

2003

UFMG

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA – ICEX

# Química Inorgânica

## Experimental

Prof. José Danilo Ayala  
Prof. Vito Modesto De Bellis

---

## **Prefácio**

O texto desta apostila foi organizado baseando-se na apostila de Práticas de Química Inorgânica I revisada em 1999 e seu conteúdo foi adequado para responder às exigências do programa que vem sendo ministrado na disciplina Química Inorgânica Experimental, no curso de Licenciatura em Química do Noturno.

Esta primeira edição é uma tentativa de se ter um texto que permita aos estudantes acompanharem a disciplina ao longo do semestre. Foram feitas certas modificações em alguns procedimentos e novas práticas foram introduzidas, em relação ao que vinha sendo ministrado em anos anteriores.

A apostila foi dividida em vários módulos que apresentam a síntese e caracterização de vários complexos envolvendo metais da primeira série de transição d.

Os procedimentos iniciais são bem detalhados e ao longo do semestre é solicitado dos estudantes o planejamento das tarefas associadas à uma experiência científica, culminando na etapa final para a elaboração de um pequeno "projeto de pesquisa" sobre um tema bem definido: a síntese de um composto inorgânico.

Gostaríamos de agradecer à Profa. Maria Irene Yoshida pela sua colaboração na parte de Termogravimetria e ao doutorando Weuler Vicente Costa pelas sugestões nas práticas envolvendo os complexos de níquel.

Esperamos contar com as sugestões e comentários de nossos alunos e colegas para o aprimoramento deste trabalho.

*Os autores*

## SUMÁRIO

<b>Informações Gerais</b> .....	<b>1</b>
Introdução .....	1
Dinâmica e conteúdo das aulas práticas .....	1
Dinâmica das aulas práticas .....	1
Conograma .....	2
Avaliação .....	2
Recomendações aos alunos .....	3
Modelo de relatório .....	4
Segurança no laboratório .....	5
<b>Módulo 1: Síntese e caracterização dos Complexos de Níquel(II)</b> .....	<b>7</b>
Síntese e caracterização do $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ .....	8
Introdução .....	8
Parte experimental .....	9
Questionário .....	11
Síntese e caracterização do $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....	12
Introdução .....	12
Parte experimental .....	13
Determinação quantitativa dos teores de $\text{Ni}^{2+}$ nos Complexos $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ e $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....	14
Questionário .....	17
<b>Módulo 2: Síntese e caracterização dos Complexos de Co(III)</b> .....	<b>18</b>
Obtenção e caracterização de complexos de Co(III) .....	19
Parte experimental .....	20
Síntese do $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ .....	20
Síntese do $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ .....	21
Síntese $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]\text{Cl}_2$ .....	21
Estudo do equilíbrio entre os complexos nitro e nitrito no estado sólido .....	23
Questionário .....	25
<b>Módulo 3: Plano de trabalho</b> .....	<b>26</b>
A elaboração do plano de trabalho .....	27
Modelo do plano de trabalho .....	28
Síntese do $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{ox})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....	29
Síntese do $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .....	31
<b>Módulo 4: Plano de síntese inorgânica</b> .....	<b>32</b>
Introdução .....	33
Síntese e caracterização de um composto inorgânico .....	34
Modelo do Plano de Síntese .....	35
Preparação do painel .....	36
Lista das substâncias a serem obtidas e caracterizadas .....	36
Referências das substâncias a serem obtidas e caracterizadas .....	37
<b>Apêndice</b> .....	<b>38</b>
Técnicas de laboratório .....	39
Algumas técnicas de identificação de substâncias .....	42
Bibliografia .....	46
<b>Anexo</b> .....	<b>47</b>
Análise Térmica .....	48
Color, solubility and complex ion equilibria of nickel(II) species in aqueous solution .....	58
Electronic transitions as a probe of tetrahedral versus octahedral coordination in nickel(II) complexes .....	60
<b>Classificação Periódica dos Elementos</b> .....	<b>62</b>

# Informações Gerais

## ***Introdução***

As atividades propostas para a disciplina Química Inorgânica Experimental visam proporcionar ao aluno a oportunidade para trabalhar com autonomia e segurança em um laboratório de química. Procurar-se-á, para isto, não apenas desenvolver a habilidade no manuseio de reagentes e aparelhagens, mas também criar condições para uma avaliação crítica dos experimentos realizados.

Estes encontram-se diretamente ligados aos tópicos discutidos nas aulas teóricas, estimulando-se assim a sedimentação do conhecimento em Química Inorgânica.

## ***Dinâmica e Conteúdo das Aulas Práticas***

As atividades estão estruturadas de tal maneira que, após uma etapa inicial onde o trabalho é desenvolvido em grupo, o aluno se encontra apto a realizar experiências individualmente, com a supervisão do professor.

## ***Dinâmica das Aulas Práticas***

- leitura com antecedência, pelos alunos, do assunto a ser abordado na aula;
- discussão inicial, com o professor, dos aspectos teóricos e práticos relevantes;
- execução pelos alunos dos experimentos utilizando guias práticos;
- interpretação e discussão dos resultados juntamente com o professor;
- apresentação dos resultados de cada experimento em relatório.

## Cronograma

Aulas	Assunto
01 – 04	Apresentação do Curso / Introdução à Espectroscopia Eletrônica
05 – 08	Síntese do complexo $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$
09 – 12	Síntese do complexo $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
13 – 16	Caracterização dos complexos $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ e $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
17 – 20	Caracterização dos complexos $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ e $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
21 – 24	Colóquio e Distribuição do Composto para a Síntese Individual
25 – 28	Síntese dos complexos $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$ e $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]\text{Cl}_2$ – Entrega do Plano de Trabalho
29 – 32	Caracterização dos complexos $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$ e $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]\text{Cl}_2$ - Entrega do Relatório dos complexos Ni(II).
33 – 36	Síntese dos complexos $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{ox})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
37 – 40	Caracterização dos complexos $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{ox})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - Entrega do Plano de Síntese -
41 - 44	Avaliação - Entrega do Relatório dos complexos de Co(III) - Devolução do Plano de Síntese
45 – 48	Síntese Individual - Entrega do Relatório dos Compostos de Coordenação com Oxalato
49 – 52	Síntese Individual / Caracterização do Composto da Síntese Individual
53 – 56	Caracterização do Composto da Síntese Individual
57 - 60	Apresentação dos Resultados da Síntese Individual
	Divulgação dos resultados

## Avaliação :

Relatórios:

Complexos de Ni(II)	15,0 pontos
Complexos com oxalato	15,0 pontos
Complexos de Co(III)	10,0 pontos

Síntese Individual:

Plano de Síntese	15,0 pontos
Síntese e Caracterização	10,0 pontos
Apresentação dos resultados	10,0 pontos

Avaliação: 20,0 pontos

Conceito: 05,0 pontos

## ***Recomendações aos Alunos***

1. O uso da apostila é imprescindível a partir da primeira aula.
2. O aluno deverá tomar conhecimento, a partir da primeira aula, das instalações do laboratório, bem como de suas normas de funcionamento.
3. É obrigatório, por razões de segurança, o uso de avental durante as aulas.
4. O material do laboratório deve ser usado sempre de maneira adequada e somente aqueles reagentes e soluções especificados.
5. Não é permitido fumar, comer ou beber nos laboratórios.
6. Todo o material usado deve ser lavado ao final de cada aula e organizado no local apropriado (mesas, bancadas ou armários).
7. A bancada de trabalho deve ser limpa.
8. Após o uso deixar os reagentes nos devidos lugares.
9. Devem ser evitadas conversas em voz alta, e sobre assuntos alheios à aula.
10. As normas de segurança relacionadas no texto "Segurança no Laboratório" devem ser lidas atentamente.

## **Modelo de Relatório**

Os relatórios devem ser redigidos pelos alunos considerando que outras pessoas, além do professor, estão interessadas em obter informações sobre os fatos observados. Estes leitores não conhecem *a priori* o resultado previsto de cada experiência e precisam ser convencidos da validade das conclusões tiradas. Desta forma, é importante que todas as etapas do experimento sejam descritas e discutidas de modo claro e conciso.

O relatório deve conter :

### **Identificação do aluno**

#### **Título da aula**

**Introdução.** Apresentação do assunto, procurando demonstrar sua importância e interesse.

**Objetivo.** Descrição sucinta dos objetivos da experiência.

**Parte Experimental.** Nesta etapa, o importante é organizar os eventos ocorridos durante a aula, descrevendo-se de modo resumido os procedimentos executados e as observações feitas. Os reagentes devem ser relacionados, colocando-se a marca e a concentração. Os materiais devem também ser listados, indicando-se o tipo e a capacidade de cada um, além da quantidade necessária para o experimento. Este item pode portanto, ser dividido em duas partes :

(a) Reagentes e Materiais

Reagentes, Vidrarias e Equipamentos

(b) Procedimentos

Procedimento (mostrar os mecanismos de todas as reações químicas)

Caracterização

### **Resultados e Discussão**

Rendimento

Dados analíticos

Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Espectroscopia de absorção na região do UV / visível

Termogravimetria

Outras técnicas

**Bibliografia.** Relação de todas as fontes (artigos, livros, apostilas) consultadas para escrever o relatório.

## **Segurança no Laboratório**

É muito importante que todas as pessoas que lidam em um laboratório tenham uma noção bastante clara dos riscos existentes e de como diminuí-los. Nunca é demais repetir que o melhor combate aos acidentes é a sua prevenção. O descuido de uma única pessoa pode por em risco todos os demais no laboratório. Por esta razão, as normas de segurança descritas abaixo terão seu cumprimento exigido. Acima disto, porém, espera-se que todos tomem consciência da importância de se trabalhar em segurança, do que só resultarão benefícios para todos.

1. Será exigido de todos os estudantes e professores o uso de avental ou guardapó no laboratório. A não observância desta norma gera roupas furadas por agentes corrosivos, queimaduras, etc..
2. Os alunos não devem tentar nenhuma reação não especificada pelo professor. Reações desconhecidas podem causar resultados desagradáveis.
3. É terminantemente proibido fumar em qualquer laboratório. Quem não puder esperar até o fim do horário deve sair para o corredor.
4. É proibido trazer comida ou bebida para o laboratório, por razões óbvias. Da mesma forma, não se deve provar qualquer substância do laboratório, mesmo que inofensiva.
5. Não se deve cheirar um reagente diretamente. Os vapores devem ser abanados em direção ao nariz, enquanto se segura o frasco com a outra mão.
6. Não usar sandálias no laboratório. Usar sempre algum tipo de calçado que cubra todo o pé.
7. Nunca acender um bico de gás quando alguém no laboratório estiver usando algum solvente orgânico. Os vapores de solventes voláteis, como éter etílico, podem se deslocar através de longas distâncias e se inflamar facilmente.
8. Não deixar livros, blusas, etc., jogadas nas bancadas. Ao contrário, colocá-los longe de onde se executam as operações.
9. Nunca despejar água num ácido, mas sim o ácido sobre a água. Além disso, o ácido deve ser adicionado lentamente, com agitação constante. Discutir a razão desta norma com o professor.
10. Comunicar imediatamente ao professor qualquer acidente ocorrido.
11. Aprender a localização e a utilização do extintor de incêndio existente no corredor.
12. Saber tomar certas iniciativas em caso de pequenos acidentes. Exemplos :
  - queimaduras por agentes corrosivos como ácidos ou álcalis : lavar a área atingida repetidas vezes com bastante água de torneira e depois com solução de bicarbonato de sódio (para neutralizar ácidos) ou ácido acético (para neutralizar bases). Esta última etapa deve ser suprimida se a queimadura for muito severa, pois o calor da reação resultante poderá piorar a situação. Neste caso, usar apenas água e chamar o professor. Sugere-se aos portadores de lentes de contato que não as usem no laboratório, devido ao perigo de, num acidente, ocorrer a retenção de líquido corrosivo entre a lente e a córnea;



- todas as vezes em que ocorrer um acidente com algum aparelho elétrico (centrífuga, por exemplo), puxar imediatamente o pino da tomada;
  - ao cortar um tubo de vidro ou tentar inseri-lo numa rolha de borracha, enrolar ambos num pedaço de pano a fim de evitar cortes;
  - cuidado com mercúrio entornado (de termômetros quebrados, por exemplo). O mercúrio, além de corrosivo, é muito tóxico. Deve-se coletá-lo ou cobri-lo com enxofre ou zinco em pó;
  - procurar conhecer a toxidez dos vários reagentes usados e tratá-los com a devida seriedade
  - lembrar que em caso de incêndio, na ausência de um extintor, um avental pode servir como um cobertor para abafar as chamas.
13. Finalmente, lembrar que a atenção adequada ao trabalho evita a grande maioria dos acidentes. É muito importante ter a certeza de que se sabe perfeitamente bem o que se está fazendo .

# Módulo 1: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS DE Ni(II)

## OBJETIVOS DESTE MÓDULO

- exemplificar alguns métodos de preparação de compostos inorgânicos e sua caracterização através de reações químicas específicas;
- exemplificar a elaboração do plano de trabalho para a obtenção de um composto a partir de métodos de síntese descritos na literatura;
- estimular a elaboração de relatórios científicos objetivos e concisos.

---

# Síntese e Caracterização do

## $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$

---

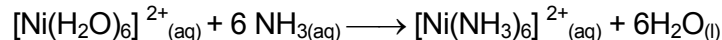
### **Introdução**

O metal níquel é dúctil e resistente a corrosão. Ocorre na natureza em combinação com arsênio, antimônio e enxofre. Apresenta condutividade elétrica e térmica elevadas. Em solução aquosa o estado de oxidação +2 é o mais importante, sendo pouco comuns as reações de oxidação de +2 para +3.

O íon Ni(II) em solução aquosa acha-se coordenado a moléculas de água em uma geometria octaédrica, formando o íon complexo  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , de cor verde.

Em muitos casos, a formação de outros complexos ocorre através de reações de substituição das moléculas de água por outros ligantes (moléculas neutras:  $\text{NH}_3$ , etilenodiamina, etc., ou ânions:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ , etc.).

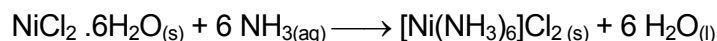
A reação de formação do complexo cloreto de hexaaminoníquel(II), por exemplo, resulta da troca de moléculas de água por moléculas de amônia, no complexo octaédrico  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,



O cloreto de hexaaminoníquel(II),  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ , é um sólido (cristais de cor azul-violeta) com estrutura cristalina cúbica, solúvel em água e em solução aquosa de amônia, mas insolúvel em amônia concentrada, álcool etílico e éter.

Este complexo decompõe-se pelo aquecimento liberando  $\text{NH}_{3(\text{g})}$ , transformando-se em um sólido de cor verde. O mesmo acontece com sua solução aquosa, que muda de azul-violeta para verde com o aquecimento.

A obtenção de  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  pode ser feita pela reação entre a amônia concentrada e solução de cloreto de níquel(II). A equação da reação de obtenção pode ser escrita como:



## Parte Experimental

### Materiais

béquer de 50 e de 100 mL; proveta de 10, de 50 e de 100 mL; bastão de vidro; tubos de ensaio (6) e suporte; conta-gotas; conjunto para filtração à vácuo (funil de Büchner; quitasato; papel de filtro; trompa d'água); cápsula de porcelana grande (para banho de gelo); balança; espátula; vidro de relógio; garrafa lavadeira (3); centrífuga; gelo; frascos para guardar o produto obtido.

### Reagentes e indicadores

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  p.a.;  $\text{NH}_3$  conc. ( $d=0,91$  g/mL; 25-28 % em massa ou 15 mol/L);  $\text{NH}_4\text{Cl}$  p.a.; álcool etílico; éter etílico; solução alcoólica de dimetilglioxima 1 % m/v; solução 0,10 mol/L de  $\text{AgNO}_3$ ; solução 3 mol/L de  $\text{HNO}_3$ ; solução 1,0 mol/L de  $\text{NaOH}$ ; papel tornassol vermelho e azul.

### Procedimento

#### Obtenção

- Preparar a solução amoniacal de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  da seguinte forma:
  - medir 2,5 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  conc. e colocar em um béquer;
  - dissolver  $\text{NH}_4\text{Cl}$  pouco a pouco até saturar a solução;
  - transferir para uma proveta e completar o volume para 5 mL com  $\text{NH}_4\text{OH}$  conc..
  - deixar esta solução em repouso até o momento do uso, tampada com um vidro de relógio.
- Pesar 2,5 g de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , colocar em um béquer pequeno e adicionar água destilada gota a gota com agitação, em quantidade mínima, até dissolver todo o sal.
- Adicionar gradualmente 12,5 mL de solução concentrada de amônia. Neste ponto, a cor da solução deve mudar para azul.
- Esfriar a solução em água corrente e adicionar 5 mL de solução amoniacal de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  preparada no início da aula. Deixar em repouso por 15 minutos em banho de gelo.
- Filtrar os cristais obtidos utilizando filtração à vácuo e lavá-los usando uma porção de 5 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  conc., seguida de pequenas porções de álcool e finalmente de éter, usando as garrafas lavadeiras nesta operação. Explicar porque se pode lavar com estes solventes e porque os solventes devem ser usados nesta ordem.
- Secar os cristais o máximo possível no próprio funil, deixando o sistema de vácuo funcionando.
- Depois de secos, pesar os cristais obtidos. Anotar o resultado.
- Calcular o rendimento prático da obtenção.

### Caracterização do $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$

Preparar uma solução (ou suspensão) aquosa do complexo para caracterizar os componentes do produto obtido e fazer, em tubos de ensaio, as reações indicadas a seguir.

#### Caracterização do $\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})}$

- Aquecer cuidadosamente 10 gotas da solução estoque do composto, esfriar e verificar se o meio está básico, com papel tornassol vermelho. Adicionar 3 gotas de solução alcoólica de dimetilglioxima. Observar e anotar o resultado.
- Adicionar gotas de solução 3 mol/L de  $\text{HNO}_3$  à solução anterior até observar o desaparecimento do precipitado rosa. Adicionar solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  conc. e observar.

#### Caracterização do $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$

- Colocar 5 gotas da solução estoque do composto em um tubo de ensaio e adicionar 3 gotas de solução de  $\text{AgNO}_3$  0,10 mol/L. Observar e anotar o resultado. Centrifugar, desprezar o sobrenadante e adicionar ao resíduo 10 gotas de  $\text{NH}_3$  conc.. Observar e anotar o resultado.
- Acidular a solução do item anterior com  $\text{HNO}_3$  3 mol/L, verificando a acidez com papel tornassol azul. Observar e anotar o resultado.

#### Caracterização de $\text{NH}_3$

Pode ser feita pelos seguintes processos:

- Colocar 5 gotas da solução estoque do composto em um tubo de ensaio e aquecer cuidadosamente em banho-maria. Aproximar à boca do tubo de ensaio uma tira de papel tornassol vermelho umedecida com água destilada. Observar e anotar o resultado.
- Colocar um pouco do sólido em um tubo de ensaio e aquecer diretamente na chama do bico de gás. Aproximar à boca do tubo de ensaio uma tira de papel tornassol vermelho umedecida com água destilada. Observar e anotar o resultado.

Observação: guardar o composto obtido em frascos preparados especialmente para isto.

