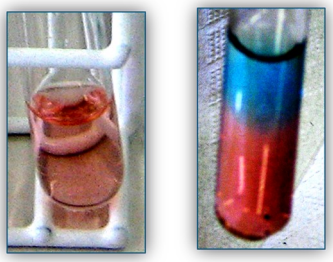


Figura 2. Teste qualitativo para a identificação para os íons Co (II).

O que ocorreu? Em meio clorídrico (HCl) o equilíbrio se encontra deslocado no sentido da formação do íon complexo hexaaquocobalto (II), $[Co(H_2O)_6^{2+}]$, de cor rosa, que possui uma geometria octaédrica - $\mathbf{O_h}$. Entretanto, ao se adicionar a acetona, lentamente, pelas paredes do tubo de ensaio (para evitar que o solvente orgânico se misture totalmente com a água), ocorrerá a formação de duas fases. Na parte superior da solução a concentração de água diminuirá drasticamente, resultando na mudança na constante dielétrica do meio(1). Na presença de uma concentração adequada de íons cloreto, ocorre a formação do clorocomplexo $[Co(Cl)_4^{2-}]$, que apresenta geometria tetraédrica ($\mathbf{T_d}$). Isso causa a mudança espectral observada(2) (de cor rosa para a cor azul) [14-16].

$$[Co(H_2O)_6^{2+}] + 4Cl^- = [Co(Cl)_4^{2-}] + 6H_2O$$

rosa (octaédrico) azul (tetraédrico)

(1) *A constante dielétrica pode ser interpretada como uma medida da capacidade do solvente em blindar partículas carregadas, tais como íons presentes em solução. Esse fenômeno está diretamente associado ao fenômeno de solvatação. A água apresenta uma alta constante dielétrica (cerca de 80 à temperatura ambiente), mas a constante dielétrica da acetona é bem menor (aproximadamente 20). Essas constantes são adimensionais. Assim, dependendo da quantidade de acetona cuidadosamente adicionada ao meio aquoso e havendo íons cloreto em concentração suficiente, ocorrerá a formação do clorocomplexo de Co(II) a partir dos íons hexaaquocobalto (II), o que provoca mudança na estrutura eletrônica do cobalto e da sua geometria, nominalmente de octaédrica (Oh) para Tetraédrica (Td).*

(2) *Como as cores das soluções estão diretamente relacionadas com a estruturas eletrônicas dos complexos, a mudança de geometria influencia a absorção de luz no espectro UV-Vis, alterando os máximos de absorção.*

(cc) BY-NC-SA

Formalmente, os compostos de coordenação podem ser considerados como produtos de reações de adição e, portanto, sua nomenclatura se baseia no princípio da adição. O nome do complexo é construído em torno do nome do átomo central [9-11]. Por exemplo, a adição de moléculas do ligante água a um íon central Cr^{3+} resulta na espécie $[Cr(H_2O)_6^{3+}]$.

$$Cr^{3+} + 6H_2O = [Cr(H_2O)_6^{3+}]$$

chamada de *íon hexaaquocromo (III)*. Os nomes corretos de alguns compostos selecionados estão listados na Tabela 1, e a Figura 3 mostra a cor do complexo $[Cr(H_2O)_6^{3+}]$ em uma solução aquosa levemente ácida de íons Cr(III) em água.

Tabela 1. Características e nomenclatura correta dos aquocomplexos de alguns íons metálicos do bloco ***d*** da Tabela Periódica.

Notação simplificada	Estado de Oxidação[3]	Denominação correta
M^{3+} ou $M^{3+}_{(aq)}$	Fe(III)	íons hexaaquoferro(III)
M^{3+} ou $M^{3+}_{(aq)}$	Cr(III)	íons hexaaquocromo(III)
M^{3+} ou $M^{3+}_{(aq)}$	Al(III)	íons hexaaquoalumínio(III)
M^{2+} ou $M^{2+}_{(aq)}$	Fe(II)	íons hexaaquoferro(II)
M^{2+} ou $M^{2+}_{(aq)}$	Mn(II)	íons hexaaquomanganês(II)
M^{2+} ou $M^{2+}_{(aq)}$	Co(II)	íons hexaaquocobalto(II)
M^{2+} ou $M^{2+}_{(aq)}$	Ni(II)	íons hexaaquoníquel(II)
M^{2+} ou $M^{2+}_{(aq)}$	Zn(II)	íons hexaaquozinco(II)
M^{2+} ou $M^{2+}_{(aq)}$	Cu(II)	íons hexaaquocobre(II)

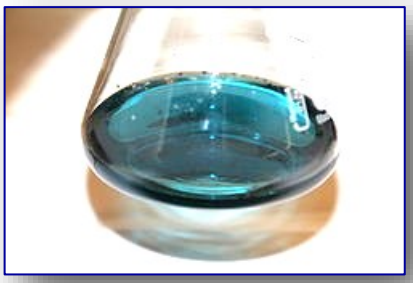


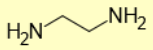
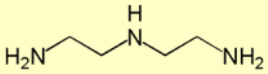
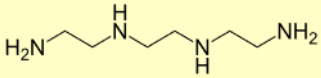
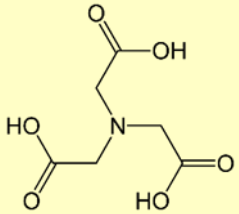
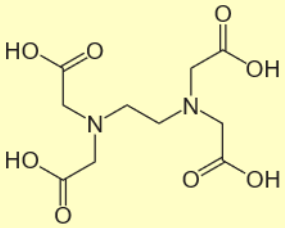
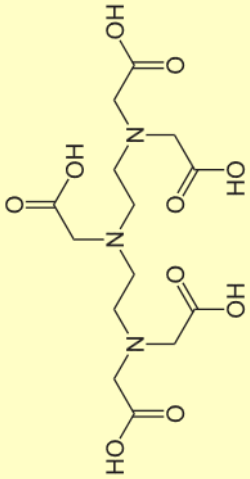
Figura 3. Coloração de uma solução aquosa levemente ácida contendo íons cromo (III), $[Cr(H_2O)_6^{3+}]$. As cores das soluções dos aquocomplexos dos íons metálicos do bloco ***d*** da Tabela Periódica estão diretamente relacionadas com a estruturas eletrônicas dos complexos.

