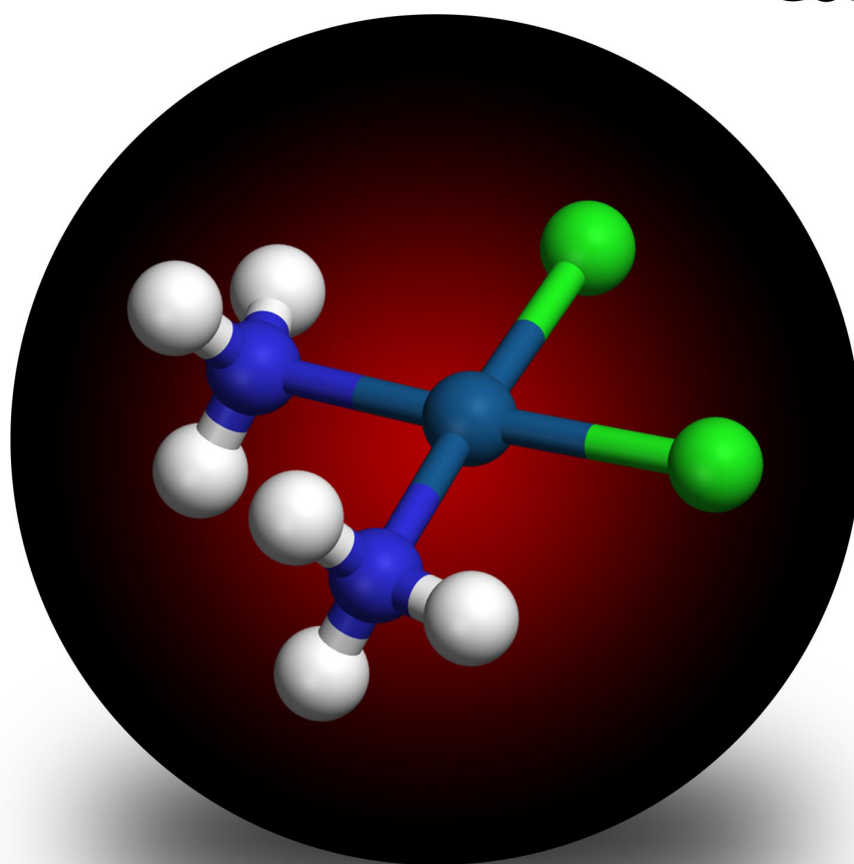


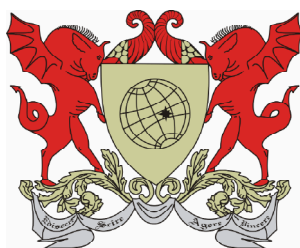
Práticas de Química Inorgânica

Complexos



Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira
José Roberto da Silveira Maia
Per Christian Braathen

cead



Universidade Federal de Viçosa

Reitor
Vice-Reitora

Luiz Cláudio Costa
Nilda de Fátima Ferreira Soares

Conselho Editorial

Andréa Patricia Gomes
João Batista Mota
José Benedito Pinho
José Luiz Braga
Tereza Angélica Bartolomeu

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Práticas de Química Inorgânica

Última atualização: 29/10/2010

Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira
José Roberto da Silveira Maia
Per Christian Braathen



Coordenadoria de Educação Aberta e a Distância
Universidade Federal de Viçosa
2010

T

O48p
2010

Oliveira, Marcelo Ribeiro Leite de, 1960 -
Práticas de Química Inorgânica [recurso eletrônico] /
Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira, José Roberto da Silveira Maia e Per
Christian Braathen - Viçosa, MG : UFV/CEAD, 2010.

68p. : il. (algumas col.) ; 29cm. (Conhecimento, ISSN 2179-1732 ;
n.l).

Livro Eletrônico.
Bibliografia: p. 67-68.

1. Química Inorgânica. 2. Química. I. Maia, José Roberto da Silveira,
1958-. II. Braathen, Per Christian, 1941-. III. Universidade Federal de
Viçosa. Coordenadoria de Educação Aberta e a Distância. IV. Título.

CDD 22. ed. 546

CEAD - Coodenadoria de Educação Aberta e a Distância
Frederico Vieira Passos - Diretor

ISSN: 2179-1732

Layout: José Timóteo Júnior

Edição de imagens e capa: José Timóteo Júnior

**Editoração Eletrônica: Hamilton Henrique Teixeira Reis; José Timóteo Júnior;
Marcelo dos Santos Teixeira; Rômulo Siqueira Santos.**

Revisão Final: João Batista Mota

*CEAD - Prédio CEE, Avenida PH Rolfs s/n
Campus Universitário, 36570-000, Viçosa/MG
Tel: (31) 3899 2858 | Fax: (31) 3899 3352
www.cead.ufv.br/*

SUMÁRIO

1. COMPLEXOS.....	4
1.1. APRESENTAÇÃO.....	4
2. PRÁTICAS.....	7
2.1. PRÁTICA 01.....	7
2.2. PRÁTICA 02.....	11
2.3. PRÁTICA 03.....	14
2.4. PRÁTICA 04.....	17
2.5. PRÁTICA 05.....	21
2.6. PRÁTICA 06.....	25
2.7. PRÁTICA 07.....	29
2.8. PRÁTICA 08.....	35
2.9. PRÁTICA 09.....	40
2.10. PRÁTICA 10.....	43
2.11. PRÁTICA 11.....	46
2.12. PRÁTICA 12.....	49
2.13. PRÁTICA 13.....	54
2.14. PRÁTICA 14.....	58
2.15. PRÁTICA 15.....	61
3. BIBLIOGRAFIA.....	65

1. Complexos

1.1. Apresentação

Neste texto você encontrará **quinze** aulas práticas que serão utilizadas para cursos de graduação. Tais aulas envolvem complexos de metais de transição e foram organizadas para que o estudante, acompanhando os grupos desses metais na Tabela Periódica, conheça algumas propriedades de seus compostos de coordenação.