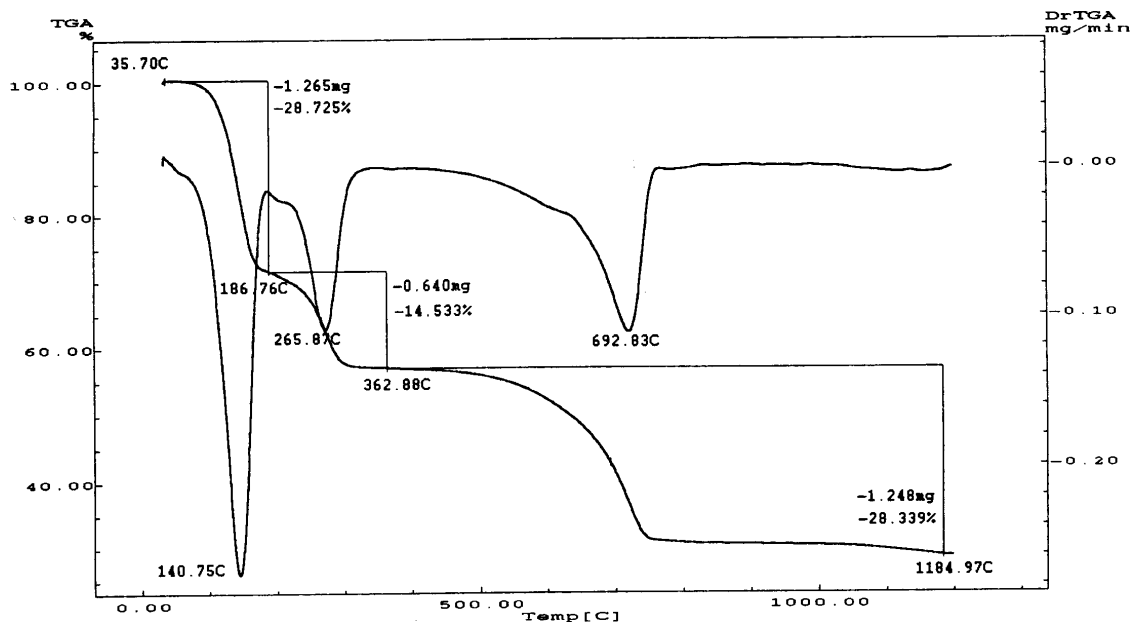


Fig. 1.1. Curvas TG e DTG de cloreto de hexaaminoníquel(II) sob atmosfera dinâmica de ar comprimido, razão de aquecimento de  $10,0^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

## Questionário

### Obtenção e Caracterização do $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$

- Escrever todas as equações das reações que se passam na prática:
  - obtenção do  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ ;
  - decomposição do  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  pelo aquecimento;
  - caracterização do  $\text{Ni}^{2+}$ ;
  - caracterização do  $\text{Cl}^-$ ;
  - caracterização de  $\text{NH}_3$ .
- Citar outras reações que poderiam ser usadas para caracterizar (escrever as equações químicas):
  - $\text{Cl}^-$ ;
  - $\text{NH}_3$ ;
  - $\text{Ni}^{2+}$ .
- Considerando que o  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  utilizado na reação de obtenção continha 15 % de impurezas, qual a massa de  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  que poderia ser obtido ?
- Qual o rendimento prático do processo quando se obtém apenas 2,0 g do composto ?
- Quais as quantidades mínimas de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  100 % puro e de  $\text{NH}_3$  15 mol/L necessárias para se obter exatamente 20,0 g do composto ?
- A separação dos cristais de  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  é feita por meio de filtração à vácuo. Qual ou quais as vantagens desta filtração sobre a filtração comum ?
- Após a separação dos cristais do  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  estes são lavados com álcool etílico e finalmente com éter. Pode-se substituir álcool etílico ou éter por água destilada ? Explique.
- Na obtenção do  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  o procedimento manda usar cloreto de níquel(II) e  $\text{NH}_3$  conc.. Os frascos disponíveis estavam rotulados: cloreto de níquel hexaidratado e hidróxido de amônio concentrado. Os conteúdos destes frascos servem para esta reação ? Em caso afirmativo, escrever a equação correspondente.
- Seria possível determinar o ponto de fusão deste complexo ? Justificar sua resposta.

---

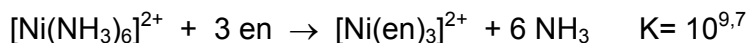
# Síntese e Caracterização do

## $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

---

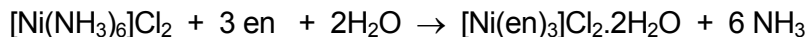
### Introdução

Muitos complexos são reativos e trocam ligantes rapidamente – são chamados complexos lábeis. Outros só o fazem muito lentamente, sendo conhecidos como inertes. Os complexos de metais de transição são geralmente lábeis, com exceção dos formados com os íons Cr(III) e Co(III). A partir do estudo dos complexos inertes muitas informações sobre mecanismos de reação, isomeria, etc., foram obtidas, uma vez que estes compostos podem ser facilmente isolados. A labilidade dos complexos e a capacidade de formar isômeros cis e trans são resultados dos efeitos cinéticos existentes, mas efeitos termodinâmicos também podem orientar os produtos finais de uma reação. Um efeito importante é o efeito quelato, que diz respeito à maior estabilidade de complexos formados com ligantes que possuam dois ou mais sítios de coordenação disponíveis, quando comparada a dos formados com ligantes monodentados. A etilenodiamina (en =  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ) é um ligante bidentado e forma com o íon Ni(II) o complexo  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$  que é  $10^{10}$  vezes mais estável que o complexo  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  apesar da basicidade dos átomos de nitrogênio da etilenodiamina e da amônia serem semelhantes. Assim a etilenodiamina desloca a amônia:



A razão para este fenômeno se deve ao fato de que a entropia do sistema aumenta mais no caso da etilenodiamina coordenada do que no da amônia.

A obtenção de  $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  pode ser feita pela reação entre a etilenodiamina concentrada e solução de cloreto de hexaaminoníquel(II). A equação da reação de obtenção pode ser descrita como:



## **Parte Experimental**

### **Materiais**

béquer de 50 e de 100 mL; proveta de 10 mL; bastão de vidro; tubos de ensaio (6) e suporte; conta-gotas; conjunto para filtração à vácuo (funil de Büchner; quitasato; papel de filtro; trompa d'água); cápsula de porcelana grande (para banho de gelo); cápsula de porcelana pequena; balança; espátula; vidro de relógio; garrafa lavadeira (1); centrífuga; gelo; frascos para guardar o produto obtido.

### **Reagentes e indicadores**

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ ; etilenodiamina 98%;  $\text{NH}_3$  conc. ( $d = 0,91 \text{ g/mL}$ ; conc. = 25-28 % em massa ou 15 mol/L); álcool etílico; éter etílico.

### **Procedimento**

#### **Obtenção**

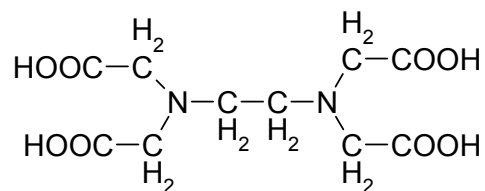
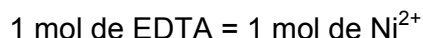
- Para a preparação do cloreto de tris(etilenodiamino)níquel(II) diidratado, 1,5 mL de etilenodiamina a 98% em massa é adicionada à solução de 1,50g  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  em 10mL de água.
- A solução púrpura formada é evaporada a um volume de 5mL em banho-maria.
- Uma gota de etilenodiamina é adicionada e a solução é resfriada em banho de gelo.
- Os cristais púrpura formados são filtrados utilizando filtração a vácuo e lavados duas vezes com pequenas porções de etanol.
- Secar os cristais o máximo possível no próprio funil, deixando o sistema de vácuo funcionando.
- Mais produto pode ser recuperado, colocando o filtrado em um banho de gelo.
- Depois de seco, pesar os cristais obtidos. Anotar o resultado.
- Calcular o rendimento prático da obtenção.
- Guardar o composto obtido em frascos preparados especialmente para isto.



## Determinação Quantitativa dos Teores de Ni<sup>2+</sup> nos Complexos [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> e [Ni(en)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O

### Procedimento<sup>1</sup>

- Pesar em uma balança analítica aproximadamente 30 mg do complexo, diretamente em um erlenmeyer de 125 mL.
- Acrescentar 10 mL de HNO<sub>3</sub>(conc) e agitar. Deixar a solução sobre uma placa aquecedora até próximo a secagem da mesma.
- Acrescentar 60 mL de água destilada
- Adicionar aproximadamente 50 mg da mistura de murexida com cloreto de sódio (1:10).
- Agitar a solução.
- Adicionar então 10 mL da solução de NH<sub>4</sub>Cl 1,0 mol L<sup>-1</sup> e 2 gotas de uma solução concentrada de amônia. O pH deve estar em cerca de 7, indicado pela cor amarela da solução.
- Titular com uma solução padrão de EDTA 0,0100 mol L<sup>-1</sup> até aproximar-se o ponto final;
- Tornar, então, a solução fortemente alcalina por adição de 10 mL de uma solução concentrada de amônia e continuar a titulação até que a cor mude do amarelo para o violeta. O pH da solução final deverá ser 10; em valores mais baixos, desenvolve-se uma cor alaranjada e deve-se adicionar mais amônia até que a cor fique amarela.



1. COSTA, W. V. Análise das aulas da disciplina Química Inorgânica I – QUI 601 e proposta de modificação da prática de obtenção e caracterização de complexos de níquel. 2003. 45f. Monografia (Treinamento em Docência Química) – Curso de Pós-Graduação em Química, UFMG, Belo Horizonte, 2003.

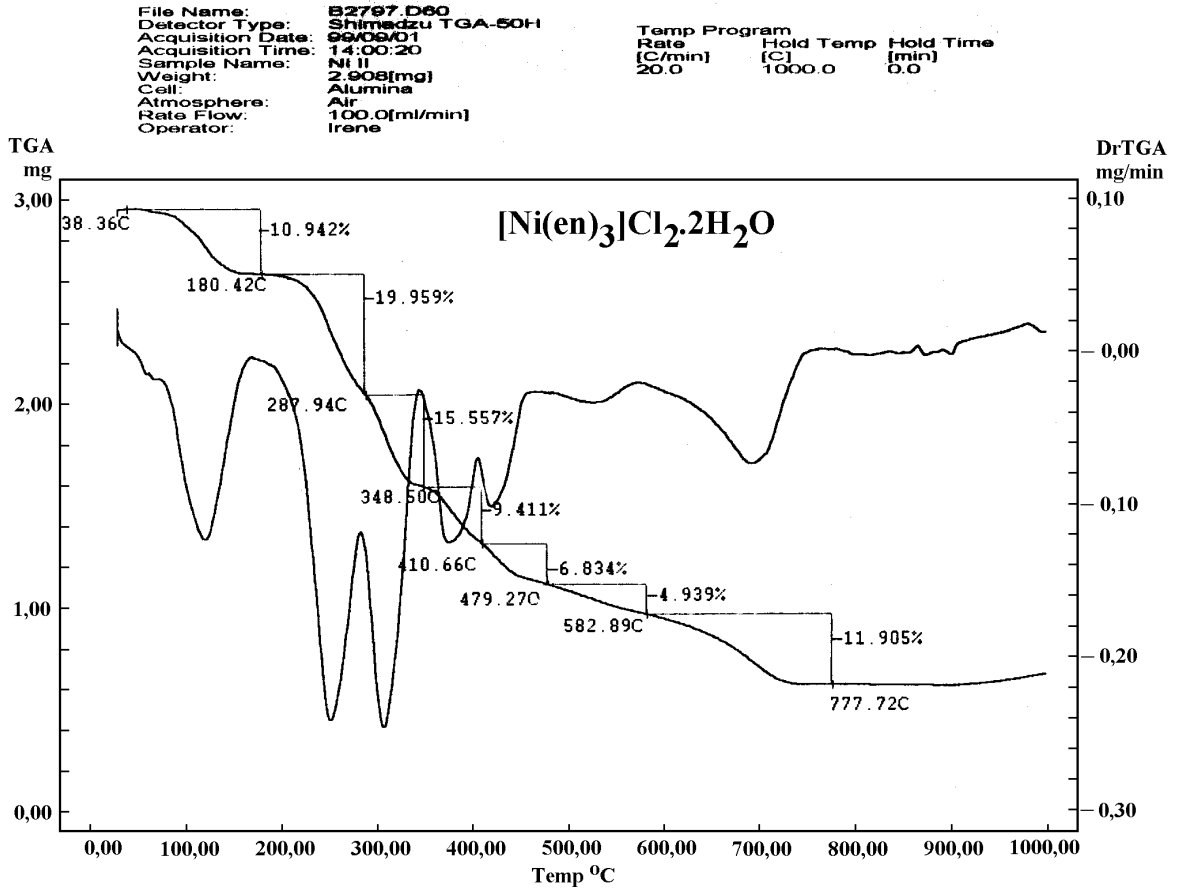


Fig.1.2 . Curvas TG /DTG de cloreto de tris(etilenodiamino)níquel(II) diidratado sob atmosfera dinâmica de ar, razão de aquecimento de 20,0°C min<sup>-1</sup>.

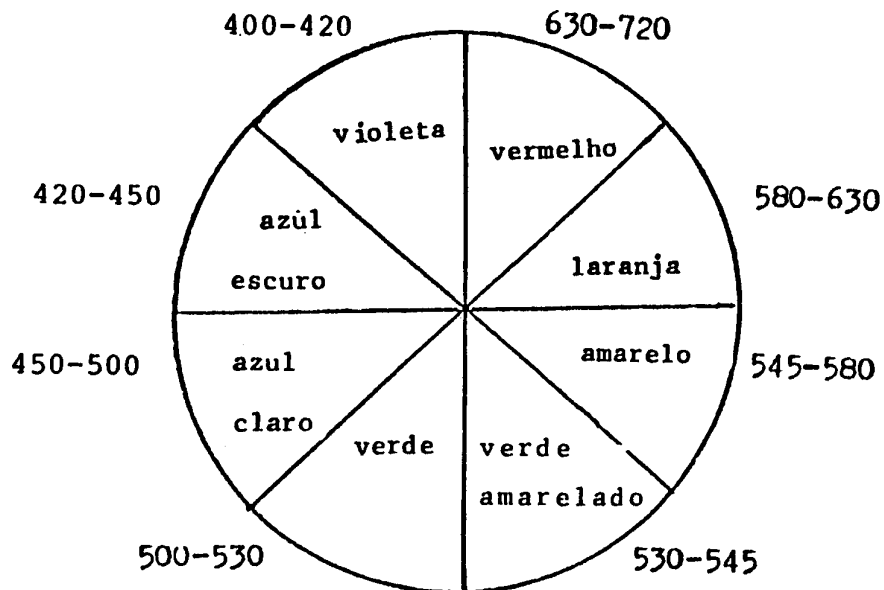


Fig. 1.3. Disco de Newton (valores em nm)

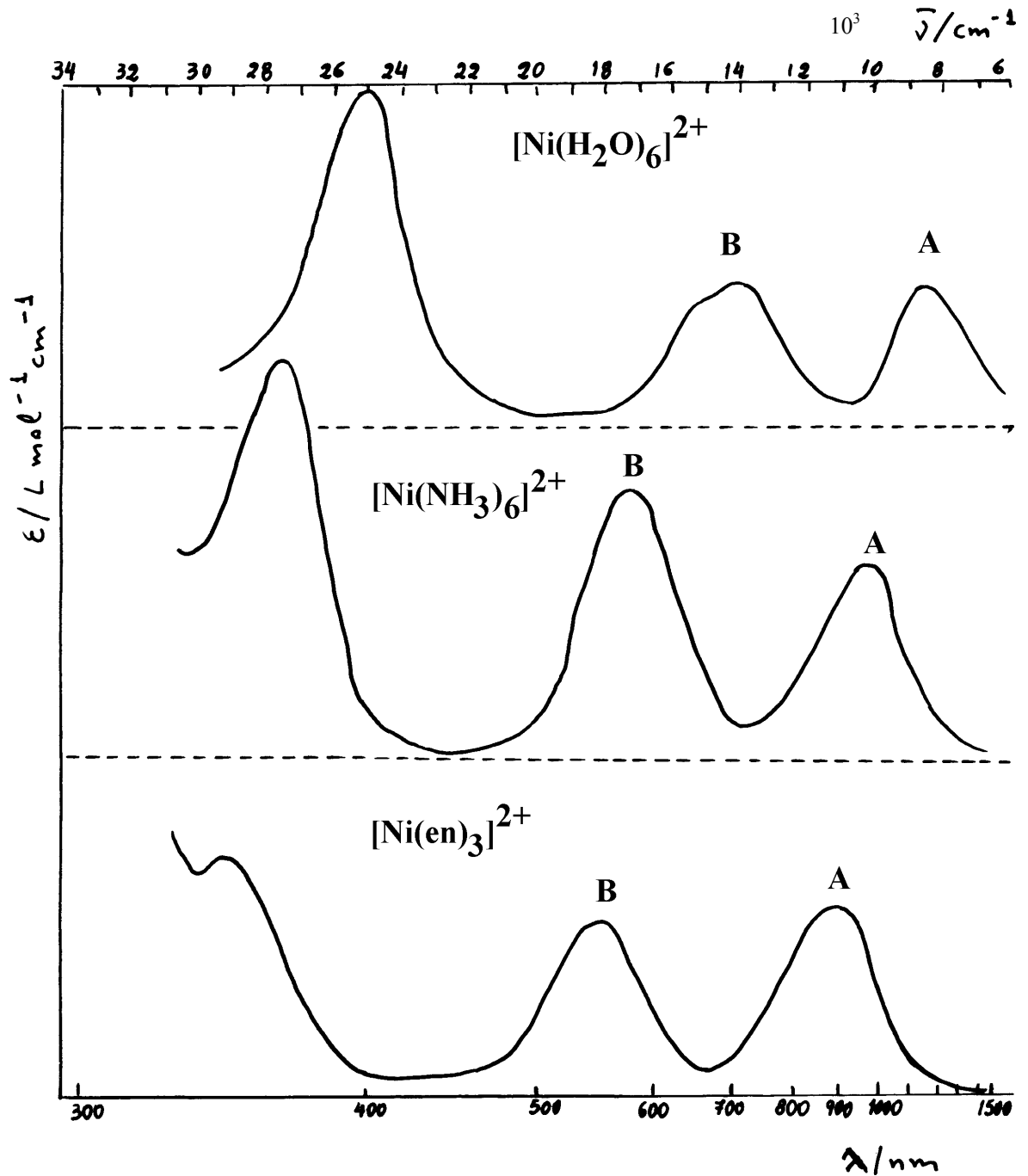


Fig. 1.4. Espectros eletrônicos dos complexos de Ni(II)

## **Questionário**

### **Obtenção e Caracterização do $[Ni(en)_3]Cl_2 \cdot 2H_2O$**

1. Considerando-se os produtos obtidos de acordo com a reação da síntese, qual seria uma maneira simples de se verificar se a reação está ocorrendo ?
2. Explicar por que a mistura é aquecida em banho de vapor até reduzir o volume à metade.
3. Seria incorreto fazer uma filtração simples para separar os cristais ? Por que o pesquisador preferiu filtrar à vácuo ?
4. Por que os cristais foram lavados com álcool etílico ao invés de água ?
5. Observa-se que é possível obter-se mais cristais adicionando-se álcool etílico à mistura e resfriando-a. O que isto indica sobre a solubilidade do produto em álcool etílico ?
6. Por que os complexos quelatos como o  $[Ni(en)_3]Cl_2$  são mais estáveis que os complexos não quelatos como  $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$  ?
7. Qual é a diferença entre um composto inerte e um composto lábil ?
8. Qual é a diferença entre um complexo metálico e um aduto ?
9. Escrever a equação da reação de decomposição do complexo.

Módulo 2:  
SÍNTESE E  
CARACTERIZAÇÃO  
DOS COMPLEXOS DE  
Co(III)

**OBJETIVOS DESTE MÓDULO**

- exemplificar alguns métodos de preparação de isômeros inorgânicos;
- caracterização dos isômeros através de técnicas espectroscópicas.

# Obtenção e Caracterização de Complexos de Co(III)

## Introdução

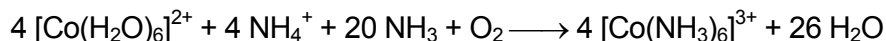
O metal cobalto ocorre na natureza associado ao níquel, arsênio e enxofre. Os minerais mais importantes são  $\text{CoAs}_2$  (esmalta) e  $\text{CoAsS}$  (cobaltita). É um metal duro, branco-azulado e dissolve-se em ácidos minerais diluídos. Os estados de oxidação mais importantes são +2 e +3.