[3] *O número de oxidação é um conceito arbitrário, definido como a carga elétrica formal que um átomo tem, ou parece ter, em uma molécula ou em um íon. Essa carga elétrica formal está diretamente relacionada com o estado de oxidação dos elementos nas substâncias, de modo que faria mais sentido se referir ao estado de oxidação de um elemento no composto. Na prática, os dois termos se confundem.*

Outros tipos de complexos

Os ligantes podem ser espécies químicas simples, como o NH_3, onde o átomo responsável pela natureza básica (nucleófila) é chamado de átomo ligante (no caso, o nitrogênio). Entretanto, se a molécula contiver mais de um átomo com natureza básica, então ela é chamada de ligante multidentado, ou agente quelante [4] (ex.: o EDTA é um ligante hexadentado). Se existir mais de um átomo central (metálico) em um complexo, então os complexos são designados como polinucleares (ou multinucleares).

Tabela 2. Exemplos de alguns ligantes orgânicos polidentados (quelantes).

Nome	Classificação
etilenodiamina (en) - *bidentado*	
dietilenotriamina (dien) - *tridentado*	
Trietilenotetramina (trien) - *quadridentado*	
Ácido nitrilotriacético (NTA) - *quadridentado*	
Ácido etilenodiaminanotetracético (EDTA) - *hexadentado*	
Ácido dietilenotriaminopentacético (DTPA) - *octadentado*	

[4] *Agentes quelantes são moléculas que se ligam aos íons metálicos por meio de múltiplos átomos da mesma molécula. A palavra "chele" tem origem no grego antigo, "χηλή" (chelē), que significa "garra" ou "pinça".*

(cc) BY-NC-SA

As constantes de formação de complexos mononucleares com ligantes monodentados

A estabilidade dos compostos de coordenação pode ser expressa pela sua constante de formação e há dois formalismos matemáticos que podem usados para representar numericamente esses sistemas mononucleares.

No primeiro caso, as constantes de formação são expressas em sequência, relativamente a cada equação de formação do complexo. Como todos os aquo-íons dos metais da primeira série de transição são mononucleares, se uma solução aquosa contendo íons metálicos $[M(H_2O)_6^{n+}]$ (n= 2 ou 3) for misturada, lentamente e sob agitação, a uma solução aquosa contendo um determinado ligante monodentado, discriminado apenas pela letra L, então se pode escrever que

$$[M(H_2O)_6^{n+}] + L = [ML(H_2O)_5^{n+}] + H_2O \qquad K_1 = \frac{[ML(H_2O)_5^{n+}]}{[M(H_2O)_6^{n+}][L]}$$

$$[ML(H_2O)_5^{n+}] + L = [ML_2(H_2O)_4^{n+}] + H_2O \qquad K_2 = \frac{[ML_2(H_2O)_4^{n+}]}{[ML(H_2O)_5^{n+}][L]}$$

$$[ML_2(H_2O)_4^{n+}] + L = [ML_3(H_2O)_3^{n+}] + H_2O \qquad K_3 = \frac{[ML_3(H_2O)_3^{n+}]}{[ML_2(H_2O)_4^{n+}][L]}$$

$$\vdots \qquad\qquad \vdots$$

$$[ML_5(H_2O)^{n+}] + L = [ML_6^{n+}] + H_2O \qquad K_6 = \frac{[ML_6^{n+}]}{[ML_5(H_2O)^{n+}][L]}$$

desde que que não ocorram outras reações além daquelas que levam à formação de complexos mononucleares e que as *atividades iônicas* possam ser consideradas aproximadamente iguais às concentrações das espécies em solução, em mol L^{-1} [17]. Como nessas condições se tem **n** equilíbrios, sendo **n** o número máximo de coordenação do complexo, então as constantes **K** são chamadas de *constantes de formação (estabilidade) passo-a-passo* ("*stepwise*"). Essas constantes são, numericamente, iguais ao inverso das constantes de dissociação de cada reação representada.

Descrevendo esses íons metálicos $[M(H_2O)_6^{n+}]$ simplesmente como **M**, os ligantes monodentados como **L** e considerando um número **n** de ligantes, as equações acima podem ser reescritas como

$$M + L = ML \qquad K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

$$ML + L = ML_2 \qquad K_2 = \frac{ML_2}{[ML][L]}$$

$$ML_2 + L = ML_3 \qquad K_3 = \frac{[ML_3]}{[ML_2][L]}$$

$$\vdots \qquad\qquad \vdots$$

$$ML_{n-1} + L = ML_n \qquad K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]}$$

Essas relações de equilíbrio também podem ser representadas por meio das suas *constantes de formação (estabilidade) globais*, β ("*overall*"), como mostrado abaixo:

$$M + L = ML \qquad \beta_1 = \frac{[ML]}{[M][L]} \text{ ou } [ML] = \beta_1[M][L]$$

$$M + 2L = ML_2 \qquad \beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2} \text{ ou } [ML_2] = \beta_2[M][L]^2$$

(cc) BY-NC-SA

$$M + 3L = ML_3 \qquad \beta_3 = \frac{[ML_3]}{[M][L]^3} \text{ ou } [ML_3] = \beta_3[M][L]^3$$

.

.

$$M + nL = ML_n \qquad \beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \text{ ou } [ML_n] = \beta_n[M][L]^n$$

Como podem existir apenas **n** equilíbrios independentes, então as constantes **β** e as constantes **K** podem ser relacionadas entre si pela equação

$$\beta_i = K_1.K_2.K_3.....K_i = \prod_{i=1}^{n} K_i$$

em que i = 1, 2, 3, ...n. Notar que no caso de i=1, $\beta_1 = K_1$.

Para se poder fazer um uso conveniente dessa notação matemática, define-se $\beta_o = K_o = 1$, de forma que se possa usar i = 0, 1, 2,.....n. Assim sendo, o balanceamento de massa [17-19] do metal pode ser escrito como

$$C_M = \sum_{i=0}^{n}[ML_i] = \sum_{i=0}^{n}\beta_i[M][L]^i$$

onde C_M é a concentração analítica do metal, e o balanceamento de massa do ligante será igual a

$$C_L = [L] + \sum_{i=0}^{n} i[ML_i] = [L] + \sum_{i=0}^{n} i\beta_i[M][L]^i$$

onde C_L é a concentração analítica do ligante.

Como já visto para as reações ácido-base, as funções de distribuição das espécies em solução[17-19] são definidas como a fração do metal presente sob a forma do cátion metálico, **M**, ou sob a forma do complexo, **ML_n**. Essas relações podem ser descritas como

$$\alpha_i = \frac{[ML_i]}{C_M} = \frac{\beta_i[M][L]^i}{\sum_{k=0}^{n} k\beta_k[M][L]^k}$$

onde **i** = 0,1,2 ,.....,n é a variável relacionada com o número de ligantes existentes no complexo e **k** = 0,1,2 ,.....,n é apenas uma variável contadora usada na somatória descrita no denominador. Como [M] aparece tanto no numerador como no denominador se pode escrever que

$$\alpha_i = \frac{\beta_i[L]^i}{\sum_{k=0}^{n} k\beta_k[L]^k}$$

com a condição de que

$$\sum_{i=0}^{n}\alpha_i = 1$$

Com as definições acima é possível estabelecer as curvas de distribuição das espécies em solução, em função da concentração do ligante, tal como é demonstrado para os sistemas ácido-base [19].