Uma das características que podemos destacar nos compostos de metais de transição é a **diversidade de cores**. Como exemplos podemos citar, algumas substâncias de cobre como a azurita $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ ou o azul egípcio $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$, que são utilizadas desde a Antiguidade como pigmentos azuis. Os diversos óxidos de ferro são fontes de amarelo, ocre e vermelho, consistindo em alguns dos principais pigmentos usados em pinturas rupestres.

O azul egípcio é considerado um dos primeiros pigmentos artificiais, tendo sido obtido pela primeira vez em torno de 3000 A.C. Mas é a síntese do azul da Prússia por fabricantes de tintas europeus no início do século XVIII que é considerada o marco inicial da indústria de pigmentos sintéticos. Esta substância contendo íons Fe^{3+} e Fe^{2+} pode ser representada pela fórmula: $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 14-16$) e é o primeiro exemplo de composto de coordenação sintetizado intencionalmente. Contudo, até o final do século XVIII quase nada se conhecia a respeito de sua estrutura ou composição. Em certo sentido essa época pertence à pré-história da química dos compostos de coordenação.

A data usualmente citada para o início da história da química de coordenação é a da síntese de cloreto de hexaaminocobalto(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ pelo químico francês B.M. Tasseaert que, em 1798, percebeu a formação de uma coloração alaranjada ao misturar soluções de cloreto de cobalto(III) e amônia. Entretanto ele não isolou a substância, nem explicou o fenômeno. Apenas em 1893 surgiu a primeira teoria, de autoria do químico suíço Alfred Werner, para explicar as ligações químicas envolvidas nessa classe de compostos.

De acordo com a teoria de Werner, um metal pode apresentar dois **tipos de valência**: a primária (o estado de oxidação do metal), que só pode ser satisfeita por íons negativos; e a secundária (o número de coordenação), que pode ser satisfeita por íons e/ou espécies neutras. Por exemplo, no composto NiCl_2 , o íon níquel(II) tem sua carga dupla positiva equilibrada por dois íons cloreto. Mas o cloreto de níquel(II) ainda pode reagir com água, por exemplo, e formar um novo composto: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ em que o número de coordenação do íon níquel(II) será seis.

Para que uma substância seja classificada como composto de coordenação, ela precisa possuir pelo menos uma entidade de coordenação chamada **complexo**. Modernamente, a definição de complexo é mais ampla do que aquela que deriva da teoria de Werner. A espécie central não precisa ser um íon, as espécies ligantes podem apresentar cargas positivas, um íon metálico pode se ligar a outro, etc. A International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) define como complexos espécies químicas formadas por um átomo central, frequentemente um metal, que se liga a um conjunto de outros átomos ou grupos de átomos, os quais são chamados de ligantes.

Atualmente, além do azul da Prússia, muitos compostos de coordenação têm sido utilizados como pigmentos. Como exemplo, podemos citar as ftalocianinas de cobre(II) (fig. 1) que são usadas na pintura de automóveis, apresentando diversas tonalidades de azul, dependendo do número de átomos de cloro substituintes nos anéis aromáticos.

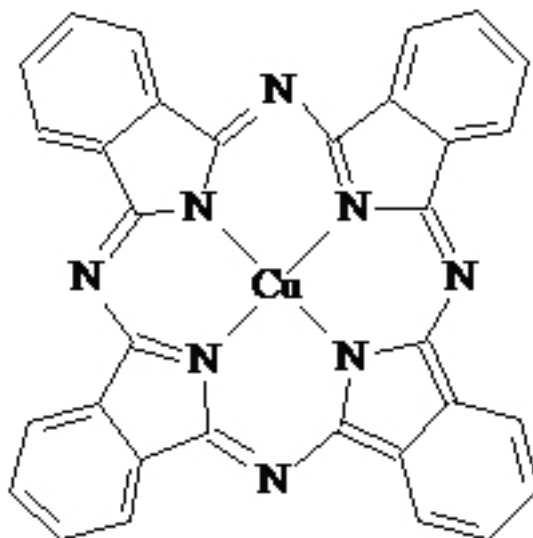


Figura 1 – ftalocianina de cobre

Mas as aplicações dessa classe de substâncias não se restringem aos pigmentos. Muitas delas são catalisadores, como o ânion tetracloropaladato(II) (fig 2a), utilizado na oxidação de etileno a acetaldeído. Outras são usadas na purificação de metais, como o tetracarbonilníquel(0) (fig. 2b), um líquido volátil que é obtido pela passagem de um fluxo de monóxido de carbono sobre misturas contendo níquel, cuja decomposição térmica permite a obtenção do metal em alto grau de pureza. E inúmeras apresentam importantes atividades biológicas como a carboplatina (fig. 2c), que é um composto comercial ativo contra vários tipos de tumores, e várias enzimas e outras substâncias imprescindíveis à vida da maioria dos animais, como aquelas contendo grupos heme (2d).