O íon  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  é estável em solução, mas a adição de outros ligantes facilita a oxidação a  $\text{Co}^{3+}$ . Por outro lado, o íon  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  é um agente oxidante forte oxidando  $\text{H}_2\text{O}$  a oxigênio e sendo reduzido a  $\text{Co}^{2+}$ . Contudo, ligantes contendo átomos de nitrogênio (como  $\text{NH}_3$  e etilenodiamina =  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ) estabilizam o estado de oxidação +3 em solução aquosa.

As reações de formação de complexos ocorrem pela substituição de moléculas de água por outros ligantes (moléculas neutras:  $\text{NH}_3$ , etilenodiamina, etc. ou ânions:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ , etc.) presentes na solução, seguida geralmente pela oxidação do íon  $\text{Co}^{2+}$ . Há uma reação inicial de substituição das moléculas de água e a seguir, o complexo formado é oxidado pelo oxigênio do ar ou então pela ação da água oxigenada.

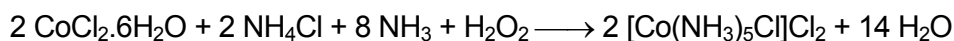
A reação do íon  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  com  $\text{NH}_3$  em excesso, na presença de catalisador (carvão ativado) leva a formação de  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  pela oxidação com o oxigênio do ar. Na ausência do catalisador e usando-se  $\text{H}_2\text{O}_2$ , obtém-se  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ , que por tratamento com  $\text{HCl}$  concentrado dá o complexo  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}$ .

Portanto, a reação de formação de  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  resulta da troca de moléculas de água por moléculas de  $\text{NH}_3$  no complexo octaédrico  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , com posterior oxidação a  $\text{Co}^{3+}$  na presença de catalisador, conforme a reação:



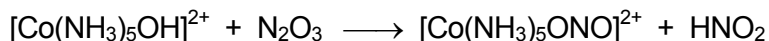
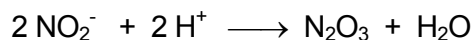
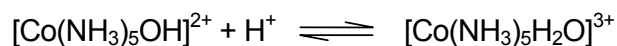
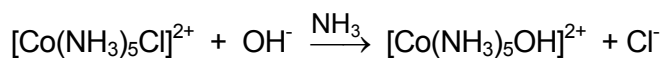
O complexo  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  é um composto cristalino, de cor violeta-avermelhado, com estrutura octaédrica, pouco solúvel em água fria, etanol e éter. Este composto decompõe-se acima de  $150^\circ\text{C}$  liberando  $\text{NH}_3(\text{g})$ . A obtenção pode ser feita por diversos processos, partindo por exemplo, de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ou então dos complexos de  $\text{Co}^{3+}$  como  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]\text{NO}_3$ .

A equação da reação a partir de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  pode ser escrita:

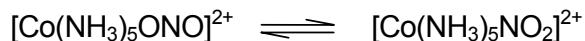


Um aspecto importante a ser considerado na preparação dos compostos de coordenação é a possibilidade de formação de isômeros. Compostos de coordenação podem apresentar vários tipos de isomeria: geométrica, óptica, de ligação, de ionização, etc.. Assim, complexos octaédricos de  $\text{Co}^{3+}$  como os íons  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$  e  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$  apresentam isomeria geométrica enquanto que o íon  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  apresenta isomeria óptica. Como exemplos de isômeros de ligação podem ser relacionados os complexos  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$  e  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]^{2+}$ , onde o íon  $\text{NO}_2^-$  coordena-se, no primeiro caso, através do átomo de nitrogênio e no segundo, através do átomo de oxigênio.

A partir do complexo  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  é possível substituir o ligante  $\text{Cl}^-$  por  $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{NO}_2^-$  para se obter os compostos  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$  e os isômeros nitro  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$  e nitrito  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2$ , respectivamente. Embora os complexos de cobalto(III) sejam caracteristicamente inertes, à temperatura elevada ( $80^\circ\text{C}$ ), algumas reações de substituição podem ser razoavelmente rápidas. As seguintes equações mostram os passos da substituição envolvidos na preparação:



Em torno de  $\text{pH} = 4$ , a solubilidade do  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2$  é baixa e assim o sal de cloreto do nitrito complexo precipita. Finalmente o complexo nitrito se rearranja para dar a forma nitro segundo o equilíbrio:



o qual tende bem para a direita em solução ácida.

A adição de ácido à mistura em equilíbrio favorece a precipitação do isômero nitro. No entanto, em meio de  $\text{HCl}$  concentrado, o nitro complexo se solubiliza lentamente.

## Parte Experimental

### Materiais

béquer de 50 e de 100 mL; proveta de 10 e de 50 mL; erlenmeyer; bureta de 50 mL; bastão de vidro; tubos de ensaio (6) e suporte; conta-gotas; centrífuga; conjunto para filtração à vácuo (funil de Büchner; quitasato; papel de filtro; bomba de vácuo ou trompa d'água); cápsula de porcelana grande (para banho de gelo) e pequena; banho-maria; balança; espátula; vidro de relógio; garrafa lavadeira (2); gelo; frascos para guardar o produto obtido.

### Reagentes e indicadores

NH<sub>3</sub> conc. (d = 0,91 g/mL; conc. = 25-28 % em massa ou 15 mol/L); HCl conc. (d = 1,18 g/mL; conc. = 36 % em massa ou 12 mol/L); H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. (d = 1,84 g/mL; conc. = 98 % em massa ou 36 mol/L); NH<sub>4</sub>Cl; CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O; NaNO<sub>2</sub>; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 %; álcool etílico; éter etílico.

### Procedimento

#### Síntese do Cloreto de Pentaminclorocobalto(III) - [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]Cl<sub>2</sub>

- Dissolver 1,25 g de NH<sub>4</sub>Cl em 7,5 mL de NH<sub>4</sub>OH conc. em um béquer pequeno e transferir para uma cápsula de porcelana média.
- A esta solução adicionar 2,5 g de CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O em pequenas porções, com agitação contínua.
- Mantendo a agitação, adicionar 3,0 mL de água oxigenada 30 %, lentamente, pelas paredes do recipiente, em pequenas porções. CUIDADO: a água oxigenada nesta concentração produz queimaduras graves.
- Quando cessar a efervescência, adicionar, lentamente, na capela, 7,5 mL de HCl conc: Explicar porque ocorre a efervescência.
- Aquecer a mistura em banho-maria até reduzir o volume à metade, agitando com bastão de vidro para evitar que a sal cristalize nas bordas da cápsula.
- Resfriar à temperatura ambiente e a seguir, em banho de gelo.
- Separar os cristais vermelhos por filtração à vácuo, lavando-os em seguida com pequenas porções de água gelada e depois com álcool etílico e éter (usar as garrafas lavadeiras nesta operação). Explicar porque se pode lavar com estes solventes e porque os solventes devem ser usados nesta ordem.
- Secar os cristais o máximo possível, no próprio funil, deixando o sistema de vácuo funcionando.
- Depois de secos, pesar os cristais obtidos. Anotar o resultado.
- Calcular o rendimento prático da obtenção e comparar com o rendimento teórico.



### Síntese do Cloreto de Pentaamino(nitro)cobalto(III) - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$

- Preparar uma solução contendo 25mL de água destilada e 2mL de amônia concentrada e saturar com 2,00g do complexo  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ .
- Aquecer ligeiramente (60°C) e filtrar a solução a quente.
- Resfriar à temperatura ambiente e a seguir, neutralizar com solução de ácido clorídrico diluído(utilizar papel indicador universal).
- Adicionar 3,00g de nitrito de sódio e aquecer ligeiramente (60°C) a solução até que todo o precipitado avermelhado, formado inicialmente, se dissolva.
- Resfriar à temperatura ambiente e a seguir, adicionar, muito lentamente no início e depois mais rapidamente 35mL de ácido clorídrico concentrado.
- Resfriar a solução em banho de gelo.
- Separar os cristais por filtração à vácuo, lavando-os em seguida com pequenas porções de água gelada, álcool etílico e éter (usar as garrafas lavadeiras nesta operação). Explicar porque se pode lavar com estes solventes e porque os solventes devem ser usados nesta ordem.
- Secar os cristais o máximo possível, no próprio funil, deixando o sistema de vácuo funcionando.
- Depois de secos, pesar os cristais obtidos. Anotar o resultado.
- Calcular o rendimento prático da obtenção e comparar com o rendimento teórico.

### Síntese do Cloreto de Pentaamino(nitrito)cobalto(III) - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2$

- Preparar uma solução contendo 20mL de água destilada e 5 mL de amônia concentrada e saturar com 1,00g do complexo  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ .
- Aquecer ligeiramente (60°C) e filtrar a solução a quente.
- Resfriar à temperatura ambiente e a seguir, neutralizar com solução de ácido clorídrico diluído(utilizar papel indicador universal).
- Adicionar 1,50g de nitrito de sódio e 1,5mL de ácido clorídrico 6,0mol/L.
- Agitar apenas o suficiente para completar a mistura.
- Resfriar a solução em banho de gelo.
- Separar os cristais por filtração à vácuo, lavando-os em seguida com pequenas porções de água gelada, álcool etílico e éter (usar as garrafas lavadeiras nesta operação). Explicar porque se pode lavar com estes solventes e porque os solventes devem ser usados nesta ordem.
- Secar os cristais o máximo possível, no próprio funil, deixando o sistema de vácuo funcionando.
- Depois de secos, pesar os cristais obtidos. Anotar o resultado.
- Guardar o produto ao abrigo da luz.

- Calcular o rendimento prático da obtenção e comparar com o rendimento teórico.

### **Estudo do equilíbrio entre os complexos nitro e nitrito no estado sólido.**

- Fazer os espectros IR dos três complexos  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$  e  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2$  na região de 4000 a  $400\text{ cm}^{-1}$ . Anote primeiro as bandas dos diversos modos vibracionais dos grupos  $\text{NH}_3$  no complexo pentaaminoclorocobalto(III). Por comparação com os espectros dos complexos pentaaminonitrocobalto(III) e pentaaminonitritoocobalto(III) identifique as bandas do grupo  $\text{NO}_2$  e  $\text{ONO}$ . Faça uma comparação com os dados da literatura.
- Formular uma explicação para os deslocamentos observados na comparação das frequências vibracionais desses dois grupos.
- Colocar parte das amostras dos complexos nitro e nitrito em uma estufa a  $100^\circ\text{C}$  por cerca de uma hora. Notar o que acontece e comparar os espectros na região do infravermelho depois deste tratamento. Comentar seus resultados.
- Colocar um pouco das amostras dos complexos nitro e nitrito no congelador até a próxima aula. Notar o que acontece e comparar os espectros na região do infravermelho depois de decorrido uma semana da síntese. Comentar seus resultados.
- Com o restante das amostras dos complexos nitro e nitrito (parte protegida da luz, parte não) guardar em dessecador até a próxima aula. Notar o que acontece e comparar os espectros na região do infravermelho depois de decorrido uma semana da síntese. Comentar seus resultados.

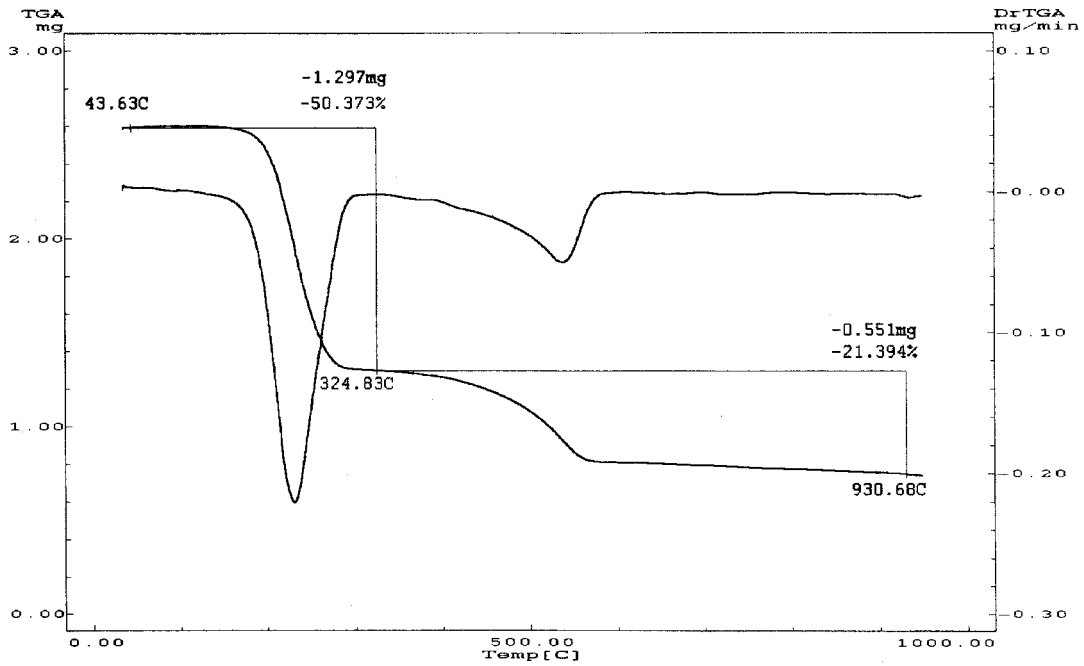


Fig.2.1. - Curva TG/DTG do complexo  $[\text{Co}(\text{NH}_3)\text{NO}_2]\text{Cl}_2$  em atmosfera dinâmica de ar, razão de aquecimento  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ .

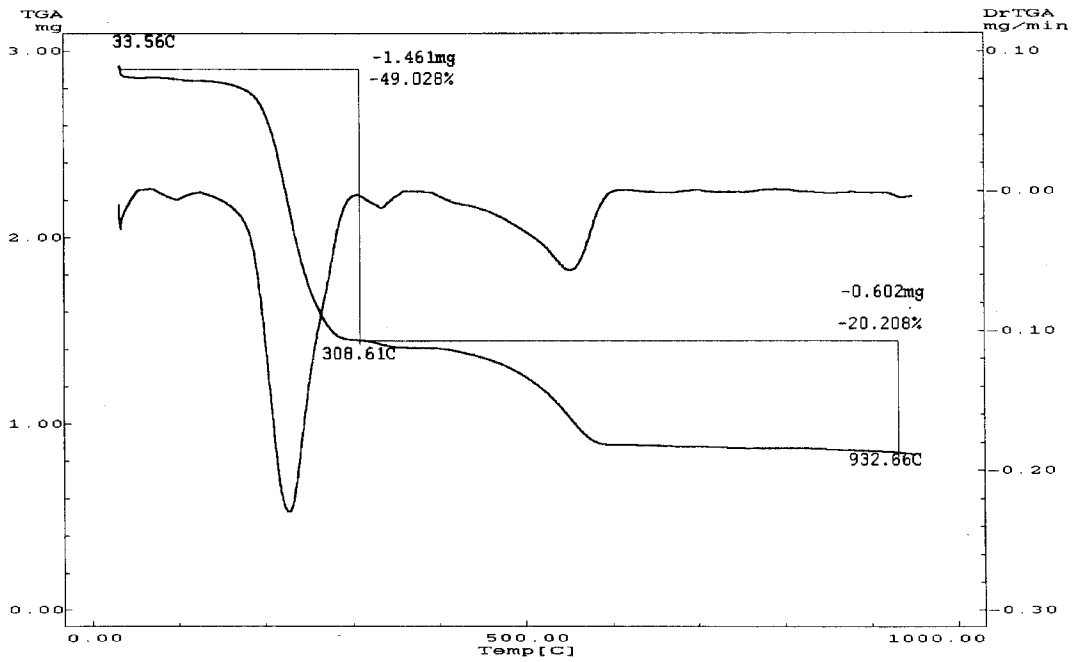


Fig.2.2. Curva TG/DTG do complexo  $[\text{Co}(\text{NH}_3)\text{ONO}]\text{Cl}_2$  em atmosfera dinâmica de ar, razão de aquecimento  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ .

## Questionário

### Obtenção e Caracterização dos Complexos de Co(III)

1. Escrever todas as equações das reações :
  - obtenção do  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ ;
  - decomposição do  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  pelo aquecimento;
2. Considerando que o  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  utilizado na reação de obtenção continha 10 % de impurezas, qual o peso máximo do  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  que poderá ser obtido ?
3. Qual o rendimento prático do processo quando se obtém apenas 2,0 gramas do composto?
4. Quais as quantidades mínimas de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  100 % puro e  $\text{NH}_3$  15 mol/L necessárias para se obter exatamente 20,0 g do composto ?
5. A separação dos cristais do  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  é feita por meio de filtração à vácuo. Qual ou quais as vantagens desta filtração sobre a filtração comum ?
6. Na obtenção do  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  o procedimento manda usar cloreto de cobalto(II) e  $\text{NH}_3$  conc. Os frascos disponíveis estavam rotulados: cloreto cobaltoso hexaidratado e hidróxido de amônio concentrado. Os conteúdos destes frascos servem para esta reação ? Em caso afirmativo, escrever a equação correspondente.
7. Seria possível determinar o ponto de fusão deste complexo ?
8. Na síntese  $[[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  foram usados 4,0 mL de água oxigenada a 30 %:
  - Explicar com que finalidade se adiciona este reagente.
  - Quantos litros de oxigênio teriam de ser borbulhados através da mistura para se obter o mesmo resultado ?
  - Quantos litros de ar seriam necessários, se a reação fosse feita nas CNTP ?
9. Explicar com que finalidade a mistura final obtida é aquecida em banho-maria até reduzir o volume à metade.

# Módulo 3: PLANO DE TRABALHO

## **OBJETIVOS DESTE MÓDULO**

- **verificar a capacidade do aluno para utilizar os conhecimentos adquiridos nos módulos anteriores, na execução de todas as etapas necessárias para a obtenção de um composto inorgânico e sua caracterização.**
-

---

# A ELABORAÇÃO DO PLANO DE TRABALHO

---

A partir deste módulo, os alunos passam a elaborar o plano de trabalho para a execução da síntese do composto, adaptando processos descritos na literatura científica às condições do laboratório, as quais nesta etapa do curso já devem ser inteiramente familiares. A adaptação do processo sugerido geralmente exige o cálculo das quantidades dos reagentes e dos solventes necessários para obter uma quantidade especificada do produto, a seleção dos materiais (vidrarias e outros) a serem usados e a escolha das reações de caracterização adequadas para identificar os componentes do composto obtido.

As etapas mais importantes da elaboração do plano de trabalho estão relacionadas a seguir.

1. Leitura cuidadosa do procedimento proposto na literatura, identificando-se os reagentes usados e escrevendo-se a equação correspondente à reação descrita.
2. Definição da quantidade do produto a ser obtida na síntese, considerando-se apenas o rendimento teórico.
3. Cálculo das quantidades necessárias dos reagentes e dos solventes para obter a quantidade especificada no item anterior.
4. Pesquisa bibliográfica para obter informações sobre os reagentes e os produtos. O conhecimento da solubilidade e da insolubilidade dos compostos envolvidos, em mais de uma temperatura e solvente, é informação fundamental. Para lavar e secar mais rapidamente o produto obtido, sem risco de formação de impurezas ou de dissolução do produto é preciso conhecer os solventes nos quais o produto é insolúvel e os reagentes solúveis. Além disso, precisa-se saber qual é o solvente adequado para preparar a solução a ser usada na caracterização dos componentes do produto. Recomenda-se o uso do "Handbook of Chemistry and Physics" para levantar estes dados. Caso não se encontre a solubilidade, a escolha dos solventes será feita conforme está descrito no Apêndice da apostila.
5. Escolha de pelo menos duas reações de caracterização por via úmida ou seca para cada componente do produto. Recomenda-se a consulta aos livros "Química Analítica Qualitativa" - A. I. Vogel ou "Qualitative Analysis" - V. Alexeyev.
6. Relação dos reagentes e das soluções necessárias, incluindo-se aquelas usadas nas caracterizações. Relação dos materiais a serem utilizados.