Contextualizando para melhor esclarecer, considerar a formação de apenas um complexo, de fórmula ML.

$$M + L = ML \qquad \beta_1 = \frac{[ML]}{[M][L]} \text{ ou } [ML] = \beta_1[M][L]$$

Nesse caso, a concentração analítica do metal em solução é dada pela equação

$$C_M = [M] + [ML] = \beta_o[M][L]^o + \beta_1[M][L]^1$$

em que $\beta_o = 1$ (veja acima) e $[L]^o = 1$. Então a concentração analítica do metal deve ser descrita como

$$C_M = [M] + [ML] = [M] + \beta_1[M][L]$$

Usando a definição

$$\alpha_i = \frac{[ML_i]}{C_M}$$

se pode deduzir as funções de distribuição das espécies contendo o metal em solução, como descrito abaixo,

$$\alpha_o = \frac{\beta_o[M][L]^o}{\beta_o[M][L]^o + \beta_1[M][L]^1} = \frac{\beta_o}{\beta_o + \beta_1[L]} = \frac{1}{1 + K_1[L]}$$

lembrando que que, como já mencionado, $\beta_o = K_o = 1$ e $\beta_1 = K_1$, onde K_1 é uma constante de estabilidade passo-a-passo ("stepwise"). Continuando, o valor de alfa(1) pode ser encontrado fazendo-se

$$\alpha_1 = \frac{\beta_1[M][L]^1}{\beta_o[M][L]^o + \beta_1[M][L]^1} = \frac{\beta_1[L]}{\beta_o + \beta_1[L]} = \frac{K_1[L]}{1 + K_1[L]}$$

onde $\alpha_0 + \alpha_1 = 1$. Do mesmo modo, para um máximo de dois ligantes ligados ao átomo central (complexo do tipo ML_2), tem-se que

$$\alpha_o = \frac{1}{1 + K_1[L] + K_1K_2[L]^2}$$

$$\alpha_1 = \frac{K_1[L]}{1 + K_1[L] + K_1K_2[L]^2}$$

$$\alpha_2 = \frac{K_1K_2[L]^2}{1 + K_1[L] + K_1K_2[L]^2}$$

onde $\alpha_o + \alpha_1 + \alpha_2 = 1$

Contextualizando: sabe-se que íons prata(I) contidos em uma solução aquosa de amônia formam complexos envolvendo essas duas espécies (Ag^+ e NH_3). Entretanto, como a dissolução de amônia em água também gera uma solução

(cc) BY-NC-SA

alcalina, também é preciso considerar a possibilidade de formação de hidroxo compostos de prata(I), tais como o par iônico $Ag(OH)^o$, o precipitado $Ag(OH)_s$, e o aquocomplexo, $Ag(OH)_2^-$, como descrito abaixo. Essa situação pode ser descrita pelas equações químicas

$Ag^+ + NH_3 = AgNH_3^+$ [complexação]	$K_1 = 1{,}70 \times 10^3$
$AgNH_3^+ + NH_3 = Ag(NH_3)_2^+$ [complexação]	$K_2 = 6{,}76 \times 10^3$
$Ag^+ + OH^- = Ag(OH)^o$ [par iônico]	$K_3 = 2{,}00 \times 10^2$
$Ag^+ + OH^- = Ag(OH)_s$ [precipitação]	$K_s^o = 3{,}7 \times 10^{-6}$
$Ag(OH)^o + OH^- = Ag(OH)_2^-$ [complexação]	$K_4 = 52{,}5$
$NH_3 + H_2O = NH_4^+ + OH^-$	$K_{NH3} = 1{,}80 \times 10^{-5}$
$H_2O + H_2O = H_3O^+ + OH^-$	$K_{H2O} = 1{,}00 \times 10^{-14}$

onde, K_1, K_2, K_3 e K_4 são *constantes de formação* passo-a-passo ("*stepwise*") e K_s^o, K_{NH3} e K_{H2O} são, respectivamente, o produto solubilidade do hidróxido de prata e as *constantes de ionização* da amônia e da água.

Ao se considerar todos esses fatores em conjunto, percebe-se que a resolução desse problema não é assim tão trivial. Comportando-se como ácidos de Lewis, a região de maior densidade eletrônica do dipolo da água (solvente) é atraída pela densidade de carga positiva do cátion, formando as sucessivas camadas de hidratação do íon metálico. Isto aumenta a polaridade da (relativamente fraca) ligação ($M\text{-}OH_2$), enfraquecendo-a ainda mais. Quando o meio estiver propício (ex.: ajustando o pH), poderá ocorrer o rompimento de ligações O-H, com a consequente formação de hidroxo-complexos do íon metálico. Mas ainda há outros complicadores a serem considerados, pois as espécies intermediárias podem ser instáveis, alguns hidróxidos (ou de seus óxidos) podem ser pouco solúveis (mesmo em baixas concentrações) e, muitas vezes, pode também ocorrer a formação de espécies polinucleares.

Entretanto, com base nas equações e nos valores das constantes de equilíbrio indicadas acima, bem como nas condições experimentais usadas nesse artigo, se pode inferir que nesse meio amoniacal há o predomínio dos amino-complexos de prata(I), em equilíbrio com os íons Ag(I). Assim sendo, apesar da natureza alcalina desse meio reacional, a formação de quantidades significativas de hidroxo compostos de prata(I) pode ser considerada irrelevante.

Considerando então a situação detalhada acima, o comportamento desse sistema pode ser descrito apenas pelas equações

$$Ag^+ + NH_3 = [Ag(NH_3)^+] \qquad \frac{[Ag(NH_3)^+]}{[Ag^+][NH_3]} = K_1$$

$$[Ag(NH_3)^+] + NH_3 = [Ag(NH_3)_2^+] \qquad \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag(NH_3)^+][NH_3]} = K_2$$

em que K_1 e K_2 são respectivas *constantes de formação* passo-a-passo ("*stepwise*"), que constam da literatura como log K_1=3,23 e log K_2=3,83 [20]. Explicitando os valores de K_1 e de K_2 tem-se:

$$\frac{[Ag(NH_3)^+]}{[Ag^+][NH_3]} = 1{,}70\text{x}10^3$$

$$\frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag(NH_3)^+][NH_3]} = 6{,}76\text{x}10^3$$

Assim, considerando que

$$\alpha_0 = \alpha(Ag^+) = \frac{1}{(1+K_1[NH_3]+K_1K_2[NH_3]^2)}$$

$$\alpha_1 = \alpha([Ag(NH_3)^+]) = \frac{K_1[NH_3]}{(1+K_1[NH_3]+K_1K_2[NH_3]^2)}$$

$$\alpha_2 = \alpha([Ag(NH_3)_2^+]) = \frac{K_1K_2[NH_3]^2}{(1+K_1[NH_3]+K_1K_2[NH_3]^2)}$$

é possível determinar a distribuição das espécies químicas existentes nestas soluções. Em particular, o gráfico da Figura 4 mostra o perfil da distribuição das espécies de prata(I) em função da concentração de NH_3 em uma solução aquosa amoniacal contendo amônia em concentrações menores que $1{,}0\text{x}10^{-1}$ mol L^{-1}.