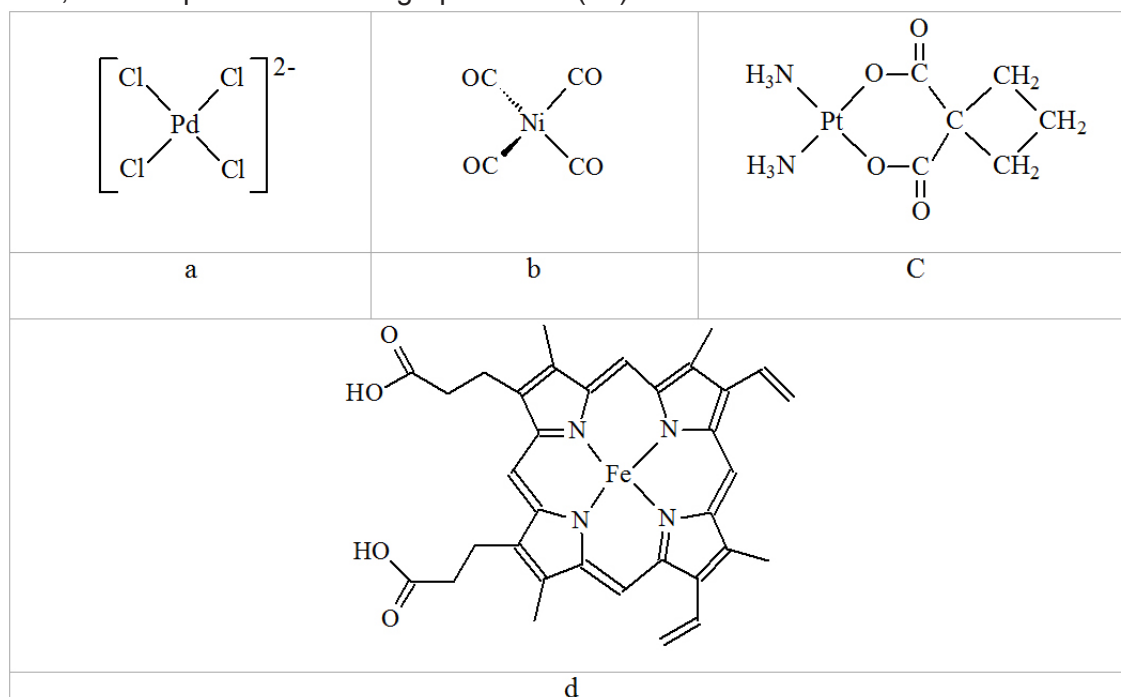


Figura 2 – Exemplos de compostos de coordenação de interesse industrial e biológico: ânion tetracloropaladato(II) (a), tetracarbonilníquel(0) (b), carboplatina (c), grupo heme (d).

Neste trabalho procuramos envolver desde os primeiros conceitos relacionados aos compostos de coordenação até alguns métodos para a sua caracterização. Procuramos, também, trabalhar com a maioria dos elementos dos grupos dos metais de transição. As práticas de 1 a 6 tratam de complexos de cobalto que foram importantes para o surgimento da teoria de Werner, bem como de complexos de vanádio. Além disso, enfatizam os conceitos de reatividade, geometria, isomeria e nomenclatura. A prática 7 envolve complexos de cobre, e apresenta a Teoria de Ligação e Valência (TLV) como ferramenta para explicar a geometria e as propriedades magnéticas dos complexos. As práticas de 8 a 11 abrangem complexos de titânio, cromo e níquel com o objetivo de estudar a teoria do campo cristalino (TCC), além de introduzir o uso de espectroscopia eletrônica na caracterização de compostos de coordenação.

A prática 12, que consiste no estudo de compostos de manganês, mostra a aplicação da teoria de orbitais moleculares (TOM) no estudo de complexos. As práticas 13 e 14, envolvendo compostos de cobre, níquel e zinco, mostram o uso da espectroscopia vibracional para a caracterização de compostos inorgânicos.

Finalmente, a prática 15 envolve complexos de ferro(III) e ferro(II) com o ânion oxalato, de modo a mostrar as diferenças de propriedades ocasionadas por uma mudança do número de oxidação. Além disso, exemplifica a utilização de complexos na produção de materiais de interesse tecnológico.

Todas essas práticas são de fácil execução e duram cerca de 1h40min. São atraentes, favorecendo o aprendizado das propriedades dos compostos de coordenação.

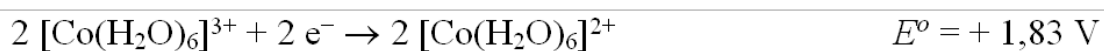
2. Práticas

2.1. Prática 01:

PREPARAÇÃO DO CLORETO DE HEXAAMINOCOBALTO(III)

2.1.1. INTRODUÇÃO

Os complexos de cobalto com aminas foram extensivamente estudados por Werner e foram muito importantes para o desenvolvimento das primeiras teorias sobre complexos. Os estados de oxidação mais comuns do cobalto são: +2 e +3. Entretanto, a espécie $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ reage facilmente com a água, conforme mostrado nas equações abaixo:



Assim, são relativamente raros e instáveis sais de cobalto(III) hidratados ou em solução aquosa. Por outro lado, complexos de cobalto(III) com diversos outros ligantes são mais estáveis que complexos de cobalto(II). Como exemplo podemos citar o íon $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ que é facilmente oxidado quando exposto ao ar, produzindo o íon $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Além de estáveis, muitos complexos de cobalto(III) são inertes e podem ser sintetizados por métodos indiretos. Uma das principais técnicas consiste na utilização de sais contendo o íon $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, que reage mais rapidamente (é menos inerte), com posterior oxidação do complexo formado.

2.1.2. OBJETIVOS

Preparação de cloreto de hexaaminocobalto(III) a partir de cloreto de cobalto(II) hexa-hidratado.

2.1.3. MATERIAIS DE USO GERAL

- Bacia plástica (ou béquer grande) para banho de gelo.
- Balança semianalítica.
- Bomba de vácuo ou trompa de vácuo.
- Béquer de 50 mL (3).
- Espátula (3).
- Frasco para guardar o produto de síntese.

2.1.4. MATERIAIS POR GRUPO

- Balão volumétrico de 50 mL.
- Barra magnética.
- Bastão de vidro.
- Béquer de 50 mL.
- Chapa de aquecimento com agitação.
- Erlenmeyer de 125 mL.
- Funil de Büchner de 50 mL para filtração a pressão reduzida (2).
- Kitasato de 125 mL (2) e conexões adequadas para filtração a pressão reduzida.
- Proveta de 10 mL.
- Espátula.
- Haste universal e garra.
- Termômetro.
- Vidro de relógio (2).

2.1.5. REAGENTES

- Ácido clorídrico concentrado.
- Água oxigenada a 30% m/m.
- Amônia concentrada.
- Carvão ativo.
- Cloreto de amônio.
- Cloreto de cobalto(II) hexa-hidratado.

2.1.6. SOLVENTES

- Água destilada.
- Etanol absoluto.
- Éter etílico.

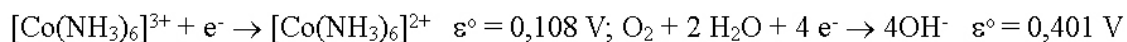
2.1.7. PROCEDIMENTO

- Advertência 1: nesta prática você trabalhará com soluções concentradas de amônia, ácido clorídrico e peróxido de hidrogênio. Essas soluções são muito corrosivas. **Proteja as mãos e os olhos ao manipulá-las.**
- Advertência 2: todas as manipulações devem ser feitas na capela, inclusive as filtrações.
- Advertência 3: é imprescindível que todos os experimentos sejam cuidadosamente observados e que todas as observações sejam anotadas.