## **MODELO DO PLANO DE TRABALHO**

O plano de trabalho deve ser elaborado de modo a facilitar o trabalho experimental a ser executado. Deve também simplificar a coleta de informações para a redação do relatório. O objetivo é obter 2 g do produto (rendimento teórico) e caracterizar seus componentes.

Desta forma, o modelo aqui sugerido segue o formato dos roteiros fornecidos na Parte I deste módulo.

O plano de trabalho deve conter:

**Título da experiência.** Por exemplo, "Síntese e Caracterização do ...."

**Introdução.** Breve descrição do assunto em estudo. Tratando-se da síntese de um composto, procurar estabelecer sua importância, usos, etc.. Definição dos objetivos da experiência, explicitando também qual a quantidade do produto que se quer obter. Documentação das informações relevantes sobre o produto e os reagentes. Em especial, as solubilidades de cada um em diversos solventes e temperaturas devem ser relacionadas. Descrição da reação através de uma equação química devidamente balanceada.

**Parte Experimental.** Relação dos materiais e reagentes necessários, que serão listados nos itens:

**Materiais.** Relação da vidraria e materiais diversos especificando-se suas características (tipo, capacidade, etc.).

**Reagentes e indicadores.** Relação dos reagentes e das soluções necessárias, especificando-se nome do fabricante e teor de pureza para os reagentes sólidos. Para líquidos e soluções indicar concentração, densidade e nome do fabricante.

**Procedimento.** Descrição dos procedimentos propostos na literatura para a síntese do composto e as caracterizações dos componentes. É importante explicitar todos os cálculos feitos visando adequar as quantidades de reagentes e de solventes de modo a se obter a quantidade do produto estabelecida na Introdução. As equações correspondentes a estas reações, devidamente balanceadas, devem também ser colocadas. Assim, este item pode ficar dividido em: (1) Processo de obtenção, (2) Cálculos e (3) Caracterizações

**Bibliografia.** Relação da bibliografia (livros, artigos, apostilas) consultada.

---

# Síntese do dioxalatocuprato(II) de potássio diidratado

## $K_2[Cu(ox)_2] \cdot 2H_2O$

---

Fonte: ROCHOW, E. G. (ed.). Inorganic Syntheses. vol. VI, New York, McGraw Hill. pg. 1(1960).

The oxalate anion is capable of acting as a bidentate chelating agent<sup>1</sup> and forms five-membered rings with many metal ions. A simple, rapid preparation resulting in a high yield of the potassium salt of a copper (II) complex containing this chelating anion is presented which is a modification of a method used for the sodium salt.<sup>2</sup> All the chemicals used were of reagent quality.

### Procedure

A solution of 12.5 g. (0.05 mol) of copper(II) sulfate 5-hydrate dissolved in 25 ml of water is heated to 90° and is added rapidly and with vigorous stirring to a solution of 36.8 g. (0.2 mol) of potassium oxalate 1-hydrate in 100 ml of water which is at 90°. The solution is then cooled to 10° in an ice-water bath and the resulting precipitate is filtered, washed rapidly with 25 ml of cold water, and dried in an oven at 50° for 12 hours. The yield is 17.1 g. (97%). *Anal.* Calcd. for  $K_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ : C, 13.58; H, 1.14; K, 22.10. Found: C, 13.78; H, 1.05; K, 22.48.

### Properties

The compound is soluble in warm water but begins to decompose slowly into copper(II) oxalate, which precipitates shortly after dissolution of the complex. The decomposition is hastened by the addition of strong acid. The material is only very slightly soluble in the common organic solvents such as acetone, benzene, carbon tetrachloride, chloroform, ethanol, and methanol. The blue crystals lose water rapidly above 150° and the resulting compound decomposes at 260°.

### References

1. A. E. Martell and M. Calvin: "Chemistry of the Metal Chelate Compounds," p. 66, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J., 1952.
2. H. L. Riley: *J. Chem. Soc.*, 1929, 1307.



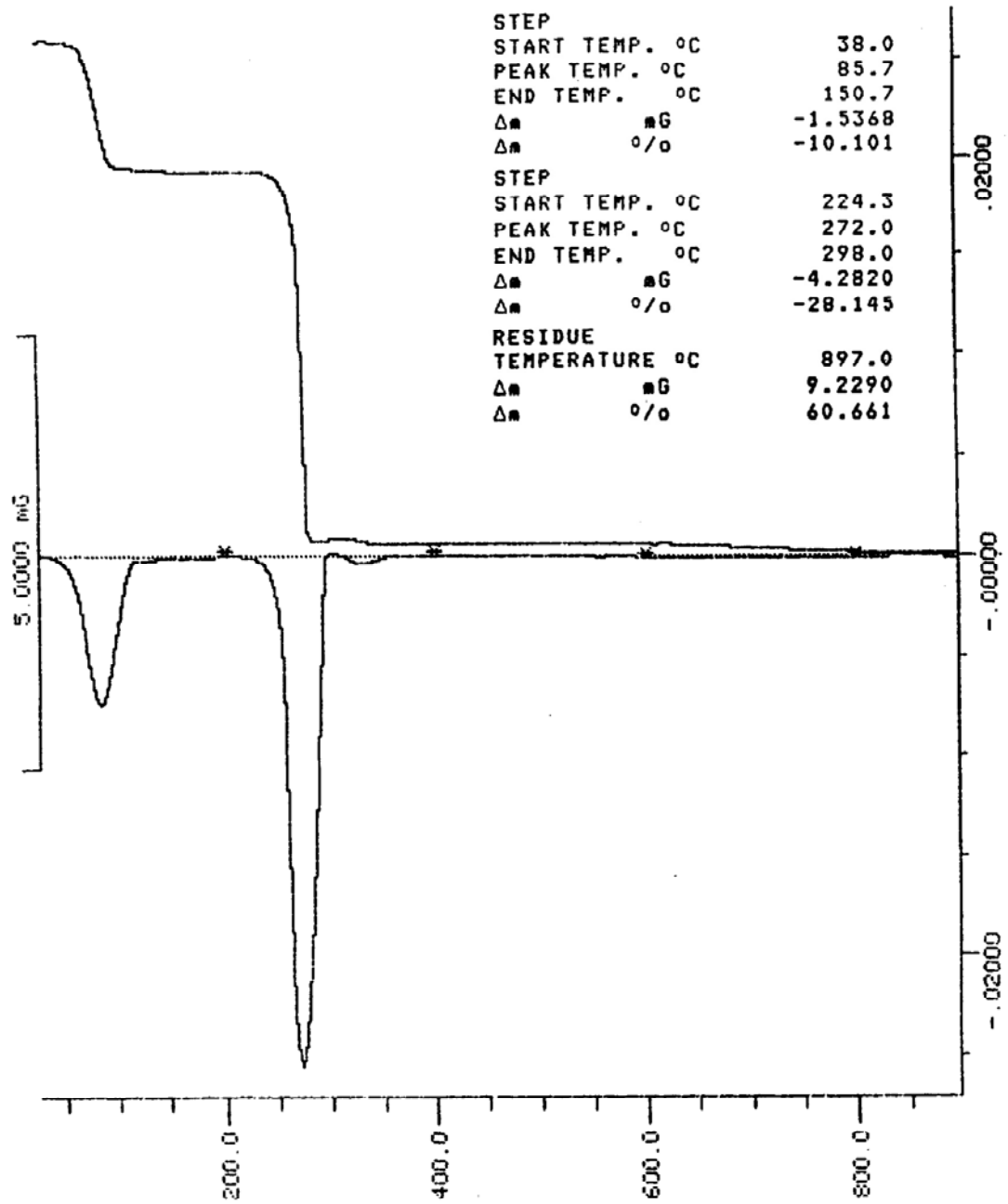
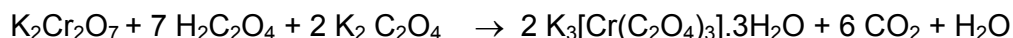


Fig.3.1. Curva TG/DTG do complexo  $K_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$  em atmosfera dinâmica de ar, razão de aquecimento  $10^\circ C \text{ min}^{-1}$ .

# Síntese do trioxalatocromato(III) de potássio triidratado

## $K_3[Cr(ox)_3] \cdot 3H_2O$

Fonte: BAILAR Jr, J. C. and JONES, E. M. Inorganic Syntheses. vol. 1, New York, McGraw Hill. pg. 35(1939).



### Procedure

To a solution of 23g of potassium oxalate monohydrate and 55g of oxalic acid dihydrate in 800mL of water is added 19g of powdered potassium dichromate in small portions with vigorous stirring. When the reaction is ended, the solution is evaporated nearly to dryness and allowed to crystallize. Potassium trioxalatochromiate forms deep-green crystals with brilliant blue iridescence. Yield 45g. (90 per cent).

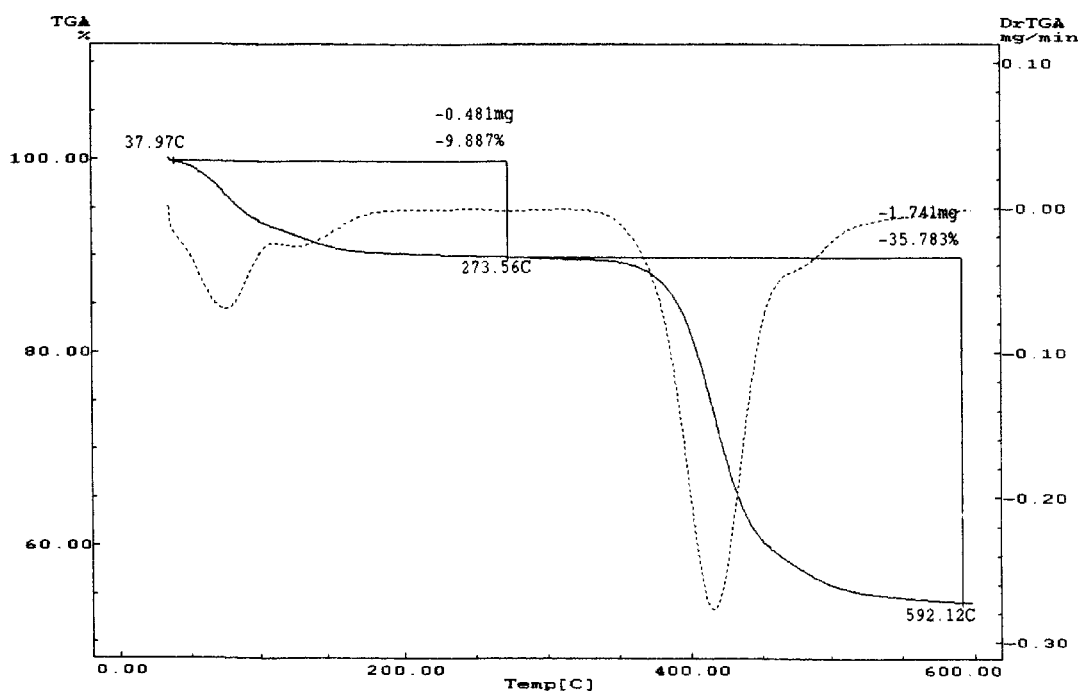


Fig.3.2. Curva TG/DTG do complexo  $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$  em atmosfera dinâmica de ar, razão de aquecimento  $10^\circ C \text{ min}^{-1}$ .

# Módulo 4: PLANO DE SÍNTESE INORGÂNICA

## **OBJETIVOS DESTE MÓDULO**

- **desenvolvimento de um tema escolhido com base nas técnicas e metodologias vistas nos módulos anteriores.**
-

## ***Introdução***

Considera-se nesta etapa das aulas práticas, que o aluno está capacitado a fazer um plano de trabalho, a executar uma síntese usando as técnicas experimentais aprendidas e a redigir um relatório sobre a experiência. Desta forma, o aluno acha-se em condições de aplicar os conhecimentos e habilidades adquiridas no planejamento e na execução de um trabalho científico.

O planejamento de qualquer experiência é essencial para evitar esforços desnecessários, perda de tempo e desperdício de materiais. Além disso, as organizações que financiam pesquisa exigem a elaboração de um plano de trabalho para avaliar a relevância e a viabilidade do trabalho proposto.

O plano de síntese precisa, portanto, apresentar a justificativa para sua formulação e a definição dos objetivos da pesquisa. A metodologia usada para atingir estes objetivos deve ser explicitada, ficando para o plano de síntese o detalhamento dos aspectos técnicos específicos da experiência.

---

# SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UM COMPOSTO INORGÂNICO

---

## ETAPAS

- (1) Levantamento bibliográfico restrito à bibliografia recomendada;
- (2) Elaboração do Plano de síntese do qual devem constar:
  - Introdução (justificativa e objetivos)
  - Metodologia
  - Plano de síntese
  - Caracterização
- (3) Execução da síntese visando a obtenção de **2,0 g** do produto e caracterização de seus componentes;
- (4) Elaboração do painel.

De posse do nome do composto (ver a lista de compostos), o aluno deve procurar na bibliografia um processo de síntese que possa ser executado usando os reagentes e materiais disponíveis no laboratório. As reações químicas necessárias para caracterizar os componentes também precisam ser escolhidas de acordo com a disponibilidade de reagentes e soluções, e também da viabilidade (ou seja, devem ser descartadas as reações que exigem condições especiais ou que sejam perigosas). O plano de síntese será elaborado como foi visto anteriormente.

A síntese e caracterização dos compostos serão executadas, permitindo a avaliação da desenvoltura do aluno no manuseio dos materiais de laboratório e também de sua habilidade para modificar e adaptar as técnicas aprendidas.

O Painel, feito segundo o modelo proposto, deve conter todas as informações relevantes incluídas no plano de síntese, bem como os resultados dos testes de caracterização, conclusão e bibliografia.

## **MODELO DO PLANO DE SÍNTESE**

O plano de síntese a ser desenvolvido neste curso é bastante simplificado e precisa conter o seguinte:

### **Identificação do autor**

- Nome do aluno, turma, data e professor

### **Título do plano de síntese**

- Síntese e caracterização do .....

### **Introdução**

- Apresentação do assunto do plano de síntese incluindo: nomes, fórmulas e massa molar.
- Propriedades: cor, forma dos cristais, ponto de fusão, solubilidade, etc.
- Importância e as aplicações industriais, farmacêuticas, etc. do composto a ser obtido (se encontrados em dicionários de química, enciclopédias, Merck Index, etc.).

### **Obtenção e Purificação**

- Técnica original (colar fotocópia ou copiar).
- Cálculo do rendimento teórico e de excessos.
- Rendimento prático, se houver .
- Tabela de solubilidade dos reagentes e dos produtos (quantitativa de preferência).
- Equações químicas.
- Cálculo das quantidades para obtenção de 2,0 g do produto.
- Técnica adaptada (escrever o procedimento da síntese contendo as novas quantidades dos reagentes e solventes e as alterações efetuadas).

### **Materiais e reagentes**

- Relação dos materiais (especificar as capacidades).
- Relação dos reagentes (colocar dados do rótulo: pureza, fabricante, etc.).

### **Caracterização**

- Identificação dos constituintes:
- Métodos e/ou técnicas para a caracterização dos compostos (modelo do equipamento, condições de análise, etc.).

### **Bibliografia**

## PREPARAÇÃO DO PAINEL

A apresentação de resultados de experimentos através de painel tem como objetivo atrair o leitor com um visual interessante, para comunicar com eficiência informações relevantes sobre o trabalho desenvolvido. É uma oportunidade para discutir os resultados obtidos com outros grupos de trabalho.

Para tornar o painel mais atraente são usados recursos gráficos (letras de tipos e tamanhos diferentes), cores vivas, ilustrações, além do texto, redigido de forma a ser claro e objetivo.

A primeira providência na preparação de um painel é procurar saber as dimensões exigidas (altura e largura) e o tamanho da letra. Muitas vezes, é exigido que o painel possa ser lido a cerca de 1 metro de distância, o que limita naturalmente o texto que pode ser colocado.

Considerando o tamanho disponível, é preciso calcular o número de páginas que podem ser criadas, variando o tamanho das letras até conseguir um resultado adequado.

É necessário deixar espaços para figuras, tabelas, esquemas de reação, desenhos de estruturas e outros recursos que possam ilustrar o texto, o qual deve ser dividido em blocos menores, de leitura rápida. As figuras precisam de legendas descritivas, que permitam que o leitor entenda seu significado sem precisar ler todo o texto. Uma lista com as referências consultadas deve ser colocada.

O painel precisa ainda de um título em letras maiores, destacadas. Por isso, é conveniente optar por títulos sucintos, que ocupem menos espaço. Abaixo do título, devem ser colocados os nomes dos autores e o local onde o trabalho foi desenvolvido. Nesse caso seria: "*Disciplina de Química Inorgânica Experimental - Turma xx - 2º Semestre de xxxx - Departamento de Química – IEx - UFMG*".

### LISTA DAS SUBSTÂNCIAS A SEREM OBTIDAS E CARACTERIZADAS

1.	[Cu <sub>2</sub> (ASA) <sub>4</sub> ]	Acetilsalicilato de cobre(II)
2.	[Zn(ASA) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	Acetilsalicilato de zinco(II)
3.	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> CO <sub>3</sub> ]NO <sub>3</sub>	Nitrato de tetraaminocarbonatocobalto(III)
4.	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>3</sub>	Cloreto de hexaaminocobalto(III)
5.	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> H <sub>2</sub> O]Cl <sub>3</sub>	Cloreto de pentaaminoaquocobalto(III)
6.	[Co(en) <sub>3</sub> ]Cl <sub>3</sub>	Cloreto de <i>tris</i> (etilenodiamino)cobalto(III)
7.	Na <sub>3</sub> [Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ]	Hexanitrocobaltato(III) de sódio
8.	K <sub>3</sub> [Al(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ].3H <sub>2</sub> O	Trioxalatoaluminato(III) de potássio trihidratado
9.	K <sub>3</sub> [Fe(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ].3H <sub>2</sub> O	Trioxalatoferrato(III) de potássio trihidratado
10.	[Fe(acac) <sub>3</sub> ]	<i>tris</i> (acetilacetato)ferro(III)
11.	[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]SO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	Sulfato de tetraaminocobre(II) monohidratado
12.	[Cu(sac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ].2H <sub>2</sub> O	Tetraaquo- <i>bis</i> ( <i>o</i> -sulfobenzoimido)cobre(II) dihidratado

**REFERÊNCIAS DAS SUBSTÂNCIAS A SEREM OBTIDAS E  
CARACTERIZADAS**

1.	[Cu <sub>2</sub> (ASA) <sub>4</sub> ]	1) J. Themal Anal., 18 (1980) 263-270 2) Inorg. Chim. Acta, 106 (1985) 159-163 3) Chem. Communic. (1967) 1057-1058 4) Inorg. Chim. Acta, 173 (1990) 121-125 5) Inorg. Chim. Acta, 93 (1984) 67-71 6) J. Molec. Struct., 82 (1982) 151-153 7) Thermochim. Acta, xxx (2002) 1-7
2.	[Zn(ASA) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	1) J. Themal Anal., 18 (1980) 263-270 2) Inorg. Chim. Acta, 106 (1985) 159-163 3) Chem. Communic. (1967) 1057-1058 4) Inorg. Chim. Acta, 173 (1990) 121-125 5) Inorg. Chim. Acta, 93 (1984) 67-71 6) J. Molec. Struct., 82 (1982) 151-153 7) Thermochim. Acta, xxx (2002) 1-7
3.	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> CO <sub>3</sub> ]NO <sub>3</sub>	1) E. Giesbrecht; "Experiências de Química – Técnicas e Conceitos Básicos" PEQ, São Paulo. Ed. USP (1979)
4.	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>3</sub>	1) J. Chem. Ed., 66 (1989) 1043-1045
5.	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> H <sub>2</sub> O]Cl <sub>3</sub>	1) J. Chem. Ed., 66 (1989) 1043-1045
6.	[Co(en) <sub>3</sub> ]Cl <sub>3</sub>	1) E. Giesbrecht; "Experiências de Química – Técnicas e Conceitos Básicos" PEQ, USP (1979)
7.	Na <sub>3</sub> [Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ]	1) E. Giesbrecht; "Experiências de Química – Técnicas e Conceitos Básicos" PEQ, São Paulo. Ed. USP (1979)
8.	K <sub>3</sub> [Al(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ].3H <sub>2</sub> O	1) Inorg. Synth. 1 (1939) 35-38
9.	K <sub>3</sub> [Fe(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ].3H <sub>2</sub> O	1) Inorg. Synth., 1 (1939) 35-38
10.	[Fe(acac) <sub>3</sub> ]	1) C.Glidewell; "Inorganic Experiments" cap.3.16, p.116-126 J. D. Woollins (ed)
11.	[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]SO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	1) E. Giesbrecht; "Experiências de Química – Técnicas e Conceitos Básicos" PEQ, São Paulo. Ed. USP (1979) 2) G. Brauer (ed), "Química Inorganica Preparativa", Barcelona, Ed. Reverte (1958) 3) H. Grubitsch, "Química Inorganica Experimental", Madri, Ed. Aguilar (1959)
12.	[Cu(sac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ].2H <sub>2</sub> O	1) Inorg. Chim. Acta, 56 (1981) L37 2) Inorg. Synth., 23 (1985) 47-51 3) Inorg. Chem., 25 (1986) 3423-3428 4) Inorg. Chim. Acta, 72 (1983) 21-27 5) Inorg. Chem., 23 (1984) 4038-4041 6) Thermochimica Acta, 36 (1980) 279-286



# APÊNDICE

## **CONTEÚDO**

- **Técnicas de Laboratório**
  - **Algumas Técnicas de Identificação de Substâncias**
-

## TÉCNICAS DE LABORATÓRIO

### FILTRAÇÃO

A operação conhecida como filtração consiste na separação da fase sólida da fase líquida em uma mistura: a separação é efetuada por um meio filtrante.