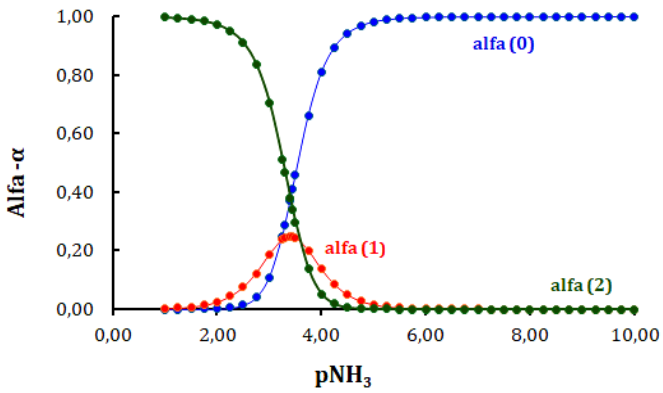


Figura 4. Distribuição das espécies Ag^+, $[Ag(NH_3)^+]$ e $[Ag(NH_3)_2^+]$, em função da concentração de NH_3 (pNH_3). Para concentrações de amônia menores que $1{,}0\text{x}10^{-1}$ mol L^{-1}, notar que o intervalo de existência do complexo $[Ag(NH_3)^+]$ (***linha vermelha***) é pequeno. A predominância das espécies Ag^+ (***linha azul***) e $[Ag(NH_3)_2^+]$, (***linha verde***) é visível e a coexistência das três espécies de prata(I) ocorre apenas em uma faixa relativamente pequena de concentração de NH_3 [21]. Cálculos e gráfico realizados com uma planilha Excel, usando os dados mencionados nesse texto.

Parte experimental

Objetivos

Este trabalho, baseado em um estudo anterior [22], detalha e simplifica o procedimento a ser seguido para a determinação do número de coordenação e a da constante de

(cc) BY-NC-SA

formação do complexo diaminoprata (I), $[Ag(NH_3)_2^+]$, usando a volumetria de precipitação. O procedimento aqui abordado envolve a complexação dos íons prata com solução de amônia em cinco misturas, que diferem entre si pelas quantidades de prata e de amônia adicionadas. Os íons prata não complexados são então titulados com uma solução padronizada de KBr [23-25] e, a partir desses resultados são determinados experimentalmente o número de coordenação (**n**) do complexo diaminoprata (I) e a sua constante de formação termodinâmica, **β**. Esse experimento também serve como treinamento básico de operações unitárias usualmente empregadas em um laboratório químico.

Atenção: Cuidados operacionais

Obter todas as informações a respeito dos reagentes serem utilizados no experimento. Muito cuidado ao manusear as soluções concentradas. As Fichas com Dados de Segurança - FDS (ou, do inglês, Material Safety Data Sheet - MSDS) de todas as substâncias empregadas no experimento deverão ser consultadas. Descartar os resíduos de acordo com os procedimentos previstos pelas Normas de Segurança da sua Instituição de Ensino. Essas informações podem ser encontradas na URL http://www.ilpi.com/msds/index.html#Internet.

Os materiais de trabalho

Os utensílios de laboratório necessários para a execução do experimentos estão listados na Tabela 3.

Tabela 3. Materiais a serem utilizados na preparação, padronização e estocagem das soluções, bem como nas medidas experimentais.

balança analítica	*frascos de vidro escuro para as soluções de $AgNO_3$*
dessecadores	*mufla*
navículas	*estufa*
provetas	*espátulas*
béqueres	*balões de vidro de 1000,0 de 250,0 e de 100,0 mL*
frascos erlenmeyer de 250 mL	*buretas de 25,00 e de 50,00 mL*
pipetas volumétrica calibrada de 25,00 mL	*suporte universal*
frascos para soluções de indicadores	*garras para fixar buretas*

As soluções de trabalho

Usando uma navícula [26], as amostras dos sais devem ser pesadas como indicado e transferidas quantitativamente para balões volumétricos contendo cerca da metade do seu volume com água destilada. Os balões e os frascos de armazenamento das soluções devem estar limpos e secos e a solução de $AgNO_3$ deve ser armazenada em um frasco escuro. Para outros detalhes operacionais, consultar a literatura básica [23,24].

Solução 1+1 (V/V) mol L^{-1} de HNO_3:
Esta solução, a ser empregada na preparação do indicador sulfato férrico amoniacal, é preparada por diluição de um volume da solução concentrada de ácido nítrico em igual volume de água. Por se tratar de um ácido concentrado, cuidados devem ser tomados nessa operação (consulte o FDS ou o MSDS). Esta preparação *deve ser realizada em uma capela* e a solução resultante não precisa ser padronizada. Adicionar sempre o ácido à água [27].

Solução ~ 2 mol L^{-1} de NH_3:
Utilizando uma proveta de 100,0 mL, transferir ~ 66,7 mL da solução de amônia concentrada (C_{NH3} ~15 mol L^{-1}] para um balão de vidro de 500,00 mL, contendo cerca de 200 mL de água destilada. O volume deve ser completado e a solução homogeneizada e transferida para um frasco de vidro. Esta preparação *deve ser realizada em uma capela*, pois trata-se de um composto volátil, irritante à pele e mucosas e tóxico ao ser inalado. Deve-se evitar que o frasco contendo esta solução fique aberto desnecessariamente. Consulte as Fichas com Dados de Segurança, FDS (ou MSDS). Esta solução não precisa ser padronizada.

Solução saturada de sulfato férrico amoniacal:
Pesar cerca de 3,6 g de $[Fe(NH_4)(SO_4)_2].12H_2O$. Essa massa deve ser dissolvida em cerca de 10 mL de água destilada, em um béquer. Quando o sal estiver todo dissolvido, deve-se adicionar, *gota a gota*, a solução 1+1 (V/V) mol L^{-1} de HNO_3, até que a coloração da solução se torne verde clara. Se restarem partículas em suspensão, a solução resultante deve ser filtrada antes de ser armazenada ou utilizada.