- 1.** Deixe um béquer com 50 mL de água destilada em um banho de gelo. A água gelada será usada no item 9 do procedimento e é suficiente para oito grupos.
- 2.** Meça 2 g de NH_4Cl e dissolva em 10 mL de água destilada contida em um erlenmeyer de 125 mL.
- 3.** Aqueça lentamente a solução até ebulição e adicione 3 g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
- 4.** Coloque 0,2 g de carvão ativo no erlenmeyer ainda quente. Resfrie-o com água corrente até a temperatura ambiente.
- 5.** Na capela, adicione 8 mL de solução concentrada de NH_3 e resfrie a mistura em banho de gelo até aproximadamente 10 °C.
- 6.** Acrescente 6 mL de solução de H_2O_2 a 30% m/m, lentamente, em frações de 1 mL. Atenção, esta etapa do procedimento é muito perigosa e o peróxido de hidrogênio deve ser adicionado lentamente e com extremo cuidado.
- 7.** Aqueça a mistura contida no erlenmeyer, mantendo-a em ebulição por cinco minutos. Agite periodicamente a mistura com um bastão de vidro no caso de não haver agitadores magnéticos disponíveis no laboratório. É importante manter a mistura sob agitação para evitar o superaquecimento.
- 8.** Esfrie o erlenmeyer em água corrente e transfira-o para um banho de gelo. Aguarde até que a temperatura esteja próxima a 0 °C.
- 9.** Observe a formação de um sólido alaranjado misturado ao carvão. Filtre o precipitado em um funil de Büchner sob pressão reduzida. Lave com 5 mL de água destilada gelada.
- 10.** Substitua o kitasato por um outro limpo. Adicione, lentamente, no próprio funil 40 mL de água destilada quente (perto de 100 °C).
- 11.** Filtre a mistura a quente, sob pressão reduzida.
- 12.** Recolha o filtrado em um erlenmeyer e adicione 2 mL de HCl concentrado. Resfrie a solução em banho de gelo com agitação contínua.
- 13.** Filtre o precipitado obtido em funil de vidro com placa sinterizada sob pressão reduzida.
- 14.** Lave o sólido obtido com duas porções de 5 mL de álcool etílico absoluto e, em seguida, com duas porções de 5 mL de éter etílico.
- 15.** Deixe o sólido secar ao ar, pese-o e armazene-o em frasco apropriado.
- 16.** Prepare 50 mL de uma solução 0,01 mol L^{-1} do composto obtido e armazene-a, exposta à luz, até a terceira aula (alternativamente podem ser preparados 500 mL desta solução, que será suficiente para 10 grupos).

2.1.8. QUESTIONÁRIO

1. Qual a função de NH_4Cl nesta síntese?
2. Escreva a equação da reação entre cloreto de hexaaquocobalto(II) e amônia.
3. Veja os potenciais padrão de redução abaixo.



A síntese feita nesta prática seria viável utilizando-se O_2 em vez de H_2O_2 ? Por que foi utilizado peróxido de hidrogênio? Explique.

4. Por que o composto obtido foi lavado com etanol e éter etílico?
5. Calcule o rendimento para a obtenção de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$.
6. Desenhe as estruturas dos íons hexaaminocobalto(III) e hexaaminocobalto(II).

2.2. Prática 02:

PREPARAÇÃO DE CLORETO DE PENTAAMINOCLOROCOBALTO(III)

2.2.1. Introdução

Segundo a Teoria do Campo Cristalino (TCC) a qual estudaremos mais adiante em nosso curso, o ligante “amino” (ou “amin”) é mais forte que o ligante “aquo” (ou “aqua”) e este último, mais forte que o ligante “cloro”. Assim, considerando-se apenas a força dos ligantes, pode-se supor que os complexos de cobalto com amônia são mais estáveis que os complexos de cobalto com ânions cloreto na esfera de coordenação. Isso pode ser verificado experimentalmente para os compostos: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ e $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$. Enquanto o primeiro é bastante estável em soluções aquosas, o segundo reage com água produzindo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$.

De acordo com as regras de nomenclatura e de representação de compostos de coordenação, nos três compostos mencionados, apenas as espécies entre colchetes estão diretamente ligados ao átomo de cobalto. Como se observa, o ânion cloreto também pode fazer parte da esfera de coordenação. Existem várias maneiras de verificar se esse íon está coordenado. Uma das mais simples é dissolver o composto de coordenação em água e dosar o íon cloreto usando um sal de prata. Muitas vezes, se o íon cloreto estiver coordenado ele não se dissocia do metal e não precipita na forma de AgCl . Essa técnica foi exaustivamente aplicada por Werner para elaborar sua teoria e será usada na prática seguinte para determinar o número de cloretos ionizáveis nos compostos: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ e $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$. Para isso precisamos, antes, sintetizar a última substância mencionada.

2.2.2. OBJETIVOS

Preparação de cloreto de pentaaminoclorocobalto(III).

2.2.3. MATERIAIS DE USO GERAL

- Bacia plástica (ou béquer grande) para banho de gelo.
- Balança semianalítica.
- Béquer de 50 mL (3).
- Béquer de 250 mL.
- Bomba de vácuo ou trompa de vácuo.
- Espátula (2).
- Frasco para guardar o produto de síntese.

2.2.4. MATERIAIS POR GRUPO

- Balão volumétrico de 50 mL.
- Barra magnética.
- Bastão de vidro.
- Chapa de aquecimento com agitação.
- Erlenmeyer de 125 mL
- Funil de Büchner de 50 mL para filtração a pressão reduzida.
- Kitasato de 125 mL e conexões adequadas para filtração a pressão reduzida.
- Proveta de 50 mL.

- Proveta de 10 mL.
- Espátula.
- Haste universal e garra.
- Termômetro.
- Vidro de relógio (2).