A natureza da fase sólida (precipitado) determinará a escolha do meio filtrante: papel de filtro (com diferentes porosidades), cadinho de vidro com fundo de sílica porosa, funil com placa de vidro sinterizado, algodão de vidro, etc..

#### Filtração simples

Para a filtração simples use-se o funil de vidro que pode ser de colo longo ou curto, liso ou raiado, e no qual se adapta o papel de filtro.

O papel de filtro é dobrado como indica a Figura A.1: dobra-se ao meio (1), novamente ao meio (2) e abre-se de modo a tomar a forma de um funil (3). O papel de filtro dobrado é adaptado ao funil umedecendo-o com água destilada e fazendo com os dedos, cuidadosamente, uma leve pressão, para que fique bem aderido ao vidro, eliminando-se as bolhas de ar. Quando se usa um funil raiado, deve-se tomar cuidado para que a saliência da dobra do papel não coincida com a ranhura do funil.



Figura A.1

Passa-se então um pouco de água destilada para verificar se a coluna líquida que percorre o colo do funil não está interrompida, evitando-se assim a formação de "rosário".

Coloca-se o funil com o papel de filtro no suporte encostando-se a extremidade do colo do funil na parede interna do vaso receptor para evitar projeções do filtrado (Figura A.2).

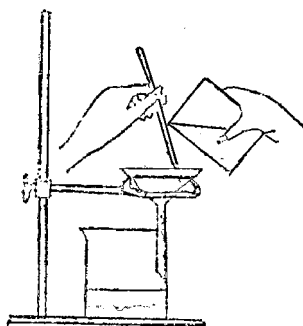


Figura A.2

A mistura a ser filtrada é transferida para o funil com o auxílio de um bastão de vidro. Deve-se encher o funil no máximo até que a superfície do líquido esteja 1 cm abaixo das bordas do papel de filtro. Em geral, após transferida toda a mistura para o filtro, lava-se o béquer que a continha, para retirar o precipitado que ficou aderido, e o bastão de vidro e também o resíduo no filtro. A lavagem é feita com jatos de água da garrafa lavadeira (jatos "fortes" e "breves"), recolhendo-se as lavagens no filtro com o resíduo. Se o resíduo estiver muito aderido ao béquer pode-se usar um bastão de vidro com ponta de borracha para ajudar a lavagem. Em alguns casos a lavagem não é feita com água, mas com outro líquido ou solvente, dependendo do resíduo.

### Filtração à Pressão Reduzida

Na filtração a pressão reduzida, o papel de filtro é adaptado ao funil de Büchner e este ao quitasato (Figura A.3). O quitasato é ligado à bomba de vácuo ou à trompa d'água.

Com o auxílio do bastão de vidro adiciona-se o precipitado ao funil de Büchner, não enchendo nunca mais do que 1 cm das bordas. Liga-se então a bomba de vácuo (ou abre-se a torneira de água ligada à trompa). Terminada a filtração desconecta-se primeiro o quitasato da bomba de vácuo (ou trompa d'água) antes de desligá-la (ou fechar a torneira de água). Terminada a filtração, lava-se o béquero para transferir todo o resíduo para o funil, o bastão e o resíduo no funil.

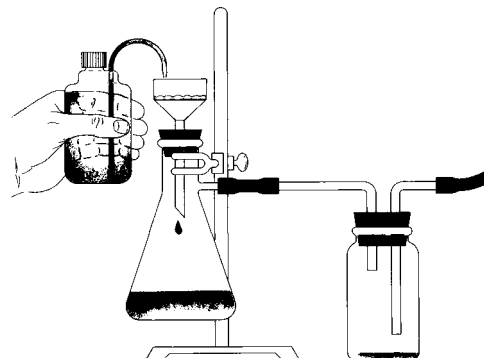


Figura A. 3

A lavagem do resíduo no funil pode ser feita com a bomba de vácuo desligada ou com ela ligada, dependendo do resíduo, usando-se se conveniente, o bastão de vidro para revolver o resíduo, com cuidado para não estragar o papel de filtro. Quando o precipitado é muito volumoso é conveniente, antes de desligar o funil de Büchner da bomba, apertar o resíduo com a parte achatada de uma rolha de vidro.

## PULVERIZAÇÃO DE UMA SUBSTÂNCIA

A pulverização de uma substância sólida é feita num laboratório de química com as mais diferentes finalidades. Por exemplo:

- para determinar seu ponto de fusão;
- para facilitar sua reação com outra(s) substância(s);
- para facilitar sua dissociação em solvente adequado;
- para permitir pesagens mais precisas, etc.

Para triturar um sólido usa-se o gral ou almofariz e o pistilo (Figura A.4). Estes podem ser metálicos, de porcelana, de vidro ou ágata. Cuidados devem ser tomados ao triturar um sólido desconhecido pois algumas substâncias explodem, quando trituradas ou submetidas a força: por exemplo, os percloratos em presença de substâncias orgânicas.



Almofariz com pistilo

Figura A.4

## SECAGEM DE SUBSTÂNCIAS SÓLIDAS

A secagem de um sólido pode ser efetuada de várias maneiras, dependendo da natureza do mesmo e do tipo e quantidade das impurezas voláteis que devem ser removidas, bem como de fatores como tempo e equipamentos disponíveis. Nos casos mais gerais, a substância é colocada em uma cápsula de porcelana, vidro de relógio ou pesa-filtro, e submetida a um dos processos seguintes:

- secagem ao ar, à temperatura ambiente: expõe-se o sistema ao ar, até que sua massa não varie mais;
- secagem por aquecimento, em banhos ou em estufa: aquece-se o sistema, a uma temperatura apropriada (por exemplo, 5 a 10° C acima da temperatura de ebulição do líquido que impregna o sólido). Após o aquecimento, a substância é geralmente colocada em um dessecador para que volte à temperatura ambiente, sem absorver umidade do ar;
- secagem em ambiente fechado e seco, muitas vezes à pressão reduzida usando-se o dessecador. O dessecador é um aparelho de vidro pyrex, grosso e resistente, capaz de suportar baixas pressões internas. A Figura A.5 mostra um dessecador.



Figura A.5

A maneira correta de abrir um dessecador é indicada na Figura A.5. Para manter uma atmosfera com baixo teor de umidade, o dessecador deve conter um agente desidratante na sua parte inferior e só deve ser aberto quando houver necessidade. Os secantes mais usados para dessecadores são sílica-gel e cloreto de cálcio anidro.

# ALGUMAS TÉCNICAS DE IDENTIFICAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS

## INTRODUÇÃO

A Análise Qualitativa tradicional aplicada na identificação e caracterização de compostos inorgânicos foi muito usada tempos atrás nos laboratórios de química e mesmo nas indústrias.

Ainda hoje é de muita utilidade, principalmente, para os alunos de química. Sua aplicação leva ao conhecimento e manuseio de um grande número de substâncias, à realização de numerosas reações químicas: o entendimento do processo implica no conhecimento de conceitos como solubilidade, acidez e basicidade de substâncias, estabilidade de complexos, etc..

No entanto, a evolução da técnica e a necessidade de grande número de análises em curto espaço de tempo, forçou a introdução nos centros de pesquisa e em grandes indústrias (siderúrgicas por exemplo, que exigem centenas de análises por dia) de outros processos e de aparelhagem de grande eficiência.

Pode-se citar entre estes

- Espectroscopia: visível (VIS); ultravioleta (UV); infravermelho (IV); Raman; de massa; de emissão atômica; de absorção atômica; de raios X.
- Ressonância magnética nuclear (RMN)
- Métodos eletroanalíticos: potenciometria; polarografia; coulometria; voltametria, etc.

## ESPECTROSCOPIA NAS REGIÕES DO VISÍVEL E DO ULTRAVIOLETA

Os elétrons nos átomos e moléculas estão distribuídos em níveis de energia. No estado fundamental são ocupados os níveis de energias mais baixos possíveis.

Como já foi dito anteriormente é possível provocar a excitação de elétrons para níveis de energia mais elevados por meio de aquecimento de átomos na chama de um bico de gás.

Também as radiações nas regiões do visível ou do ultravioleta incidindo sobre átomos ou moléculas podem ser absorvida, provocando a promoção dos elétrons de um estado de energia mais baixo para outros de maior energia. Os níveis de energia dos elétrons, nos átomos e moléculas, são quantizados e portanto, também a energia absorvida, isto é, apenas certos valores de energia radiante, característicos para cada átomo ou molécula, são capazes de provocar transições eletrônicas.

A energia (E), o comprimento de onda ( $\lambda$ ) e a frequência ( $\nu$ ) da radiação são relacionados pela equação:

$$E = h \frac{c}{\lambda} = h\nu$$

onde  $h$  é a constante de Plank ( $6,626 \times 10^{-34}$  J.s) e  $c$  é a velocidade da luz no vácuo ( $2,998 \times 10^8$  m s<sup>-1</sup>).

Pode-se concluir, então, que para um dado átomo ou uma dada molécula, apenas certos comprimentos de onda podem ser absorvidos provocando a excitação dos elétrons.

Os espectrofotômetros visível e ultravioleta são aparelhos que medem a quantidade de luz absorvida por uma amostra do composto em estudo para cada comprimento de onda. O resultado é registrado em um papel móvel. Deste modo obtém-se um gráfico de absorção *versus* comprimento de onda que é o espectro na região do visível (ou do ultravioleta) da amostra.

A maioria das aplicações da espectroscopia nas regiões do visível ou do ultravioleta é para fins quantitativos: na determinação da concentração de dada substância, em medidas de velocidade de reação, etc. Contudo, a interpretação dos espectros visível de substâncias inorgânicas coloridas (a aplicação para substâncias orgânicas coloridas é mais limitada) fornece informações muito úteis sobre a estrutura destas substâncias.

Já o estudo dos espectros na região do ultravioleta são mais usados na elucidação estrutural de compostos orgânicos.

A seguir é dado o espectro na região do visível, do íon complexo  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , no qual se vê também a absorção no infravermelho muito próximo (Figura A.6).

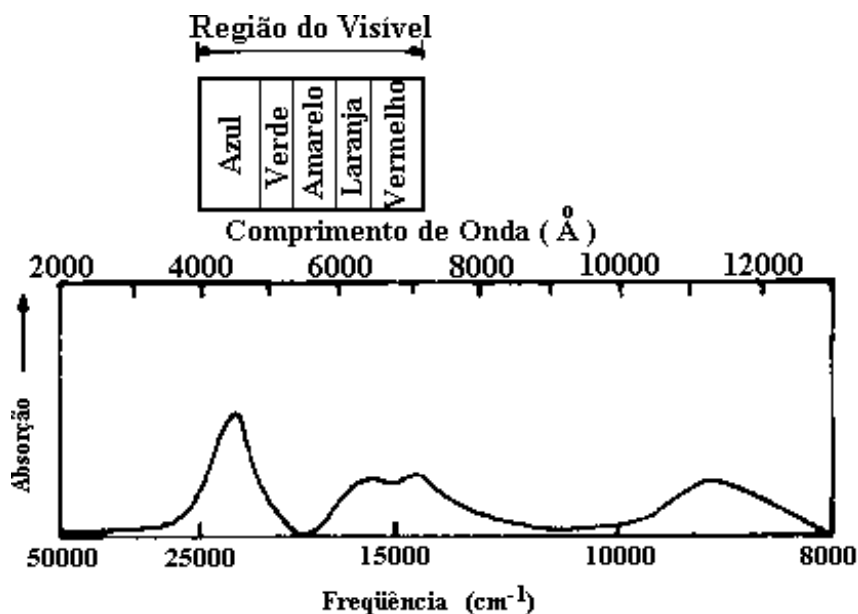


Figura A.6

O espectro do íon  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  tem duas bandas fortes de absorção na região do visível e um mínimo de absorção na região do verde (~500 nm), por isto as soluções aquosas dos sais de  $\text{Ni}^{2+}$ , que contém o íon complexo  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  são verdes. O aparecimento de 3 bandas de absorção (uma delas no infravermelho próximo) é característico de complexos octaédricos, o que indica ser esta a estrutura do  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

## ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Moléculas ou íons formados por dois ou mais átomos ligados covalentemente possuem, além da energia eletrônica, energia rotacional e energia vibracional devido a seus movimentos de rotação e de vibração respectivamente.

Se fosse possível observar as vibrações de uma molécula ou íon estas pareceriam muito complicadas. No entanto, pode-se mostrar que o movimento vibracional de qualquer molécula pode ser considerado como a superposição de um certo número de vibrações fundamentais. Em uma vibração fundamental os átomos se movem em relação uns aos outros em um movimento periódico.

Estes movimentos para moléculas diatômicas, triatômicas lineares e triatômicas não lineares são ilustrados na Fig. A.7.

As moléculas triatômicas lineares ainda apresentam sua quarta vibração que é idêntica a deformação simétrica, mas o movimento é perpendicular ao plano do papel.

Acima do zero absoluto todas as moléculas estão em constante movimento: de translação, de rotação e de vibração. As energias rotacionais e vibracionais de um molécula, como a energia eletrônica, são quantizadas.

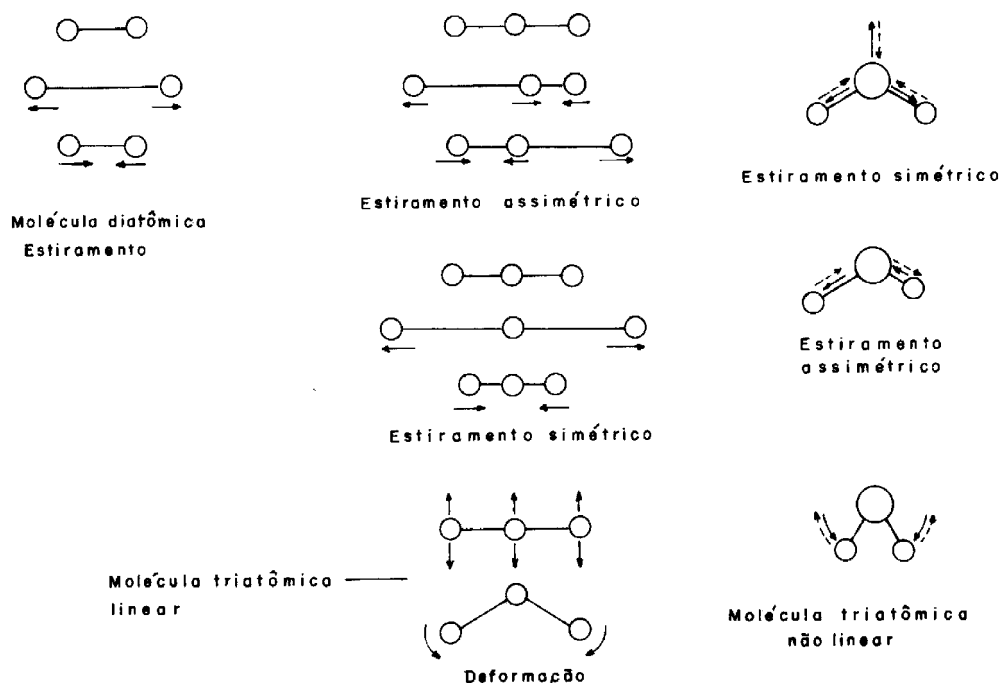


Figura A.7

Considerando-se as vibrações de uma molécula, cada uma das ligações covalentes que a constituem vibram com frequências próprias, que dependem apenas das massas dos átomos ligados e da constante de força da ligação. A constante de força indica a resistência que a ligação opõe a distorções em relação a situação de equilíbrio.

As variações nos movimentos vibracionais de uma molécula podem ser causadas por colisões entre as partículas ou por absorção de radiação de frequências adequadas iguais as frequências das vibrações.

A radiação na região do infravermelho cobre o comprimento de onda de 800 a 50.000 nm.

A maioria das informações úteis sobre a estrutura de uma molécula é obtida na região de 2500 a 15.000 nm ( $4000$  a  $200\text{ cm}^{-1}$ ). Nesta faixa de comprimento de onda, a radiação não tem energia suficiente para provocar excitação eletrônica na maioria das moléculas, mas pode causar excitações vibracionais. Quando a radiação infravermelha é absorvida, as frequências das vibrações não são alteradas mas apenas a amplitude do movimento é aumentada (os átomos podem se afastar mais).

Nem todas as vibrações fundamentais absorvem no infravermelho, somente aquelas variações na amplitude que causam uma variação no momento dipolar da ligação são observadas. Por exemplo, as vibrações de estiramento simétrico do  $\text{CO}_2$  (molécula triatômica linear) não aparecem no infravermelho.

Os espectrofotômetros na região do infravermelho são aparelhos que medem e registram as intensidades da radiação infravermelha que é transmitida através de uma amostra, a cada frequência, comparando-as com as intensidades de um feixe de referência da mesma intensidade original e mesma frequência.

Como já foi mencionado anteriormente, as frequências vibracionais são características de cada ligação, por isto as frequências absorvidas por um composto fornecerão indícios valiosos dos tipos de ligação na molécula. Os espectros de absorção na região do infravermelho são, portanto, muito úteis na determinação das fórmulas estruturais.

Cada composto químico tem um espectro de absorção na região do infravermelho único.

Compostos conhecidos e desconhecidos podem ser facilmente comparados mediante seus espectros de absorção na região do infravermelho.

Os espectros de absorção na região do infravermelho são, em geral, muito complexos e normalmente somente podem ser utilizados para determinar uma estrutura única para um composto quando for superponível ao de outro composto conhecido ou quando se dispuser de dados adicionais suficientes.