Solução 0,1000 mol L^{-1} de $AgNO_3$:
Para preparar 1 L de uma solução de $AgNO_3$ com uma concentração da ordem de 0,1000 mol L^{-1}, pesar entre 16,00 e 17,00 g (± 0,10 mg) de $AgNO_3$ seco em estufa a 150^0 C por 1-2 horas. Transfira essa massa para um balão de 1 L e proceda a sua dissolução. Esta solução deve ser armazenada em um frasco escuro. *A precisão indicada para a pesagem do sal se faz necessária para destacar que o nitrato de prata pode ser considerado (e utilizado) como um padrão primário*. Entretanto, *nesse caso*, preferiu-se, a título de treinamento, efetuar a padronização da solução preparada.

Solução de K_2CrO_4 (~ 5% m/v):
Esta solução, a ser usada como indicador na padronização do $AgNO_3$, é preparada dissolvendo-se cerca de 5 g do sal K_2CrO_4 em 100 mL de água [23-25].

Padronização da solução 0,1000 mol L^{-1} de $AgNO_3$:
Pesar, *exatamente*, entre 0,17 e 0,19 g (± 0,10 mg) de amostras de NaCl seco em mufla entre 500 e 600^0 C por 2 - 3 horas (padrão primário), e transferir quantitativamente as massas pesadas para fracos erlenmeyer de 250 mL, solubilizando-as com cerca de 50 a 80 mL de água destilada. Adicionar 1 mL da solução do indicador (K_2CrO_4, C ~ 5%m/V) em cada erlenmeyer e titular a mistura resultante com a solução 0,1000 mol L^{-1} de $AgNO_3$ a ser padronizada, até que a coloração do precipitado formado ($AgCrO_4$, de cor avermelhada), persista por cerca de 20 a 30 s. Este procedimento é conhecido como método de Mohr [23-25]. Realizar essa determinação, em triplicata e,

(cc) BY-NC-SA

se os resultados forem consistentes entre si, utilizar a média. Recomenda-se realizar uma prova em branco e utilizar uma peça de cartolina branca abaixo do frasco erlenmeyer para melhor visualizar a viragem. Nesse experimento, a concentração da solução $AgNO_3$ foi determinada como sendo C=9,929x10^{-2} mol L^{-1}.

Solução padronizada 0,01000 mol L^{-1} de $AgNO_3$:
Para preparar uma solução de $AgNO_3$ de concentração da ordem de 0,01000 mol L^{-1}, basta diluir 25,00 mL da solução padronizada de $AgNO_3$, (C=9,929x10^{-2} mol L^{-1}) em um balão de 250,0 mL. Considerando a concentração de partida da solução padronizada de $AgNO_3$, a concentração da solução diluída é C=9,929x10^{-3} mol L^{-1}.

Solução 0,1 mol L^{-1} de KBr:
Para preparar uma solução de KBr com uma concentração da ordem de 0,1 mol L^{-1}, pesar cerca de 12 g do sal e transferir essa massa para um balão de 1.000 mL, procedendo a sua posterior dissolução e homogeneização.

Solução padrão de KSCN 0,1000 mol L^{-1}:
Pesar exatamente, 9,70 g ± 0,10 mg do sal KSCN (padrão primário), seco em estufa a 120 - 150º C por 1-2 horas e transferir a amostra, quantitativamente, para um balão volumétrico de 1.000,00 mL, com um mínimo de água. Elevar então o volume até a marca. Nestas condições, após a homogeneização, esta é considerada uma solução padrão de KSCN. *A concentração experimental dessa solução padrão é estabelecida conhecendo-se exatamente a massa pesada.*

Padronização da solução 0,1 mol L^{-1} de KBr:
Com uma bureta de 50,00 mL transferir 45,00 mL da solução padronizada de $AgNO_3$ (C=9,93x10^{-2} mol L^{-1}) para um erlenmeyer de 250 mL. A seguir, utilizando uma pipeta calibrada, adicionar 25,00 mL da solução de KBr 0,1 mol L^{-1}, 5 mL da solução 6 mol L^{-1} de HNO_3 e 1 mL do indicador sulfato férrico amoniacal. Titula-se a solução resultante com a solução padrão de KSCN 0,1000 mol L^{-1} (*a concentração real é determinada experimentalmente, como indicado no item anterior*), até que se observe uma coloração avermelhada persistente. Esta é uma técnica indireta para determinação de prata ou halogênios, conhecida como método de Volhard [23-25]. Como a primeira mudança perceptível de cor (ponto final) geralmente ocorre cerca de 1% antes do ponto de equivalência, porque íons prata ainda estão adsorvidos no precipitado, é recomendável realizar provas em branco. Nesse experimento, a concentração experimental da solução KBr foi determinada como C=9,379x10^{-2} mol L^{-1}.

Solução padronizada 0,01000 mol L^{-1} de KBr:
Para preparar uma solução de KBr padronizada com concentração da ordem de 0,01000 mol L^{-1}, diluir 25,00 mL da solução padronizada de KBr (C=9,379x10^{-2} mol L^{-1}) em um balão volumétrico de 250,00 mL. Considerando a concentração da solução padronizada de KBr acima, a concentração da solução diluída é C=9,379x10^{-3} mol L^{-1}.

Os procedimentos de medida

O experimento foi concebido para demonstrar como determinar o número de coordenação (máximo), **n**, de um composto de coordenação em solução aquosa, empregando a volumetria de precipitação [23-25].

O procedimento consiste em preparar cinco soluções, em cinco balões volumétricos de 100,00 mL distintos, misturando em cada um deles, separadamente, os volumes das soluções de amônia e de nitrato de prata indicadas na Tabela 3a. Os volumes dos balões devem ser completados e as soluções homogeneizadas. As soluções de amônia devem ser transferidas para os balões usando uma bureta de 50,00 mL e a solução 9,929x10^{-3} mol L^{-1} de $AgNO_3$ (padronizada), com uma bureta de 25,00 mL.

Na sequência, as soluções contidas nos balões volumétricos são, individualmente, transferidas para cinco frascos erlenmeyer de 250 mL e tituladas com a solução padronizada de KBr, de concentração, C=9,379x10^{-3} mol L^{-1} (Tabela 3b). O ponto final é atingido quando for notada a primeira turvação na solução, indicando que a prata não complexada pela amônia foi consumida pelo brometo, formando o sal AgBr. Para facilitar a determinação do ponto final, essa titulação deve ser realizada usando uma cartolina preta como fundo. Em favor do rigor analítico, recomenda-se realizar provas em branco.