2.2.5. REAGENTES

- Ácido clorídrico concentrado.
- Água oxigenada 30 % m/m.
- Amônia concentrada.
- Cloreto de amônio.
- Cloreto de cobalto(II) hexa-hidratado.

2.2.6. SOLVENTES

- Água destilada.
- Etanol absoluto.
- Éter etílico.

2.2.7. PROCEDIMENTO

- Advertência 1: nesta prática você trabalhará com soluções concentradas de amônia, ácido clorídrico e peróxido de hidrogênio. Essas soluções são muito corrosivas. **Proteja as mãos e os olhos ao manipulá-las.**

- Advertência 2: devido ao uso de amônia, todas as manipulações devem ser feitas na capela, inclusive as filtrações.

- Advertência 3: é imprescindível que todos os experimentos sejam cuidadosamente observados e que todas as observações sejam anotadas.

1. Deixe um béquer com 200 mL de água destilada em um banho de gelo. A água gelada será usada no item 9 do procedimento e é suficiente para oito grupos.

2. Em um erlenmeyer de 125 mL misture 2,5 g de NH_4Cl em 15 mL de solução concentrada de NH_3 . Este procedimento, bem como os dos itens 3,4 e 5, devem ser feitos na capela.

3. Adicione, sob constante agitação e em pequenas porções, 5 g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

4. Acrescente 8 mL de solução de H_2O_2 a 30% m/m, lentamente, em frações de 1 mL. **Atenção, esta etapa do procedimento é muito perigosa e o peróxido de hidrogênio deve ser adicionado lentamente e com extremo cuidado.**

5. Quando toda efervescência tiver cessado acrescente, cuidadosamente, 15 mL de HCl concentrado.

6. Agite e aqueça a mistura durante 20 minutos, mantendo a temperatura entre 80 e 90 °C.

7. Deixe a mistura em banho de gelo até uma temperatura próxima de 0 °C.

8. Filtre o sólido obtido, sob pressão reduzida.
9. Lave com 16 mL de água gelada, em porções de 4 mL, com álcool absoluto (2 X 2,5 mL) e com 2,5 mL de éter etílico.
10. Armazene a substância obtida em frasco apropriado e meça a sua massa.
11. Prepare, em um balão volumétrico, 50 mL de solução de $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ de concentração igual a $2,50 \text{ g L}^{-1}$ e armazene-a exposta à luz até a próxima aula. (alternativamente podem ser preparados 500 mL de solução na mesma concentração, que será suficiente para 10 grupos).

2.2.8. QUESTIONÁRIO

1. Quais são as diferenças nos procedimentos experimentais nas sínteses de $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ e de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$? Justifique.
2. Proponha um procedimento para se obter $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$.
3. Por que se recomenda água gelada para lavar o produto obtido?
4. Calcule o rendimento para a obtenção de $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$.
5. Desenhe as estruturas dos complexos: pentaaminoclorocobalto(III), tetraaminodiclorocobalto(III) e triaminotriclorocobalto(III). Inclua as possibilidades de isomeria.

2.3. Prática 03:

DETERMINAÇÃO DE CLORETOS IONIZÁVEIS EM COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE COBALTO(III)

2.3.1. Introdução

Nas duas últimas aulas foram preparados dois compostos de coordenação: cloreto de hexaaminocobalto(III) e cloreto de pentaaminoclorocobalto(III). Observe suas fórmulas mínimas: $\text{CoCl}_3\text{H}_{18}\text{N}_6$ e $\text{CoCl}_3\text{H}_{15}\text{N}_5$. As duas substâncias apresentam três átomos de cloro em suas composições químicas. Verifica-se experimentalmente que as soluções de cloreto de hexaaminocobalto(III) apresentam maior condutividade molar que as de cloreto de pentaaminoaquocobalto(III). É essa diferença de propriedade entre os dois compostos que iremos investigar nesta prática. Ao fazermos isto estaremos, ainda, obtendo importantes informações a respeito de suas estruturas.

A condutividade molar de um composto iônico está relacionada com a concentração de íons em solução. Nesta prática utilizaremos titulometria para avaliar a concentração de íons cloreto advindos da dissolução dos dois compostos em água.

2.3.2. OBJETIVOS

Dosar íons cloretos em soluções recém-preparadas de cloreto de hexaaminocobalto(III) e cloreto de pentaaminoclorocobalto(III), e em soluções das duas substâncias preparadas em aulas anteriores.

2.3.3. MATERIAIS DE USO GERAL

- Balança analítica.
- Balão volumétrico de 100 mL (2).
- Balão volumétrico de 500 mL (2).
- Balão volumétrico de 2000 mL.
- Bastão de vidro (5).
- Béquer de 100 mL (5).
- Espátula (5).

2.3.4. MATERIAIS POR GRUPO

- Bureta de 50 mL.
- Erlenmeyer de 125 mL (3).
- Pipeta volumétrica de 10 mL.
- Proveta de 10 mL.

2.3.5. REAGENTES

1. Cloreto de hexaaminocobalto(III).
2. Cloreto de pentaaminoclorocobalto(III).
3. Difenilcarbazona.
4. Nitrato de prata.
5. Solução de cloreto de pentaaminoclorocobalto(III) preparada na aula anterior.

2.3.6. SOLVENTES

- Água destilada.

2.3.7. PROCEDIMENTO

Advertência: é imprescindível que todos os experimentos sejam cuidadosamente observados e que todas as observações sejam anotadas.

Parte 1 – Preparação das soluções (apenas um grupo para cada solução)

1. Preparar 2000 mL de solução 0,01 mol L⁻¹ de AgNO₃.
2. Preparar 500 mL de solução a 2,67 g L⁻¹ de [Co(NH₃)₆]Cl₃.
3. Preparar 500 mL de solução a 2,50 g L⁻¹ de [CoCl(NH₃)₅]Cl₂.
4. Preparar 100 mL de solução do indicador difenilcarbazona dissolvendo 0,1 g do indicador em etanol.