## BIBLIOGRAFIA

1. ALEXEYEV, V.; "Analyse Qualitative"; Mir, Moscou (1970).
2. BALLHAUSEN, C.J.; "Introduction to Ligand Field Theory"; McGraw-Hill (1966).
3. BOOTH, H. S. (ed.). "Inorganic Syntheses", vol. I. New York, Mc Graw Hill (1939).
4. COTTON, F.A.; "Chemical Application of Group Theory"; Second Edition - Wiley (1971).
5. COTTON, F.A. & WILKINSON, G.; "Advanced Inorganic Chemistry"; Fifth Edition - Wiley Interscience (1988).
6. DOUGLAS, B.; MCDANIEL, D.H. & ALEXANDER, J.J.; "Concepts and Models of Inorganic Chemistry"; J. Wiley (1983).
7. DRAGO, R.S.; "Physical Methods in Inorganic Chemistry"; Van Nostrand (1965).
8. FERNELIUS, W. C. (ed.). "Inorganic Syntheses", vol. II. New York, Mc Graw Hill (1946).
9. GIESBRECHT, E.; "Experiência de Química - Técnicas e Conceitos Básicos - PEQ Projetos de Ensino de Química"; Ed. Moderna (1979).
10. GREENWOOD, N.N. & EARNSCHAW, A.; "Chemistry of the Elements"; Pergamon (1984).
11. HUHEEY, J.E.; KEITER, A.A.; & KEITER, R.L.; "Inorganic Chemistry - Principles of Structure and Reactivity"; Fourth Edition - Harper Collins College Publishers (1993).
12. JOLLY, W. L.; "Encounters in Experimental Chemistry"; New York, Harcourt (1972).
13. JOLLY, W.L. "Modern Inorganic Chemistry"; McGraw-Hill International Editions (1986).
14. LEVER, A B.P.; "Inorganic Electronic Spectroscopy"; Elsevier (1984).
15. MOELLER, T. (ed.); "Inorganic Syntheses", vol. V. New York, Mc Graw Hill (1957).
16. NAKAMOTO, K.; "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds"; Fourth Edition - Wiley Interscience (1986).
17. PURCELL, K.F. & KOTZ, J.C.; "Inorganic Chemistry"; W.B. Saunders (1979).
18. RIESENFELD, E.; "Práticas de Química Inorgânica"; 2ª ed.; Trad. J. M. Pla Jani. Barcelona, Labor (1943).
19. ROCHOW, E. G. (ed.); "Inorganic Syntheses", vol. VI. New York, Mc Graw Hill (1960).
20. SHRIVER, D.F.; ATKINS, P.W. & LANGFORD, C.H.; "Inorganic Chemistry"; Oxford University (1998).
21. SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C. & MORRILL, T.C.; "Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos"; Editora Guanabara (1979).
22. SISLER, H. H.; STEWART, J. J. & LIPPINCOTT, W. T.; "A Systematic Laboratory Course in General Chemistry"; New York, The MacMillan Company (1961).
23. TYREE, S. Y. (ed.); "Inorganic Syntheses", vol. IX. New York, Mc Graw Hill (1967).
24. VOGEL, A. I.; "Química Analítica Qualitativa."; Trad. A. Gimero. São Paulo, Mestre Jou (1981).
25. WEAST, R. C. & ASTLE, M. J. (ed.); "Handbook of Chemistry and Physics"; 61ª ed; 1980-1981. USA, CRC Press Inc (1980).
26. YAMAMOTO, A.; "Organotransition Metal Chemistry"; Wiley (1986).

# ANEXO

## **CONTEÚDO**

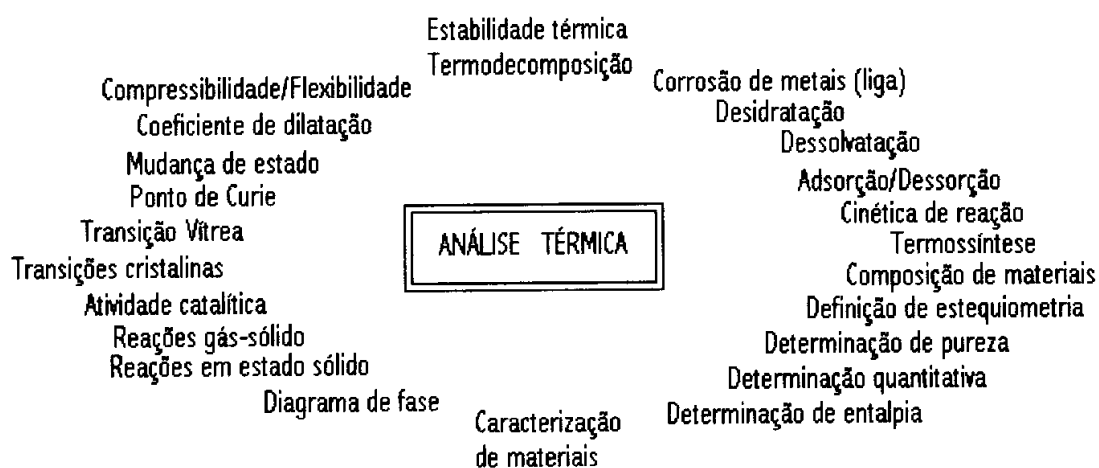
- **Análise Térmica**
- **Artigos**

## ANÁLISE TÉRMICA

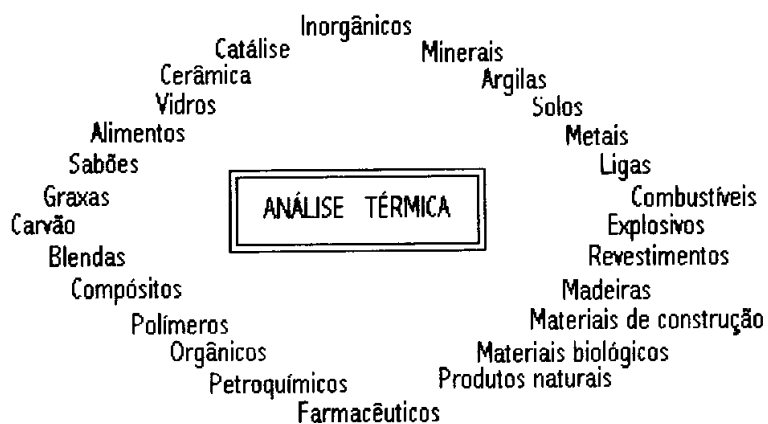
Corresponde a um grupo de técnicas através das quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida como função da temperatura e/ou tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura.

### APLICAÇÕES

#### Tipos de estudos que podem ser realizados



#### Tipos de materiais que podem ser estudados



## TERMOGRAVIMETRIA

A Termogravimetria é uma técnica de análise térmica em que a variação de massa da amostra (perda ou ganho de massa) é determinada como função da temperatura e/ou tempo. O aparelho utilizado em Termogravimetria é denominado de termobalança. Basicamente, ela consiste de uma balança de alta precisão, um forno controlado por um programador de temperatura e um registrador (Fig. 1).

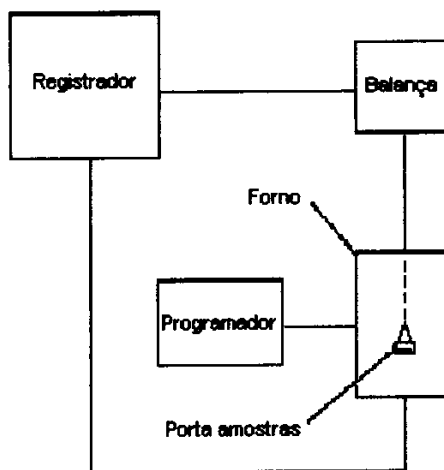


Fig. 1 – Diagrama de bloco de uma termobalança

Uma curva termogravimétrica ( ou curva TG) típica é ilustrada na Fig. 2 e corresponde à ocorrência de reações de decomposição térmica.

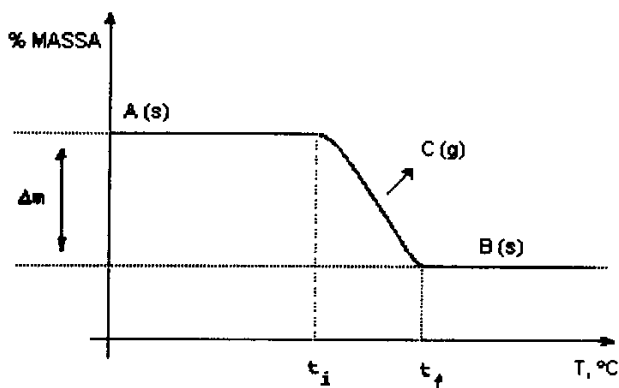
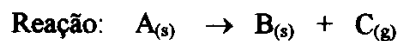


Fig. 2 - Curva TG típica

$T_i$  = temperatura inicial da decomposição térmica (é a temperatura na qual as variações acumuladas de peso totalizam o valor que a balança é capaz de detectar);

$T_f$  = temperatura final da decomposição térmica (é a temperatura na qual as variações de peso atingem o valor máximo)

$\Delta T = T_f - T_i$  = intervalo de reação

$m_i$  = massa inicial da amostra

$m_f$  = massa final da amostra (resíduo da reação)

As termobalanças modernas registram, simultaneamente, as curvas TG e DTG (termogravimetria derivada).

A DTG corresponde à 1ª derivada da curva TG e é de grande utilidade na observação das etapas de decomposição.

Na Figura 3 está mostrada a curva TG/DTG correspondente à decomposição térmica do oxalato de cálcio monohidratado:

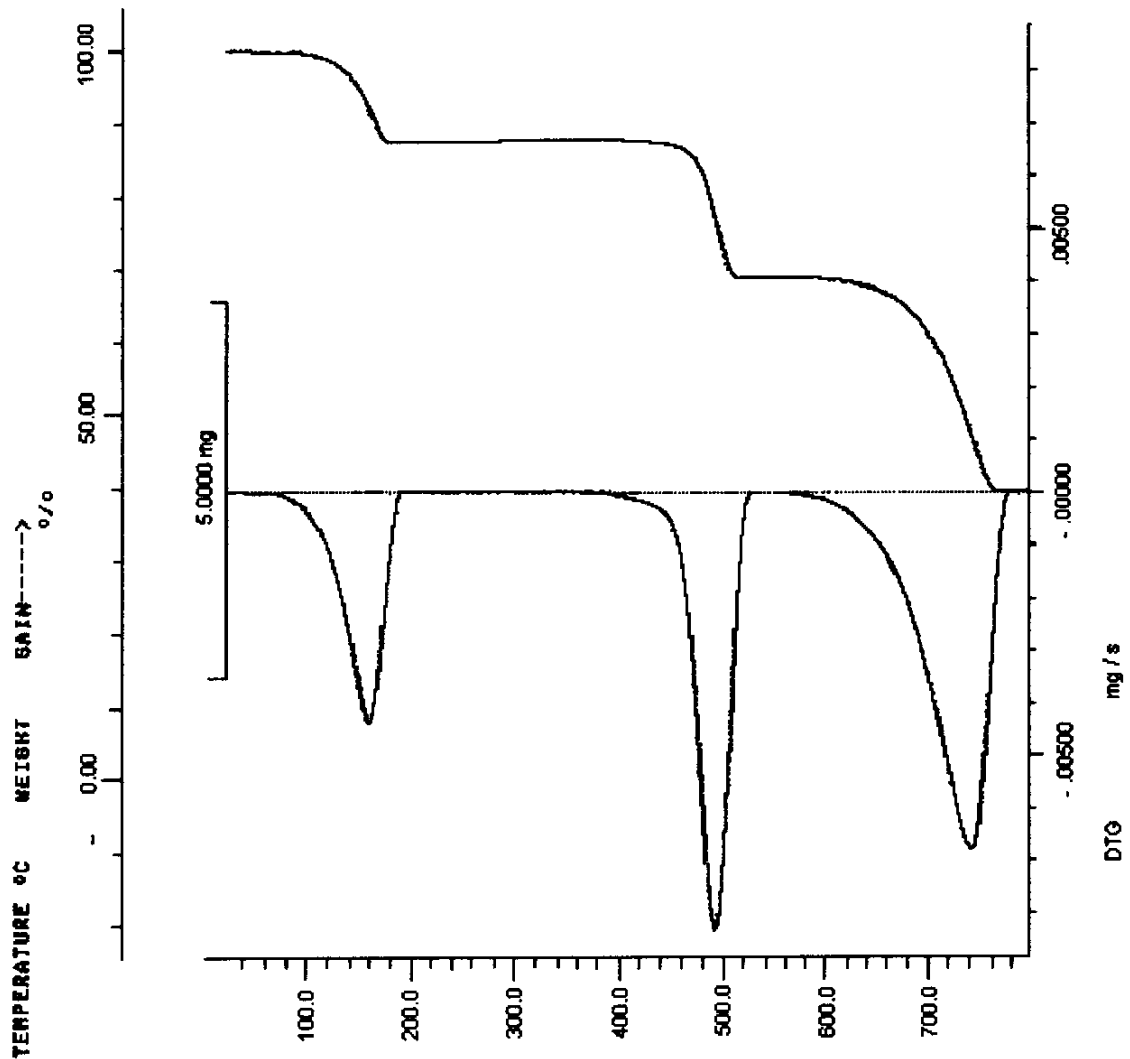
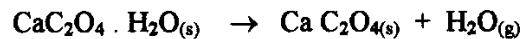


Fig.3 - Curva TG/DTG do  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , em atmosfera dinâmica de ar.



TEMP INICIAL °C	76,3	
TEMP FINAL °C	190,0	
Δm mg	-1,1948	
Δm %	-12,331	(Teórico: 12,33 %)



TEMP INICIAL °C	402,7	
TEMP FINAL °C	523,7	
Δm mg	-1,8301	
Δm %	-18,892	(Teórico: 19,17 %)



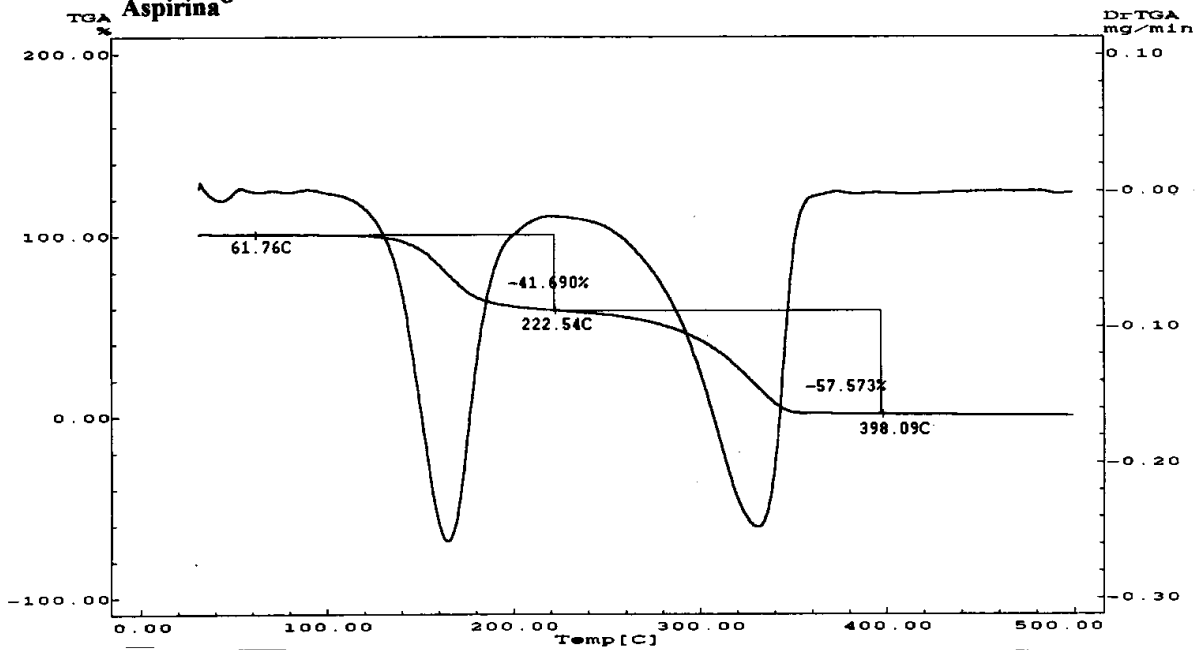
TEMP INICIAL °C	578,7	
TEMP FINAL °C	776,7	
Δm mg	-1,8132	
Δm %	-29,041	(Teórico: 30,12 %)

**RESÍDUO**

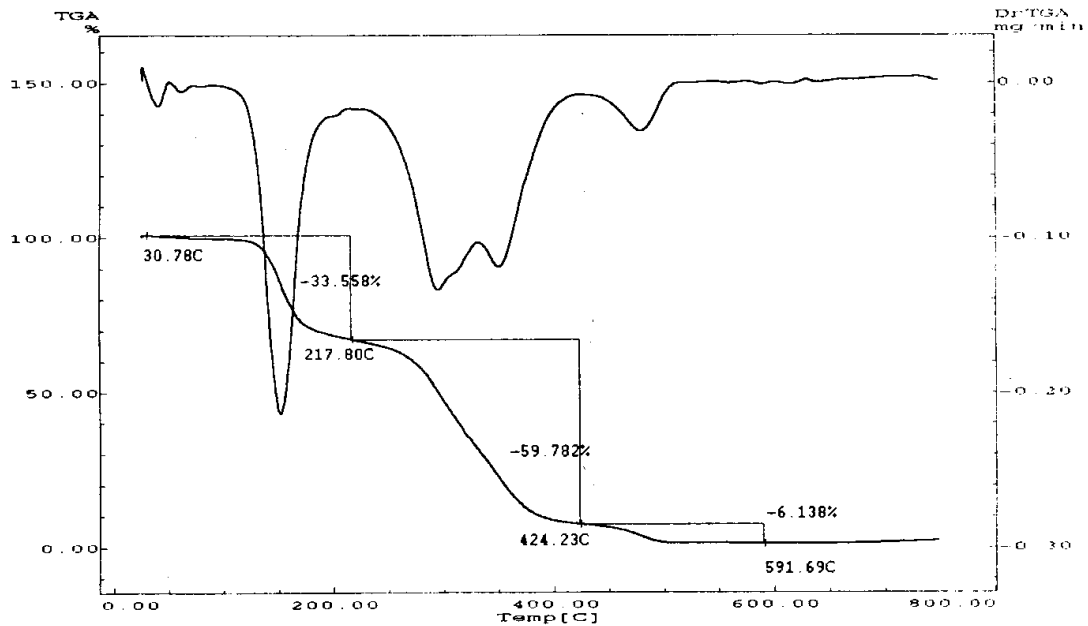
TEMP °C	797,3	
m mg	3,8521	
m %	39,765	(Teórico: 38,38 %)

## Exemplos de aplicação empregando a Termogravimetria

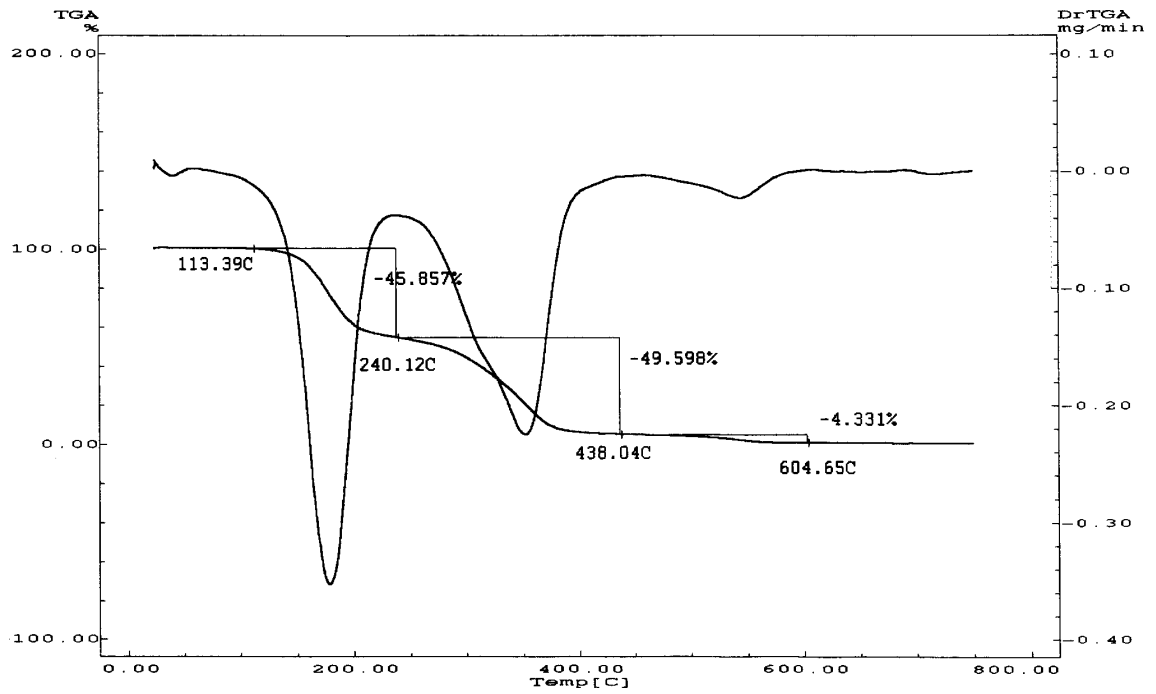
### 1. Verificação da pureza do ácido acetilsalicílico recristalizado na aula prática ou a partir da Aspirina®