Tabela 3: Volumes das soluções de amônia 2 mol L^{-1} e de nitrato de prata padronizado (9,929x10^{-3} mol L^{-1}) misturadas em cada balão volumétrico (Tabela 3a) e os volumes de KBr padronizado (9,379x10^{-3} mol L^{-1}) necessários para atingir o ponto final da titulação em cada caso (Tabela 3b). Os volumes totais das soluções, existentes em cada frasco erlenmeyer no ponto final de cada titulação está especificado na Tabela 3b.

Tabela 3a

Balão #	V_{NH3} / mL	V_{AgNO3} / mL
1	10,00	20,00
2	15,00	20,00
3	20,00	20,00
4	30,00	20,00
5	40,00	20,00

Tabela 3b

Erly #	$V_{balão\ \#}$/mL	V_{KBr} / mL	V_{Total} / mL
1	100,00	1,60	101,60
2	100,00	3,20	103,20
3	100,00	5,80	105,80
4	100,00	12,90	112,90
5	100,00	25,20	125,20

Resultados

Para detalhar o experimento em termos numéricos, considerar a reação de complexação de íons prata (I) em um meio amoniacal (ver Figura 4) e supor, a priori, que o número (máximo) de coordenação dos íons prata (I) nesse sistema seja desconhecido. Sob essas considerações, se pode escrever que

(cc) BY-NC-SA

$$[Ag^+]+nNH_3=[Ag(NH_3)_n^+]$$

cuja expressão da constante de formação global é:

$$\beta_n=\frac{[Ag(NH_3)_n^+]}{[Ag^+][NH_3]^n} \text{ ou } [Ag(NH_3)_n^+]=\beta_n[Ag^+][NH_3]^n$$

A concentração dos íons prata (I) não complexados é determinada pela titulação dos íons Ag^+ com a solução de KBr padronizada, definida pela equação química

$$Ag^+ + Br^- = AgBr$$

que é regida pela constante do produto de solubilidade [28], descrita por

$$Ks^o=[Ag^+]\cdot[Br^-]=5{,}35x10^{-13}\ mol^2L^{-2}$$

*A determinação de **n** e de **β***

A partir dos dados contidos na Tabela 3 e levando em conta o valor do produto de solubilidade do AgBr, é possível calcular as concentrações das espécies químicas existentes em solução *em cada frasco erlenmeyer*. Esses dados estão agrupados na Tabela 4.

Especificamente, a concentração analítica[5] dos íons prata (I), $C_{(Ag+)}$, é calculada pelo volume adicionado da solução padronizada de nitrato de prata (V=20,00 mL) em cada frasco de erlenmeyer, considerando o *volume total* de solução nele contido (ver Tabela 3b). A concentração dos íons prata (I) no equilíbrio[5], $[Ag^+]$, que se refere à concentração de íons prata não complexados em equilíbrio, é calculada a partir da titulação com íons brometo. Como a amônia está *em excesso*, sua concentração no equilíbrio, $[NH_3]$, em cada frasco erlenmeyer no ponto final de cada titulação, pode ser considerada aproximadamente igual à sua concentração analítica, ou seja, $[NH_3] \approx C_{(NH3)}$.

Tabela 4: Concentrações das espécies químicas existentes em solução no frasco de erlenmeyer ao final de cada medida.

Erly #	V_{Total}/L	V_{NH3}/L	$C_{(NH3)}$ /mol L^{-1}	V_{AgNO3}/L	$C_{(Ag+)}$ /mol L^{-1}	V_{KBr}/L	$[Br^-]$ /mol L^{-1}	$[Ag^+]$ /mol L^{-1}
1	0,1016	0,0100	1,969E-01	0,0200	1,955E-03	0,0016	1,477E-04	3,662E-09
2	0,1032	0,0150	2,907E-01	0,0200	1,924E-03	0,0032	2,908E-04	1,840E-09
3	0,1058	0,0200	3,781E-01	0,0200	1,877E-03	0,0058	5,142E-04	1,041E-09
4	0,1129	0,0300	5,314E-01	0,0200	1,759E-03	0,0129	1,072E-03	4,992E-10
5	0,1252	0,0400	6,390E-01	0,0200	1,586E-03	0,0252	1,888E-03	2,834E-10

Para exemplificar os cálculos que devem ser feitos para se obter os números que compõem a Tabela 4, considere o conteúdo do frasco Erlenmeyer #1. Observando dos valores indicados nas Tabelas 3a e 3b, nesse frasco estão contidos 10,00 mL da solução de amônia 2 mol L^{-1} e 20,00 mL da solução de nitrato de prata padronizado ($9{,}929x10^{-3}$ mol L^{-1}). Considerando então o *volume total de solução* nele contido, se pode calcular as *concentrações analíticas* de amônia e de prata (I) ali existentes:

$$C_{(NH3)}= (V_{NH3} \text{ x } 2)/ V_{Total}$$

$$C_{(NH3)}= (0{,}0100 \text{ x } 2)/0{,}1016 = 1{,}969 \text{ x } 10^{-1} \text{ mol } L^{-1}$$

e

$$C_{(Ag+)} = (V_{AgNO3} \text{ x } 9{,}929x10^{-3})/ V_{Total}$$

$$C_{(Ag+)}=(0{,}0200 \text{ x } 9{,}929x10^{-3})/0{,}1016 = 1{,}955 \text{ x } 10^{-3} \text{ mol } L^{-1}$$

Por outro lado, a concentração dos íons prata (I) não complexados, $[Ag^+]$, que deve existir no meio reacional ao final da titulação com a solução de KBr padronizada, só pode ser calculada conhecendo-se a concentração de íons brometo ao se atingir o ponto de equivalência desse sistema químico. Nesse ponto, a concentração de íons brometo em solução é determinada pela equação

$$[Br^-] = \frac{V_{Br} \text{ x } C_{Kbr}}{V_{total}}$$

$$[Br^-] = \frac{0{,}0016 \text{ x } 9{,}379x10^{-3}}{0{,}1016} = 1{,}477x10^{-4} \text{ mol } L^{-1}$$

Sabendo disso e considerando a equação do produto solubilidade da reação entre os íons prata e os íons bromedetermina-se a concentração de $[Ag^+]$ em equilíbrio nessa solução, usando a equação do seu produto de solubilidade.

[5] A ***concentração analítica*** é a concentração determinada diretamente a partir da quantidade de matéria de uma substância adicionada a um determinado volume do solvente, antes da ocorrência de qualquer reação química. Uma vez calculada, essa concentração é considerada como invariante. Por outro lado, a ***concentração no equilíbrio*** é a concentração real das espécies químicas existentes em solução após o sistema atingir o equilíbrio químico. Essas concentrações podem mudar com o tempo.