Parte 2 – Determinação da concentração de íons cloreto em cada solução

Prepare 3 alíquotas de 10 mL de cada uma das duas soluções de compostos de coordenação recém preparadas e da solução de cloreto de pentaaminoclorocobalto(III), preparada na aula anterior. Dilua as alíquotas com 10 mL de água destilada.

Adicione 1 mL de solução de indicador e agite bem.

Titule com AgNO₃ 0,01 mol/L até nítida viragem (o aparecimento nítido de cor violeta).

Observação 01: a cor do complexo resultante da reação entre difenilcarbazona e íons prata(I) é intensa. No entanto o complexo é instável e a cor desaparece rapidamente. Quanto menor a temperatura mais persistente é a cor.

Observação 02: o método de dosagem de cloreto foi desenvolvido especialmente para esta prática [11] devido à uma maior facilidade de observação do ponto final da titulação, que é prejudicada quando utilizam-se métodos clássicos, por causa das cores dos complexos.

2.3.8. QUESTIONÁRIO

1. Calcule as concentrações em quantidade de matéria (mol L^{-1}) de $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ e de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (as soluções preparadas em aulas anteriores e a recém preparada).
2. Calcule as concentrações em quantidade de matéria de íons cloreto em cada uma das quatro soluções.
3. Determine a razão entre as concentrações em quantidade de matéria de cloreto e as concentrações do compostos de coordenação em cada caso. Explique os resultados obtidos.
4. Por que uma solução aquosa de cloreto de hexaaminocobalto(III) apresenta maior condutividade molar que uma solução de cloreto de pentaaminoclorocobalto(III).
5. Considere os compostos de coordenação: $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{en})_2]\text{SCN}$, $[\text{Co}(\text{SCN})(\text{en})_2]\text{NO}_2$, $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{SCN})(\text{en})_2]\text{I}$, que são isômeros de ionização. Sabendo que são solúveis em água, sugira métodos qualitativos para diferenciá-los.
6. Quais os nomes das substâncias representadas no item anterior?

2.4. Prática 04:

SÍNTESE DE UM COMPLEXO DE VANÁDIO PENTACOORDENADO E DE SEU ADUTO COM AMÔNIA

2.4.1. Introdução

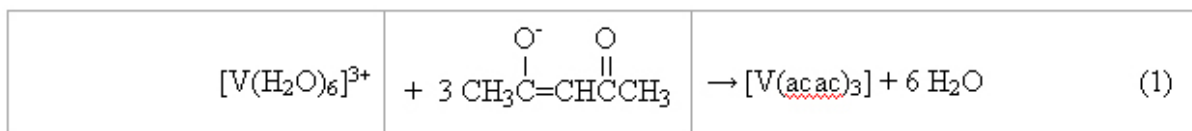
Até o momento estudamos apenas complexos octaédricos. Esta é a geometria mais comum em compostos de coordenação. Entretanto, uma grande diversidade de geometrias é possível conforme mostra a figura 1.

$\left[\text{H}_3\text{N}-\text{Ag}-\text{NH}_3 \right]^+$ NC = 2 (Linear)	$\left[\begin{array}{c} \text{SPCH}_3 \\ \\ \text{Cu} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_3\text{CPS} \quad \text{SPCH}_3 \end{array} \right]^+$ NC = 3 (Trigonal Plana)	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{Mn} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]^-$ NC = 4 (Tetraédrica)
$\left[\begin{array}{cc} \text{Br} & \text{Br} \\ & \diagdown \quad \diagup \\ & \text{Au} \\ & \diagup \quad \diagdown \\ \text{Br} & \text{Br} \end{array} \right]^-$ NC = 4 (Quadrática Plana)	$\left[\begin{array}{c} \text{CO} \\ \\ \text{OC} \cdots \text{Fe} \cdots \text{CO} \\ \quad \backslash \\ \text{OC} \quad \text{CO} \end{array} \right]$ NC = 5 (Bipiramidal Trigonal)	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{Cl} \cdots \text{V} \cdots \text{Cl} \\ \quad \backslash \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array} \right]^{2-}$ NC = 5 (Piramidal Tetragonal)
$\left[\begin{array}{ccc} \text{H}_3\text{C} & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ & & \\ & \text{Zr} & \\ & & \\ \text{H}_3\text{C} & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \end{array} \right]^{2-}$ NC = 6 (Trigonal Prismática)	$\left[\begin{array}{c} \text{OH}_2 \\ \\ \text{H}_2\text{O} \cdots \text{Ru} \cdots \text{OH}_2 \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_2\text{O} \quad \text{OH}_2 \\ \\ \text{OH}_2 \end{array} \right]^{2+}$ NC = 6 (Octaédrica)	$\left[\begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{F} \cdots \text{Hf} \cdots \text{F} \\ / \quad \backslash \\ \text{F} \quad \text{F} \\ \\ \text{F} \end{array} \right]^{3-}$ NC = 7 (Bipiramidal Pentagonal)

Figura 1 – Exemplos de geometrias de complexos relacionadas aos números de coordenação.

Nesta prática estudaremos um complexo de vanádio de geometria piramidal tetragonal. Complexos desse tipo são muito importantes, pois o sexto sítio de coordenação do metal pode ser ocupado temporariamente em processos de catálise. Além disso, são reagentes de partida para inúmeros adutos, compostos formados pela adição de um novo ligante a um complexo. A fórmula do complexo é $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ onde acac = acetilacetonato, um ligante capaz de formar quelatos.

O efeito quelato ocorre quando um ligante se liga à espécie central por dois ou mais átomos. Em geral, os complexos quelatos são mais estáveis que os demais, quando se comparam ligantes semelhantes. Veja a equação 1, que representa uma reação em um solvente não aquoso.



Considerando que a variação de entalpia na reação representada na equação (1) é muito pequena, uma vez que nos dois complexos seis átomos de oxigênio se ligam ao vanádio(III), a reação direta é favorecida pelo aumento da entropia do sistema (formação de um maior número de espécies).

2.4.2. OBJETIVOS

Sintetizar bis(acetilacetato)oxovanádio(IV) e seu aduto com amônia.