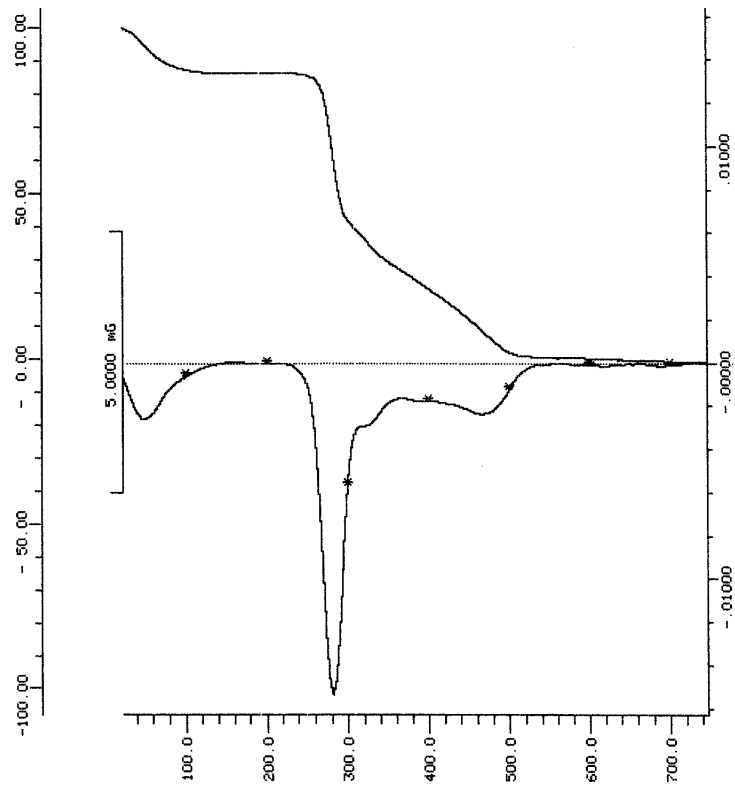
Curvas TG e DTG do ácido acetilsalicílico pa sob atmosfera dinâmica de ar comprimido, razão de aquecimento de 10,0°C/min.



Curvas TG e DTG da Aspirina® sob atmosfera dinâmica de ar comprimido, razão de aquecimento de 10,0°C/min.



Curvas TG e DTG do ácido acetilsalicílico recristalizado sob atmosfera dinâmica de ar comprimido, razão de aquecimento de 10,0°C/min.



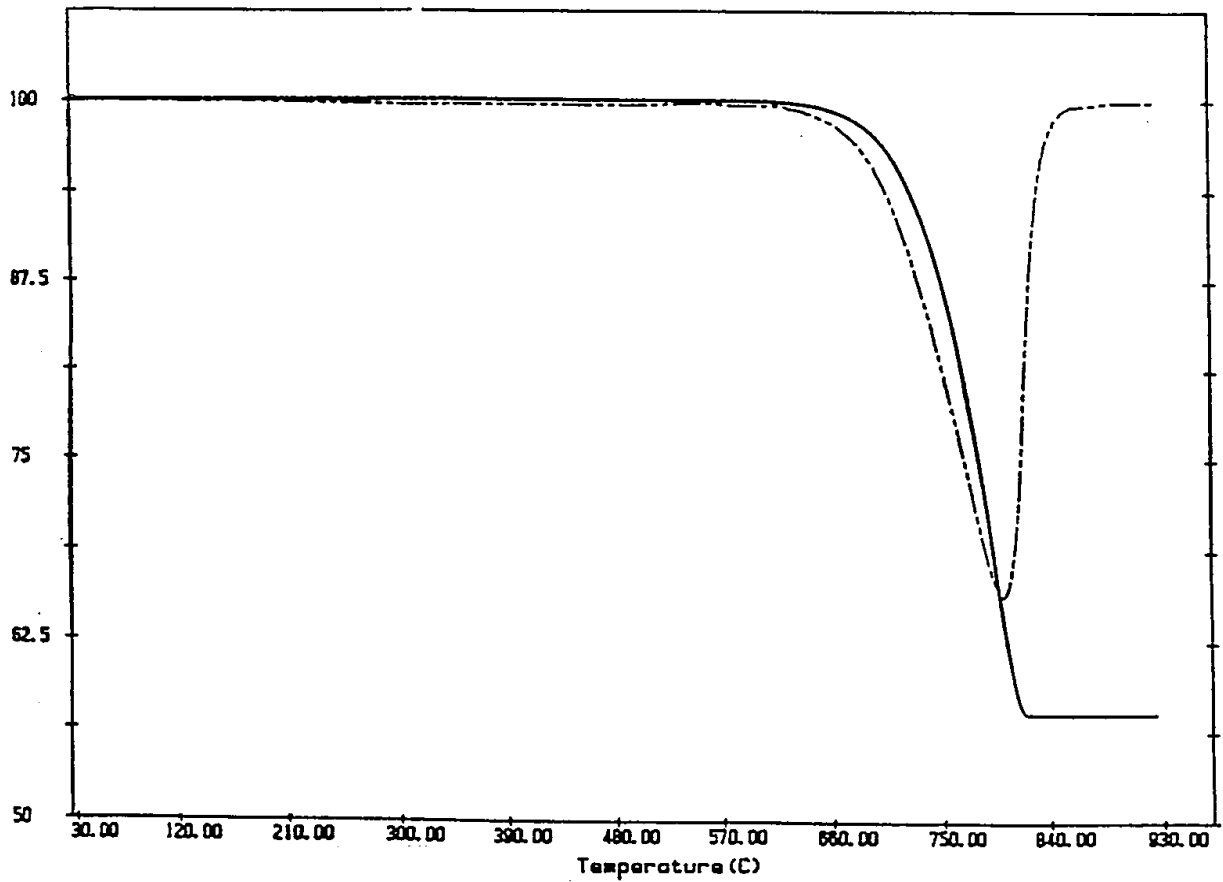
Curvas TG e DTG do amido sob atmosfera dinâmica de ar comprimido, razão de aquecimento de 10,0°C/min.



## 2. Determinação da porcentagem de pureza de uma amostra de calcário

As curvas TG e DTG de uma amostra de calcário, representadas abaixo, foram obtidas com razão de aquecimento de 40°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar comprimido. Analisando as curvas dê o se parecer quanto:

- estabilidade térmica do material
- porcentagem de pureza do  $\text{CaCO}_3$



## 3. Bibliografia

WENDLANDT, W. W. *Thermal Methods of Analysis*; 3ª ed.; Interscience; 1985

## EFLORESCÊNCIA E DELIQUÊSCÊNCIA

### Eflorescência

Diz-se que um sal hidratado é eflorescente (do latim: florescer), quando ele perde água ao ser exposto à atmosfera. A eflorescência ocorrerá, quando a pressão de vapor do sistema hidratado for maior que a do vapor de água na atmosfera.

### Deliquescência

Diz-se que uma substância é deliquescente (do latim: tornar-se líquido), quando ela forma uma solução ou fase líquida ao ficar exposta ao ar. A condição essencial é que a pressão de vapor da solução saturada no mais alto grau de hidratação, à temperatura ambiente, deve ser menor que a pressão parcial do vapor de água na atmosfera.

Deve-se ficar atento que deliquescência e eflorescência são propriedades relativas, já que dependem da presença real de vapor d'água na atmosfera, que varia consideravelmente conforme o lugar e o tempo.

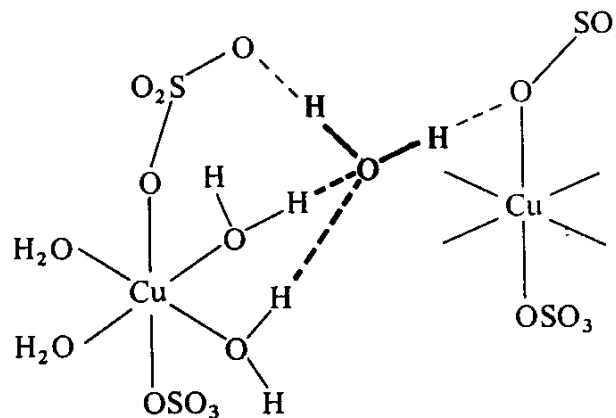
Uma substância é dita **higroscópica**, quando ela retira umidade da atmosfera. Portanto, todos os compostos deliquescentes são higroscópicos, mas existem muitas substâncias higroscópicas que absorvem vapor d'água sem serem deliquescentes.

### Bibliografia

VOGEL, A. I. *Química Orgânica: Análise Orgânica Qualitativa*; 1ª ed.; Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico S.A., vol. 1, 1977.

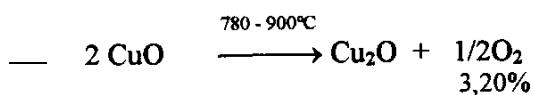
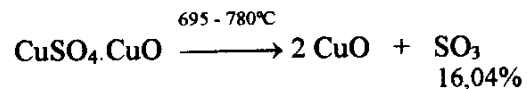
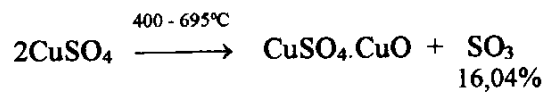
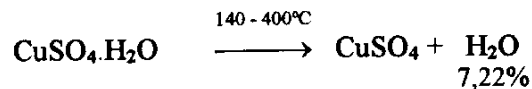
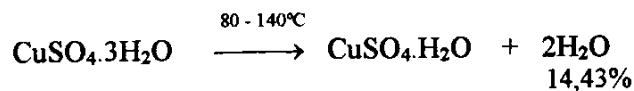
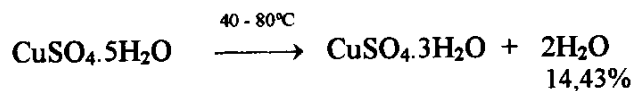
## ÁGUA DE CRISTALIZAÇÃO ou HIDRATAÇÃO

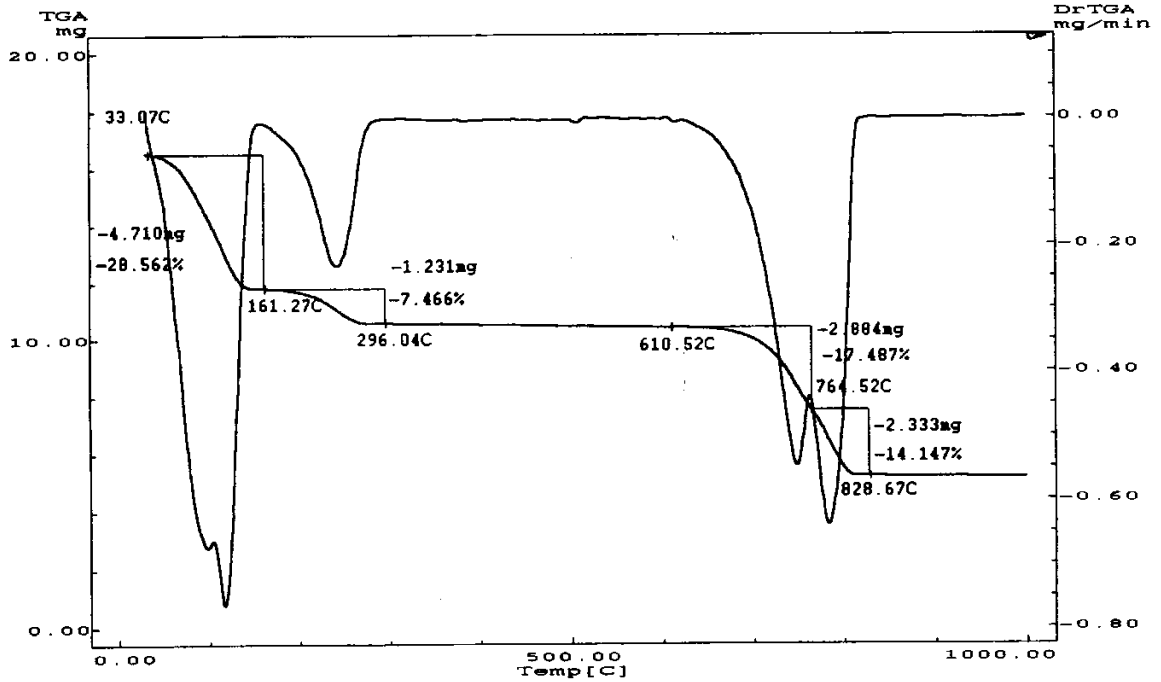
- **Ligação covalente**  
Associada estequiometricamente ao cátion.
- **Ligação de hidrogênio**  
Associada estequiometricamente ao ânion
- **Ocupando posições fixas ou aleatórias no retículo cristalino**



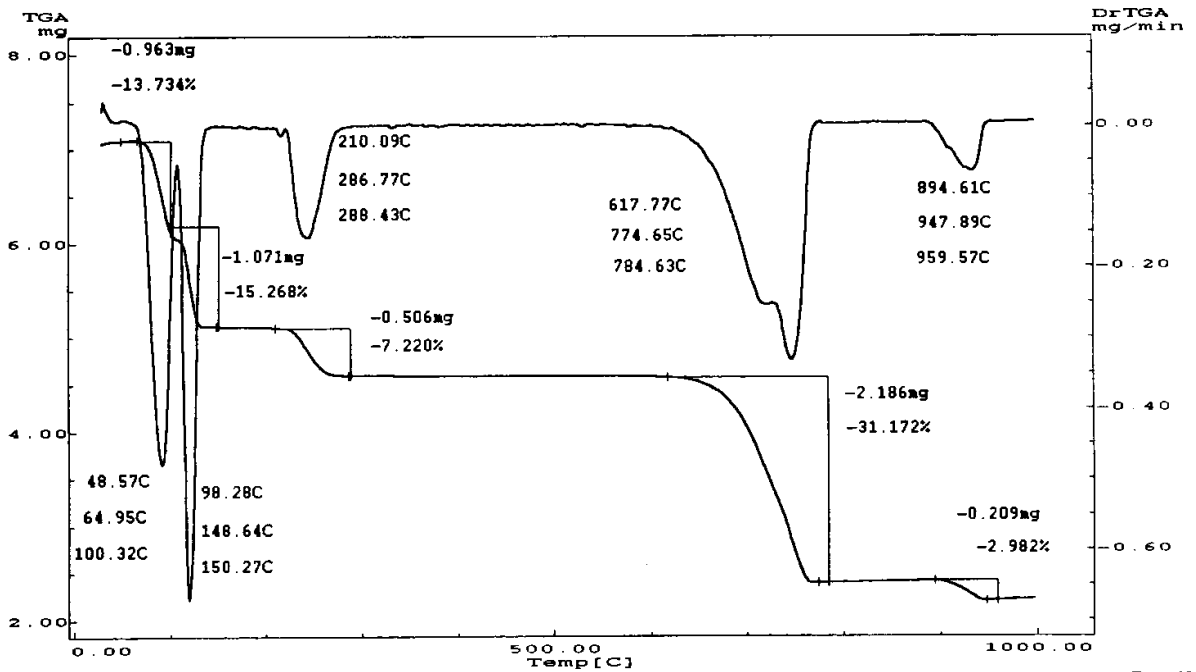
Representação da estrutura do  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

## TERMODECOMPOSIÇÃO do $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$





Curvas TG e DTG de sulfato de cobre(II) pentaidratado sob atmosfera dinâmica de ar comprimido, razão de aquecimento de 10,0°C/min.



Curvas TG e DTG de sulfato de cobre(II) pentaidratado sob atmosfera dinâmica de nirtogênio, razão de aquecimento de 10,0°C/min.

# tested demonstrations

## Color, Solubility, and Complex Ion Equilibria of Nickel (II) Species in Aqueous Solution

Bassam Z. Shakhshiri  
Glen E. Dirreen  
and Fred Juergens  
*University of Wisconsin-Madison  
Madison WI 53706*

Reagents are added in a specified order to a large beaker containing an aqueous solution of nickel sulfate. Complex ions of nickel (II) are prepared by using aqueous solutions of ammonia, ethylenediamine, dimethylglyoxime, and cyanide ion. As each complex ion is formed its color and solubility are observed. Two alternate procedures may be used.

### Materials

#### Procedure A

1000-ml beaker  
magnetic stirrer with stirring bar  
300 ml distilled water  
20 ml 1 M NiSO<sub>4</sub>  
40 ml 5 M NH<sub>3</sub>  
20 ml 25% ethylenediamine  
25 ml 1% dimethylglyoxime  
200 ml 1 M KCN

#### Alternate Procedure B

7 600-ml beakers  
6 glass stirring rods  
2100 ml distilled water  
140 ml 1 M NiSO<sub>4</sub>  
40 ml 5 M NH<sub>3</sub>  
30 ml 25% ethylenediamine  
25 ml 1% dimethylglyoxime  
80 ml 1 M KCN

#### Alternate Procedure C

2-l beaker, preferably with approximate graduations  
4 1-l beakers, preferably with approximate graduations  
4 glass stirring rods  
1125 ml distilled water  
75 ml 1 M NiSO<sub>4</sub>  
100 ml 15 M NH<sub>3</sub>  
30 ml 25% ethylenediamine  
30 ml 1% dimethylglyoxime  
200 ml 1 M KCN

#### Procedure A

Place 300 ml of distilled water in the large beaker along with the stirring bar. Place the beaker on the magnetic stirrer and turn the power switch to "on". Add 20 ml of 1 M NiSO<sub>4</sub> solution and note the solution color and its intensity. Add, in order, 40 ml of 5 M NH<sub>3</sub> solution, 20 ml of 25% ethylenediamine solution, 25 ml of 1% dimethylglyoxime solution, and 200 ml of 1 M KCN solution. Upon addition of each reagent note the color and appearance of the solution.

#### Alternate Procedure B

Place the 7 beakers side by side. To each beaker add 300 ml of distilled water and 20 ml of 1 M NiSO<sub>4</sub> solution. Place a

glass stirring rod in each of the beakers except the first one. To the second beaker add 40 ml of 5 M NH<sub>3</sub> solution and stir. Note and compare the color change. To the third beaker add 5 ml of ethylenediamine solution, stir, and note the color change. To the fourth beaker add 10 ml of the ethylenediamine solution, stir, and note the color change. To the fifth beaker add 15 ml of the ethylenediamine solution, stir, and note the color change. To the sixth beaker add 25 ml of 1% dimethylglyoxime solution, stir, and note the color change and solubility of the product. To the seventh beaker add 80 ml KCN solution, stir, and note the color of the solution. As the cyanide solution is added, note the appearance and color of a precipitate and its subsequent dissolution. The colors of the seven different complex ions can be contrasted.