(cc) BY-NC-SA

Da literatura [28]

$$Ks^0=[Ag^+]\cdot[Br^-]=5{,}35x10^{-13}\ mol^2L^{-2} \qquad [Ag^+]=\frac{5{,}35x10^{-13}}{1{,}477x10^{-4}}=3{,}62x10^{-9}\ mol\ L^{-1}$$

Exercício: Repetir os cálculos para os demais sistemas químicos contidos nos outros frascos Erlenmeyer. Sugestão: fazer isso utilizando uma planilha.

Também é preciso calcular as concentrações de íons prata complexados com a amônia. Como o meio reacional contém amônia em excesso, é razoável supor que o amino-complexo ($[Ag(NH_3)_n^+]$) a ser considerado é aquele no qual o número de coordenação **n** é máximo. Dessa forma, empregando a equação do balanceamento de massa dos íons prata, se pode escrever que, genericamente, $C_{(Ag+)} = [Ag^+] + [Ag(NH_3)_n^+]$.

Essa equação permite calcular a concentração do complexo $[Ag(NH_3)_n^+]$ em qualquer frasco Erlenmeyer. Para o frasco #1, usando os dados da Tabela 4, tem-se $[Ag(NH_3)_n^+]= (C_{(Ag+)} - [Ag^+]) = 1{,}955x10^{-3} - 3{,}62x10^{-9}$, o que resulta em

$$[Ag(NH_3)_n^+] \cong 1{,}955x10^{-3}\ mol\ L^{-1}$$

Assim, utilizando os dados mostrados na Tabela 4, é possível determinar as concentrações da espécie $[Ag(NH_3)_n^+]$ existentes nos demais frascos, individualmente, como mostra a Tabela 5.

Sabendo-se que, genericamente, $[ML_n] = \beta_n[M][L]^n$ e aplicando essa equação ao sistema em estudo, se pode escrever que

$$[Ag(NH_3)_n^+] = \beta_n[Ag^+][NH_3]^n$$

Considerando válida a aproximação $C_{(NH3)} \approx [NH_3]$, se pode escrever que $[Ag(NH_3)_n^+] = \beta_n[Ag^+][C_{(NH_3)}]^n$, ou seja:

$$\frac{[Ag(NH_3)_n^+]}{[Ag^+]}=\beta_n[C_{(NH_3)}]^n$$

Tomando o logaritmo na base 10 dessa função, tem-se a equação de uma reta:

$$\log [Ag(NH_3)_n^+] - \log[Ag^+] = n\cdot\log[C_{(NH_3)}] + \log \beta_n$$

Ao se renomear os seus parâmetros por $Y = \log[Ag(NH_3)_n^+] - \log[Ag^+]$ e $X = \log[C_{(NH_3)}]$, essa reta fica simplificadamente descrita por **Y=Xn + logβ$_n$**, onde seu coeficiente angular é o número de coordenação do complexo, (**n**), e seu coeficiente linear é o logaritmo da constante de formação global do complexo, log **β$_n$**.

Agrupando então as variáveis que interessam ao propósito do experimento na Tabela 5, se pode construir o gráfico **Y** *versus* **X**, a partir da qual se pode determinar tanto o número de coordenação (**n**) do complexo diaminoprata(I), bem como a sua constante de formação termodinâmica **β$_n$**, como mostra a Figura 5.

Tabela 5: Dados a serem utilizados para a determinação dos valores de **n** e de **β$_n$**, obtidos em função dos valores discriminados na Tabela 4.

Frasco#	$[Ag(NH_3)_n^+]$	$\log[Ag(NH_3)_n^+]$	$[Ag^+]$	$\log[Ag^+]$	$C_{(NH3)}$	Y	X
1	1,95E-03	-2,71	3,62E-09	-8,44	1,97E-01	5,73	-0,71
2	1,92E-03	-2,72	1,84E-09	-8,74	2,91E-01	6,02	-0,54
3	1,88E-03	-2,73	1,04E-09	-8,98	3,78E-01	6,26	-0,42
4	1,76E-03	-2,75	4,99E-10	-9,30	5,31E-01	6,55	-0,27
5	1,59E-03	-2,80	2,83E-10	-9,55	6,39E-01	6,75	-0,19

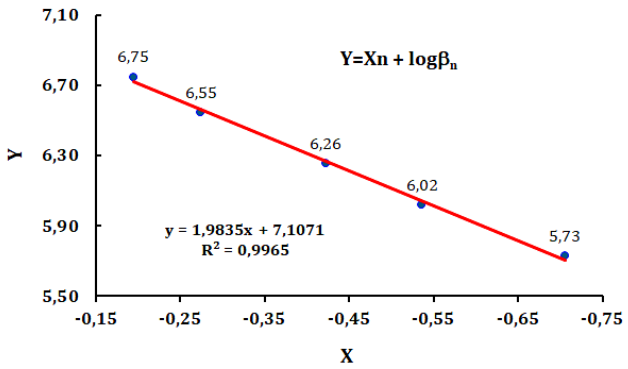


Figura 5. Gráfico obtido para a determinação do número de coordenação (**n**) do complexo $[Ag(NH_3)_n^+]$ e da sua constante de formação **β$_n$**. A equação da reta é mostrada em destaque na figura.

(cc) BY-NC-SA

Análise dos resultados e considerações

O valor do coeficiente angular da reta mostrada na Figura 5 representa o número de coordenação da prata no complexo diaminoprata (I), que foi determinado como sendo (**n**) = 1,98. Esse é um valor muito próximo daquele aceito na literatura (**n** = 2), indicando que a fórmula do complexo pode ser escrita corretamente como $[Ag(NH_3)_2^+]$. Além disso, o coeficiente linear dessa reta, determinado como $\log\beta_2 = 7{,}11$, estabelece que o valor experimental da constante de formação global desse complexo de prata (I) dever ser $\beta_n = \beta_2 = 10^{7,11}$, ou seja, $\beta_2 = 1{,}29 \times 10^7$ mol^{-2} L^2.

Usando medidas eletroquímicas, Thompson e Kateley [29] determinaram essa constante com sendo $\beta_2 = 1{,}2 \times 10^7$ mol^{-2} L^2, muito próximo do valor encontrado nesse trabalho. Isso demonstra que resultados obtidos em um experimento, projetado para uso em um laboratório de ensino, podem gerar valores experimentais bem aceitáveis, mesmo utilizando técnicas comuns, não instrumentais. Notar que o valor tabelado na literatura corrente para esse parâmetro é $1{,}66 \times 10^7$ mol^{-2} L^2 [30].