2.4.3. MATERIAIS DE USO GERAL

- Balança semianalítica.
- Bomba de vácuo ou trompa de vácuo.
- Espátula.
- Funil de separação de 125 mL com rolha para adaptar a um kitasato 250 mL.
- Kitasato de 250 mL.
- Pipeta de Pasteur e mangueiras para ligar a pipeta de Pasteur ao kitasato de 250 mL.

2.4.4. MATERIAIS POR GRUPO

- Bastão de vidro.
- Béquer de 50 mL.
- Chapa de aquecimento com agitação.
- Erlenmeyer de 125 mL.
- Funil de Büchner de 50 mL para filtração a pressão reduzida.
- Kitasato de 125 mL e conexões adequadas para filtração a pressão reduzida.
- Proveta de 10 mL.
- Tubo de ensaio.

2.4.5. REAGENTES

- Acetilacetona (2,4-pentanodiona).
- Ácido sulfúrico concentrado.
- Amônia concentrada.
- Carbonato de sódio.
- Etanol.
- Hidróxido de sódio ou de potássio.
- Metavanadato de amônio ou pentóxido de vanádio.

2.4.6. SOLVENTES

- Água destilada.

2.4.7. PROCEDIMENTO

Advertência 1: nesta prática você trabalhará com solução concentrada de ácido sulfúrico. **Esta solução é muito corrosiva. Proteja as mãos e os olhos ao manipulá-la.**

Advertência 2: é imprescindível que todos os experimentos sejam cuidadosamente observados e que todas as observações sejam anotadas.

Parte 1 – Síntese de bis(acetilacetato)oxovanádio(IV)

1. Prepare, em um béquer de 50 mL, uma solução de 2 g de Na_2CO_3 em 15 mL de água.
2. Meça em um erlenmeyer de 125 mL cerca 0,5 g de NH_4VO_3 (ou 0,3 g de V_2O_5).
3. Adicione ao erlenmeyer 1,5 mL de água destilada, 1 mL de ácido sulfúrico concentrado (adição lenta e cuidadosa) e 2,5 mL de etanol.
4. Aqueça por 30 minutos ou até obter uma solução azul.
5. Se não for obtida uma solução, filtre a mistura em um funil de Büchner sob pressão reduzida e transfira o filtrado para um erlenmeyer de 125 mL.
6. Esfrie a solução em água corrente e adicione 1,3 mL de acetilacetona.
7. Adicione lentamente a solução preparada no item 1 e agite com bastão de vidro.
8. Filtre o sólido obtido em um funil de Büchner sob pressão reduzida, lave-o com bastante água e 5 mL de etanol.
9. Seque ao ar e armazene em frasco apropriado.

Parte 2 – Síntese de bis(acetilacetato)aminooxovanádio(IV)

1. Prepare a montagem mostrada na figura 2 adicionando cerca de 30 pastilhas de KOH ou NaOH ao kitasato e uma solução concentrada de NH_3 ao funil de separação (esta montagem é para todos os grupos).
2. Adicione algumas pitadas de $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ a um tubo de ensaio e complete a montagem da figura 2.
3. Na capela, goteje a solução de amônia sobre o hidróxido e deixe passar uma corrente de NH_3 sobre o complexo contido no tubo de ensaio.
4. Armazene o sólido obtido.

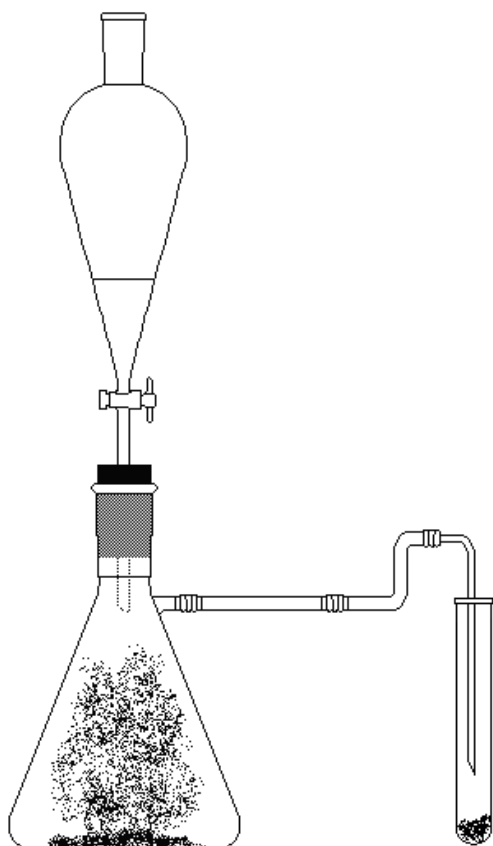


Figura 2 – Montagem para geração de NH_3

2.4.8. QUESTIONÁRIO

1. Qual o número de oxidação do vanádio no metavanadato de amônio (ou no pentóxido de vanádio) e qual o número de oxidação do vanádio nos complexos obtidos?
2. Qual é o reagente responsável pela mudança do número de oxidação do vanádio? Trata-se de um agente redutor ou oxidante?
3. Os produtos da reação entre etanol, ácido sulfúrico e metavanadato de amônio são: etanal, sulfato de oxovanádio(IV), sulfato de amônio e água. Escreva a equação balanceada que descreve esta reação.
4. Escreva uma equação semelhante substituindo o vanadato de amônio por pentóxido de vanádio.
5. Explique, utilizando uma equação química, como foi obtida a amônia usada na síntese de bis(acetilacetonato)aminooxovanádio(IV).
6. Desenhe as estruturas dos complexos preparados nesta aula.
7. Forneça os nomes de todos os complexos mostrados na figura 1.

2.5. Prática 05:

ISOMERIA DE LIGAÇÃO EM COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

2.5.1. Introdução

Os compostos de coordenação apresentam muitas possibilidades de isomeria, conforme mostrado na tabela 1. Elas podem ser classificadas em dois grupos: isomeria constitucional e estereoisomeria.