#### Alternate Procedure C

Place the beakers side by side with the 2-l beaker at one end. To it add 75 ml of 1 M NiSO<sub>4</sub> solution and dilute to the 1200 ml mark with distilled water. Pour about 800 ml of the contents into the second beaker and to it add 100 ml of 15 M NH<sub>3</sub> solution with stirring. Pour about 650 ml of the contents of the second beaker into the third beaker and add 20 ml of 25% ethylenediamine solution and stir. Pour about 350 ml of the contents of the third beaker into the fourth, and add 30 ml of 1% dimethylglyoxime solution with stirring. Pour about 100 ml of the contents of the fourth beaker into the fifth, and add 200 ml of 1 M KCN solution with stirring. This procedure allows the viewer to observe changes which occur upon the addition of each reagent and to contrast the colors of all five complex ions.

#### Hazards

Nickel salts and their solutions will irritate the eyes upon contact. They are assumed to be poisonous if ingested. Some nickel compounds, although not nickel sulfate or the complexes produced, are on OSHA's Category I list of "suspected carcinogens". Be cautious in handling the cyanide solution; i.e., keep the solution basic and avoid skin contact. HCN is an extremely poisonous gas which is formed when cyanide-containing solutions are acidified. Be careful in handling ethylenediamine solutions. Ethylenediamine is caustic and its vapors are irritating to the skin, eyes, and respiratory system. Concentrated aqueous ammonia is very irritating to the skin, eyes, and respiratory system. It should be handled in a hood.

#### Disposal

Flush the sink with a large volume of water to remove any acid that may be in the plumbing and pour all cyanide-containing solutions down the drain. Follow with large volumes of water. Then, pour the other reagents down the drain and follow with water. HCN gas is extremely poisonous and its formation can be avoided as long as cyanide ion solutions are not mixed with acid solutions.

#### Discussion

This demonstration can be used to show not only the different colors of nickel (II) complexes but also their relative stabilities. The different geometries can be discussed. Both

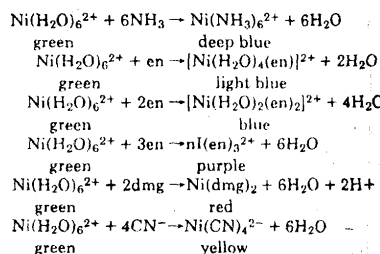
edited by  
**GEORGE L. GILBERT**  
Denison University  
Granville, Ohio 43023



ethylenediamine and dimethylglyoxime are bidentate ligands, and they form complexes with Ni(II)<sup>2+</sup> which are widely different in terms of color, geometry and stability. In this demonstration color differences and relative stabilities are observed; the instructor must provide students with the additional information presented later on in this section.

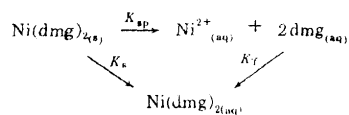
The choice of procedure depends on the visual impact desired and the reasons for performing the demonstration. Only procedure B shows the three different complexes with ethylenediamine. If procedure A were to be modified in an attempt to show the colors of the three complexes with ethylenediamine, the intense blue color of Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>2+</sup> would cause complications. However, the sequence in procedure A is based on the relative stability of the different complexes and can be used for that purpose. Procedure C allows for observing color changes upon addition of different reagents in the specified sequence.

The following equations represent the chemical changes observed in alternate procedure B (en = ethylenediamine, H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, dmg = dimethylglyoxime, CH<sub>3</sub>-C(=O)-C(=O)-CH<sub>3</sub>)



When excess cyanide ion solution is added to a solution containing nickel (II) the final product is Ni(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Invariably, the formation of a precipitate is observed before all the cyanide ion solution is added. The identity of this precipitate, presumably Ni(OH)<sub>2</sub>, Ni(CN)<sub>2</sub> or Ni[Ni(CN)<sub>4</sub>], which dissolves quickly upon addition of excess cyanide ion solution, is not clear. Conflicting literature values are reported by Gayer and Garrett<sup>1</sup> (at 25°C K<sub>sp</sub> for Ni(OH)<sub>2</sub> = 6.5 × 10<sup>-8</sup>), Hume and Koltzoff<sup>2</sup> (at 25°C K<sub>sp</sub> for Ni(Ni(CN)<sub>4</sub>) = 1.7 × 10<sup>-9</sup>), and Linke<sup>3</sup> (at 25°C K<sub>sp</sub> for Ni(OH)<sub>2</sub> = 1.6 × 10<sup>-16</sup>, K<sub>sp</sub> for Ni(CN)<sub>2</sub> = 2.21 × 10<sup>-12</sup>).

The K<sub>sp</sub> value<sup>4</sup> for the insoluble red complex formed between nickel (II) and dimethylglyoxime is 2.1 × 10<sup>-24</sup> at 25°C. Since the value<sup>4</sup> of the formation constant, K<sub>f</sub>, for the complex Ni(dmg)<sub>2</sub> is 4.17 × 10<sup>17</sup>, the intrinsic solubility constant, K<sub>s</sub>, of the complex can be calculated to be 8.8 × 10<sup>-7</sup>.



<sup>1</sup> Gayer, K. H., and Garrett, A. B., *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 2973 (1949).

<sup>2</sup> Hume, D. N., and Koltzoff, I. M., *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 4423 (1950).

<sup>3</sup> Linke, W. F., "Solubility of Inorganic and Metal-Organic Compounds," Vol. 2, 4th Ed., American Chemical Society, Washington, D.C., 1965.

<sup>4</sup> Sillen, L. G., and Martell, A. E., "Stability Constants of Metal-Ion Complexes," Special Publication No. 25, Supplement No. 1, The Chemical Society (London), 1971.

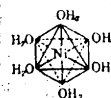
In all three procedures the most stable species of nickel(II) is Ni(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup> and that, along with relative dissociation and solubility of the other species, is the basis for the suggested sequences of mixing.

The color, geometry and formation constants<sup>4</sup> for the complex ions are shown below:

Formula	Color	Geometry	K <sub>f</sub> , 25°C
Ni(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>	green	octahedral	—
Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>	deep blue	octahedral	6.46 × 10 <sup>8</sup> (30°C)
[Ni(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> (en)] <sup>2+</sup>	light blue	octahedral	3.55 × 10 <sup>7</sup>
[Ni(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (en) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	blue	octahedral	5.62 × 10 <sup>13</sup>
Ni(en) <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	purple	octahedral	3.31 × 10 <sup>18</sup>
Ni(dmg) <sub>2</sub>	red	square planar	4.17 × 10 <sup>17</sup>
Ni(CN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	yellow	square planar	3.16 × 10 <sup>30</sup>

The geometric structures of the complex ions are:

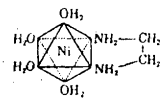
1. Hexaquaonickel (II) ion: Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup>



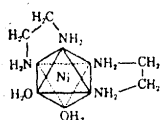
2. Hexaamminenickel (II) ion: Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>2+</sup>



3. Tetraaquoethylenediaminenickel (II) ion: [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(en)]<sup>2+</sup>

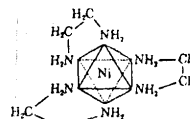


4. Diaquobis(ethylenediamine)nickel(II) ion: [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(en)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>



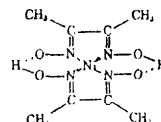
Note that, in theory, cis-trans isomers are possible as well as optical isomers for the cis configuration

5. Tris(ethylenediamine)nickel (II) ion: Ni(en)<sub>3</sub><sup>2+</sup>



Note that, in theory, optical isomers are possible.

6. Bis(dimethylglyoximate)nickel (II): Ni(dmg)<sub>2</sub>



The geometry of this coordination compound is square planar.

7. Tetracyanonickelate(II) ion: Ni(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup>



Carlos A. L. Filgueiras  
and Fernando Carazza  
Universidade Federal de Minas Gerais  
30000 Belo Horizonte—MG Brasil

# Electronic Transitions as a Probe of Tetrahedral Versus Octahedral Coordination in Nickel(II) Complexes

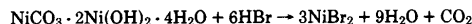
*An undergraduate inorganic chemistry experiment*

The preparation of metal ion complexes with the same ion and different symmetries and the study of their electronic spectra can illustrate many different aspects of ligand field theory. If those complexes belong to the two most important geometries, the tetrahedral and the octahedral cases, their study can be even more interesting and illustrative, especially if the experiments can be performed by the students themselves at an introductory course on coordination chemistry. Here we present such a scheme, involving the preparation of a tetrahedral nickel(II) complex and its transformation into an octahedral species, followed by a discussion of spectral results.

## Experimental

### Tetrahedral Nickel(II) Complex: $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{NiBr}_4]$

Four-coordinate tetrahedral complexes of Ni(II) are best prepared as anions of large cations in non-aqueous media (1). The starting materials chosen were tetrabutylammonium bromide and nickel(II) bromide. Anhydrous  $\text{NiBr}_2$  was prepared by the reaction



The reaction is very easy to perform and gives a yellow powder of  $\text{NiBr}_2$  upon heating to dryness at  $150^\circ\text{C}$ . The yield is high (96%), and the product must be stored in a desiccator.

The synthesis of bis(tetrabutylammonium)tetrabromonickelate(II) was similar to that of  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{NiCl}_4]$  described in Inorganic Syntheses (2). The reaction was carried out in absolute ethanol and the solvent evaporated to almost complete dryness. Addition of carbon tetrachloride caused the precipitation of the blue hygroscopic complex. The excess ammonium salt dissolved in carbon tetrachloride and filtration of the mixture gave the pure complex. 0.274 g ( $1.25 \times 10^{-3}$  moles) of  $\text{NiBr}_2$  and twice that number of moles of  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  yielded 0.769 g of  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{NiBr}_4]$ , or 71%.

### Octahedral Nickel(II) Complex: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$

Hexaaminenickel(II) bromide was prepared by the reaction of the four-coordinate complex described above with a slight excess of concentrated ammonium hydroxide. Immediate precipitation of a bluish-purple powder occurred, which was made complete by the addition of ammonium chloride. The precipitate was filtered and kept in a desiccator. The product was identical with that obtained by the direct reaction between  $\text{NiBr}_2$  and  $\text{NH}_3$ . Starting with 0.501 g ( $5.80 \times 10^{-4}$  moles) of  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{NiBr}_4]$  the yield was 0.129 g (69%).

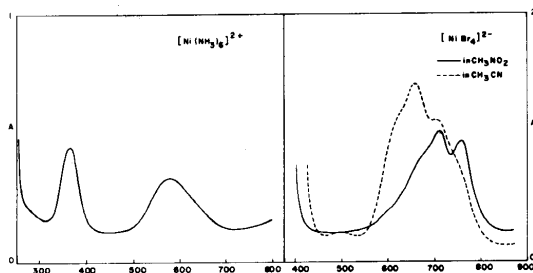


Figure 1. Electronic spectra of  $[\text{NiBr}_4]^{2-}$  and  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ .

## Electronic spectroscopy

Figure 1 shows the spectra of the four-coordinate complex in nitromethane and acetonitrile, and of the six-coordinate complex in 10% ammonia solution. The latter is insoluble in most usual solvents. The spectra were taken in a Beckman DB-GT spectrophotometer using 1.0 cm path length cells.

Transitions observed in the spectra:

Species	Absorptions		$\epsilon$ ( $\text{l m}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )
	nm	$\text{cm}^{-1}$	
$[\text{NiBr}_4]^{2-}$ in $\text{CH}_3\text{NO}_2$	598 <sub>(sh)</sub>	16,722	84
	669 <sub>(sh)</sub>	14,947	210
	707	14,144	238
	755	13,245	221
$[\text{NiBr}_4]^{2-}$ in $\text{CH}_3\text{CN}$	615 <sub>(sh)</sub>	16,260	118
	652	15,337	149
	710	14,184	117
	755 <sub>(sh)</sub>	13,245	76
	580	17,241	6.7
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ in 10% ammonia solution	362	27,624	9.4
	580	17,241	6.7

## Theoretical Considerations

Ni(II), with a  $d^8$  configuration, is an  $^3F$  species in the ground state. For an octahedral Ni(II) complex one should expect a situation such as that of the diagram in Figure 2 for the split  $^3F$  term and the higher lying unsplit  $^3P$  terms (3).

The  $^3T_{1g}(F)$  and  $^3T_{1g}(P)$  terms, having the same symmetry, will mix to some extent, lowering the energy of the  $^3T_{1g}(F)$  state and raising that of the  $^3T_{1g}(P)$  state.

Keeping in mind the fact that the tetrahedral splitting corresponds to an inverted octahedral case, one can draw a qualitative Orgel diagram for the two symmetries, such as shown in Figure 3.

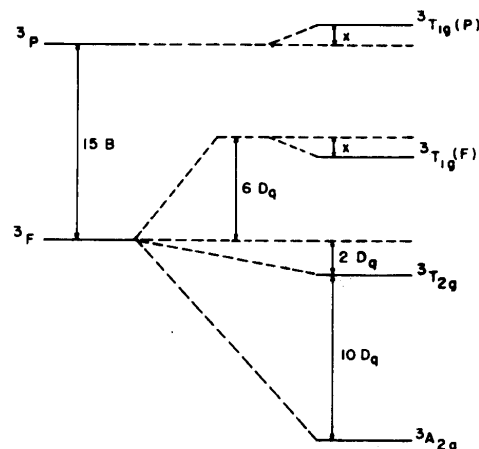


Figure 2. Splitting of terms for a  $d^8$  species in an  $O_h$  field.

[Reprinted from Journal of Chemical Education, Vol. 57, Page 826, November 1980.]  
Copyright © 1980 by Division of Chemical Education, American Chemical Society, and reprinted by permission of the copyright owner.

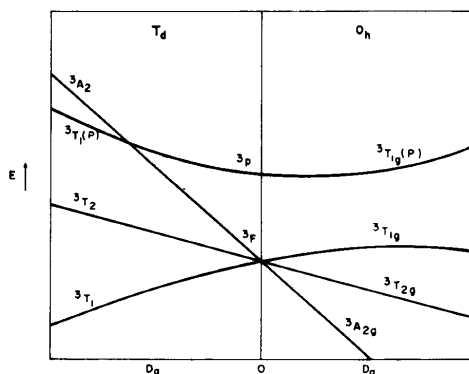


Figure 3. Orgel diagram for the  $O_h$  and  $T_d$  splittings of a  $d^8$  species. The subscript  $g$  does not apply to the left-hand side of the figure since a  $T_d$  species has no center of symmetry.

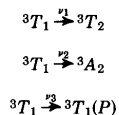
All possible transitions derived from Figure 3 are spin-allowed, since the spin multiplicity remains constant. The Laporte selection rule, however, forbids such  $g-g$  transitions between two  $d$  orbitals. This rule can be partially overcome by two mechanisms:

- (1) by  $d-p$  mixing between  $d$  and  $p$  orbitals in the complex, which can occur if the bonding orbitals of the metal have no  $g$  or  $u$  character ( $T_d$  case);
- (2) by a vibronic type of mechanism in which coupling between the vibrational and electronic components of the wavefunction in an unsymmetrical configuration of an otherwise symmetrical molecule (in the absence of vibrational motion) confers upon the electronic transitions a certain  $g \rightarrow u$  character.

Comparing the two mechanisms described one sees that the former is more effective, being operative in complexes without a center of symmetry, whereas the latter presupposes a temporary destruction of such a center due to unsymmetrical vibrations. Therefore one can expect more intense transitions in the first case, i.e., higher values of  $\epsilon$  in the  $T_d$  case as compared to the  $O_h$  case.

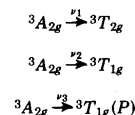
#### Discussion of Results

The intense multiple band shown by  $[\text{NiBr}_4]^{-2}$ , centered between  $14,000 \text{ cm}^{-1}$  and  $15,000 \text{ cm}^{-1}$ , is characteristic of tetrahedral Ni(II) complexes (3). Since this is an absorption at the low energy end of the visible spectrum, the complex is blue. The values of  $\epsilon$  (of the order of  $10^2 \text{ l m}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) are indicative of a  $T_d$  species devoid of a center of symmetry and thus likely to show  $d-p$  mixing, with a partial lifting of the Laporte selection rule. The possible transitions are (3)



Of the transitions above, only the third ( $\nu_3$ ) is observed in the visible spectrum of tetrahalonickel(II) complexes (3). The first two transitions,  $\nu_1$  and  $\nu_2$ , fall in the infrared part of the spectrum and were not observed in any of the solvents used.

The six-coordinate  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  complex shows only two absorptions, both with  $\epsilon$  values close to  $10 \text{ l m}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . This is indicative of a spin allowed, Laporte forbidden transition, that is, a centrosymmetric complex with  $O_h$  symmetry.  $O_h$  complexes of Ni(II) are expected to exhibit three absorptions, however (4):



The Racah parameter  $B'$  for Ni(II) in  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  can be calculated (5), giving a value of  $857 \text{ cm}^{-1}$ . Using the absorption energies obtained from the spectrum of  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , one gets  $E/B'$  values of 32.2 and 20.1. These results taken into the Tanabe-Sugano diagram for a  $d^8$  species (6) show that the two absorptions correspond to  $\nu_3$  and  $\nu_2$ , respectively. The Tanabe-Sugano diagram further shows that  $\nu_1$  corresponds to an  $E/B'$  ratio of 12.4, or to an absorption value of  $10,627 \text{ cm}^{-1}$  (941 nm), in the near infrared portion of the spectrum. The Tanabe-Sugano diagram also gives the ratio  $Dq/B' = 1.22$ , from which one gets  $Dq = 1046 \text{ cm}^{-1}$ . If one compares this with the  $Dq$  value estimated from Jørgensen's equation (7)

$$Dq (\text{kK}) = \frac{g_{\text{ion}} \times f_{\text{ligand}}}{10}$$

in which  $g = 8.7$  and  $f = 1.25$ , one ends up with  $Dq = 1088 \text{ cm}^{-1}$ , which is in reasonable agreement with the Tanabe-Sugano result.

Although it is difficult to estimate the  $Dq$  value of the tetrahedral complex one must bear in mind that its highest energy absorption ( $\nu_3$ ) lies at the end of the visible region, whereas for the octahedral complex the highest energy absorption lies in the ultraviolet and of the other two absorptions one is observed in the visible region and the other is expected in the near infrared. This is due to ammonia being a better ligand than the bromide ion and to higher  $Dq$  values for octahedral versus tetrahedral coordination (not considering solvation effects).

#### Conclusion

The electronic spectra of Ni(II) complexes illustrate the dramatic changes one observes on going from a four-coordinate (tetrahedral) to a six-coordinate (octahedral) species. A tetrahedral complex will show lower absorption energies, due to its lower  $Dq$  value, as compared to an octahedral complex. Furthermore, the spectra will also show that molar absorptivities are much higher for the  $T_d$  species (spin-allowed, Laporte allowed via  $d-p$  mixing) than for  $O_h$  species (spin-allowed, Laporte forbidden). Thus fundamental aspects of coordination chemistry can be demonstrated by simple experiments that can be performed at an introductory level course.

#### Literature Cited

- (1) Gill, N. S., and Nyholm, R. S., *J. Chem. Soc.*, 1873 (1959).
- (2) Gill, N. S., and Taylor, F. B., *Inorganic Syntheses*, 9, 136 (1967).
- (3) Cotton, F. A., and Wilkinson, G., "Advanced Inorganic Chemistry," 3rd Ed., Interscience, New York, 1972, pp. 573-577.
- (4) Nichols, D., "Complexes and First-Row Transition Elements," MacMillan, London, 1974, p. 95.
- (5) Drago, R. S., "Physical Methods in Chemistry," Saunders, Philadelphia, 1977, p. 382.
- (6) Huheey, J. E., "Inorganic Chemistry—Principles of Structure and Reactivity," Harper & Row, 1972, pp. 364-365.
- (7) Ref. (5).
- (8) Jørgensen, C. K., "Oxidation Numbers and Oxidation States," Springer, New York, 1969.

\* \* \*