A execução desse experimento requer dos alunos o domínio de fundamentos teóricos e experiência prévia do operador. Neste caso especificamente, deve-se dar atenção à identificação visual do ponto final na titulação dos íons prata (I) não complexados com a solução de KBr padronizada, uma vez que o uso da volumetria de precipitação é uma etapa que pode se constituir em uma fonte relevante de incerteza analítica. Para reduzir os erros sistemáticos e aleatórios recomenda-se a utilização de soluções padrão (ou padronizadas), a realização de provas em branco e a utilização de um fundo preto para favorecer a observação do ponto de viragem (ponto final). De fato, é muito comum existirem dúvidas quanto à viragem em titulações desse tipo. Nesse contexto, para assegurar maior confiabilidade aos resultados experimentais, recomenda-se também a realização de análises em replicatas e um posterior tratamento estatístico dos dados.

Referências

1 - **Werner A.** Beitrag zur Konstitution Anorganischer Verbindungen. Z. Anorg. Allg. Chem. 1893, 3: 267–330.

2 – **Werner H.** Alfred Werner: A Forerunner to Modern Inorganic Chemistry, Angew. Chem. Int. Ed. 2013, 52: 6146 –6153.

3 - **Constable EC, Housecroft CE.** Coordination Chemistry: The Scientific Legacy of Alfred Werner, Chem. Soc. Rev., 2013, 42: 1429-1439.

4- **Kauffman GB.** Reflections on Chemistry and its Teaching on the Occasion of the Alfred Werner Centennial, J. Chem. Educ., 1966, 43, 677-679.

5- Zelewsky A. Stereochemistry of Coordination Compounds: From Alfred Werner to the 21st Century, Chimia, 2014, 68: 297–298.

6- Barry NPE, Sadler, PJ. Conference Paper: 100 Years of Metal Coordination Chemistry, from Alfred Werner to Anticancer Metallodrugs, Pure Appl. Chem. 2014, 86: 1897–1910.

7- Lewis, G.N., The Atom and the Molecule, J. Am. Chem. Soc., 1916, 38: 762-785.

8- Andrade JC de. Química Analítica Básica: Equilíbrios Iônicos em Solução Aquosa, Rev. Chemkeys, 2009, 9: 13pp. https://doi.org/10.20396/chemkeys.v0i9.9647

9- Salzer A. Nomenclature of Organometallic Compounds of the Transition Elements, Pure Appl. Chem., 1999, 71: 1557-1585.

10- **Cotton FA, Wilkinson G.** Advanced Inorganic Chemistry: A Comprehensive Text. Interscience Publishers, New York, 1972, p.644.

11- **Greenwood NN, Earnshaw A.** Chemistry of the Elements. Butterworth – Heinemann, Burlington, Massachusetts, 2002, Cap. 19.

12- **Noguchi D.** The CCDC Database of Crystal Structures of Tetraamminecopper (II) $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$: Complicated Geometry of a Well-Known Complex Ion, J. Kor. Chem. Soc., 2022, 66: 61-66. https://doi.org/10.5012/jkcs.2022.66.1.61

13- **Swift TJ.** The Kinetics of Structural Transformation of Hydrated Cobalt (II) and Zinc (II) Ions in Aqueous Solution, Inorg. Chem., 1964, 3: 526-529.

14- **Dwight AF**. Halide Complexes of Cobalt (II) in Acetone Solution, J. Am. Chem. Soc., 1962, 84: 1139-1144.

15- **Ophardt, CE.** Cobalt Complexes in Equilibrium, J. Chem. Educ., 1980, 57; 453.

16- **Sawada K, Onoda T, Suzuki T.** Chloro Complexes of Cobalt (II) in Acetone, J. Inorg. Nucl. Chem., 1981, 43: 3262 -3268.

17 - **Butler GN.** Ionic Equilibrium – a Mathematical Approach, Addison Wesley, Reading, MA, 1964,

18- **Andrade JC de.** Química analítica básica: O comportamento a ácido-base em solução aquosa, Rev. Chemkeys, 2019, v.1(e019001), 9pp. https://doi.org/10.20396/chemkeys.v1i0.9847

19- **Andrade JC de.** Química analítica básica: Representações gráficas dos equilíbrios iônicos, Rev. Chemkeys, 2019, v.1(e019002), 9pp. https://doi.org/10.20396/chemkeys.v1i0.10014

20- **Carlson GA, McReynolds JP, Verhoek FH.** Equilibrium Constants for the Formation of Ammine Complexes with Certain Metallic Ions. J. Am. Chem. Soc., 1945, 67: 1334-1339.

21- **Banks JE.** The Equilibria of Complex Formation. J. Chem. Educ., 1961, 38: 391- 393.

(cc) BY-NC-SA

22- **Wolfenden JH.** Two Student Experiments on Chemical Equilibrium, J. Chem. Educ., 1959, 36: 490-492.

23- **Vogel AI.** Análise Química Quantitativa, Ed.: Jeffery GH, Bassett J, Mendham J, Denney RC., LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda (Grupo Editorial Nacional), 6ª ed., Rio de Janeiro, 2002.

24- **Baccan N, Andrade JC de, Godinho OES, Barone JS.** Química Analítica Quantitativa Elementar, 3ª ed. revisada, 5ª reimpressão, São Paulo, Editora Edgard Blucher, 2008.

25- **Andrade JC de**. Química analítica básica: volumetria de precipitação, Rev. Chemkeys, 2022, v.4(e022002), 9pp. https://doi.org/10.20396/chemkeys.v4i00.17108

26- **Andrade JC de**. Química analítica básica: Os instrumentos básicos de laboratório, Rev. Chemkeys, 2011, 11: 14pp. https://doi.org/10.20396/chemkeys.v0i7.9832

27- **Andrade JC de**. Química analítica básica: Procedimentos básicos em Laboratórios de Análise, Rev. Chemkeys, 2011, 7: 21 pp.
https://doi.org/10.20396/chemkeys.v0i7.9831

28- **Lide DR.** (Editor), CRC Handbook of Chemistry and Physics, Solubility Product Constants, 84th edition, CRC Press, Inc., West Palm Beach, Florida, USA, 2004.

29- **Thompson ML, Kateley LJ.** The Nerst Equation: Determination of Equilibrium Constants for Complex ions of Silver. J. Chem. Educ., 1999, 76: 95-96.

30- **Sillen, LG.** (Compiler). Stability Constants, 2nd edition, London Chemical Society Special Publication number 17, London Chemical Society, 1964, p.266, **APUD:** Thompson ML, Kateley LJ. The Nerst Equation: Determination of Equilibrium Constants for Complex ions of Silver, J. Chem. Educ., 1999, 76: 95-96.

(cc) BY-NC-SA