Tabela 1: Algumas possibilidades de isomeria em compostos de coordenação

Isomeria constitucional: Compostos com a mesma fórmula empírica, mas com diferente conectividade.	Estereoisomeria: Compostos com a mesma fórmula empírica, mesma conectividade, mas com diferentes arranjos espaciais.
Isomeria de ligação	Isomeria geométrica
Isomeria de ionização	Isomeria conformacional
Isomeria de coordenação	Isomeria ótica

A reação de cloreto de pentaaminoclorocobalto(III) com nitrito de sódio é um exemplo de reação de substituição em complexos. Neste caso, dependendo das condições de reação, dois produtos de substituição podem ser obtidos: $[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ e $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$. Essas duas substâncias ilustram a ocorrência de isomeria em compostos de coordenação.

Observe que, nas duas fórmulas, além das cinco moléculas de amônia coordenadas, dois grupos de mesma composição química completam o número de coordenação seis do íon cobalto(III). No primeiro caso a coordenação ocorre via um dos átomos de oxigênio e o ânion ONO^- é chamado de nitrito. No segundo, o átomo de nitrogênio é a base de Lewis e o ânion NO_2^- é denominado nitro. Esse tipo de isomeria em que, em dois ou mais compostos de mesma composição química, um ligante interage com um metal através de átomos diferentes, recebe o nome de isomeria de ligação. Grupos de átomos que apresentem essa possibilidade são chamados de ligantes ambidentados.

Os dois complexos mencionados anteriormente possuem propriedades físicas e químicas distintas. Por exemplo: a cor do complexo com o ligante nitrito é laranja e com o ligante nitro, amarela. Além disso, o composto $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ é mais estável.

2.5.2. OBJETIVOS

Preparação de cloreto de pentaaminonitritocobalto(III) e de cloreto de pentaaminonitrocobalto(III).

2.5.3. MATERIAIS DE USO GERAL

- Bacia plástica (ou béquer grande) para banho de gelo.
- Balança semianalítica.
- Béquer de 50 mL (3).
- Bomba de vácuo ou trompa de vácuo.
- Espátula.
- Papel indicador universal.
- Frasco para guardar os produtos de síntese (2).

2.5.4. MATERIAIS POR GRUPO

- Barra magnética.
- Bastão de vidro.
- Béquer de 100 mL.
- Chapa de aquecimento com agitação.
- Conta-gotas ou pipeta de Pasteur.
- Espátula.
- Erlenmeyer de 125 mL (2).
- Funil de Büchner de 50 mL para filtração a pressão reduzida (2).
- Kitasato de 125 mL e conexões adequadas para filtração a pressão reduzida.
- Proveta de 10 mL.
- Proveta de 50 mL.
- Termômetro.

2.5.5. REAGENTES

- Ácido clorídrico concentrado.
- Amônia concentrada.
- Cloreto de pentaaminoclorocobalto(III).
- Nitrito de sódio.
- Papel indicador universal.

2.5.6. SOLVENTES

- Água destilada.
- Etanol absoluto.
- Éter etílico.

2.5.7. PROCEDIMENTO

Advertência 1: nesta prática você trabalhará com soluções concentradas de ácido clorídrico e amônia. **Proteja as mãos e os olhos ao manipulá-las.**

Advertência 2: é imprescindível que todos os experimentos sejam cuidadosamente observados e que todas as observações sejam anotadas.

Parte 1 – Síntese de cloreto de penta-aminonitrocobalto(III)

1. Prepare 60 mL de uma solução de HCl 2 mol L⁻¹ (esta quantidade é suficiente para oito grupos).
2. Prepare 15 mL de uma solução de HCl 1:1 v/v (esta quantidade é suficiente para oito grupos).
3. Deixe 100 mL de água destilada em banho de gelo.
4. Dissolva 1,25 g de [CoCl(NH₃)₅]Cl₂ em uma mistura de 2,5 mL de solução concentrada de NH₃ e 20 mL de água, contida em erlenmeyer de 125 mL, com agitação e aquecimento (este procedimento deve ser feito na capela).
5. Se nem todo o sólido dissolver depois de iniciada a ebulição, filtre a mistura a quente sob pressão reduzida e utilize o filtrado no próximo item.
6. Resfrie a solução em banho de gelo, até a temperatura de 10 °C e adicione 4 mL de uma solução de HCl 2 mol L⁻¹.
7. Verifique o pH da solução com papel indicador universal. Ajuste o pH para uma faixa de 6 a 7, goteje a solução de HCl 2 mol L⁻¹ ou a de NH₃ concentrada, conforme o caso.
8. Adicione 1,25 g de NaNO₂ e agite.
9. Adicione 2 mL de HCl 1:1 v/v. Agite e deixe o erlenmeyer em banho de gelo por cerca de 10 minutos.
10. Filtre o sólido obtido, sob pressão reduzida e lave com 10 mL de água destilada gelada, em porções de 5 mL e, em seguida, com 15 mL de etanol absoluto e 5 mL de éter etílico.
11. Seque o produto obtido ao ar e a temperatura ambiente.
12. Observe a cor do complexo recém-preparado. Verifique, no início da próxima aula, se ocorreu alguma mudança na cor.

Parte 2 – Síntese de cloreto de penta-aminonitrocobalto(III)

1. Adicione 1 g de [Co(ONO)(NH₃)₅]Cl₂, a uma mistura contendo 1,5 mL de solução concentrada de NH₃ em 10 mL de água, contida em um béquer de 100 mL.
2. Aqueça até a ebulição.
3. Esfrie a mistura em água corrente e adicione, lentamente, na capela, 10 mL de HCl concentrado.
4. Transfira o béquer para um banho de gelo. Deixe a mistura em repouso por 15 minutos. Observe a cor do material precipitado no béquer.

5. Filtre o sólido obtido sob pressão reduzida e lave com 15 mL de etanol em porções de 5 mL de éter etílico. Deixe secar ao ar.

2.5.8. QUESTIONÁRIO

1. Desenhe as estruturas de Lewis e de outros três exemplos de ligantes ambidentados.

2. Desenhe as estruturas dos dois complexos sintetizados nesta prática.

3. Qual dos dois compostos se forma mais rapidamente em uma dada temperatura? Justifique utilizando as estruturas dos complexos em sua argumentação.

4. Sabendo que a variação de entalpia da transformação de $[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ em $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ é negativa, esboce um gráfico de entalpia versus caminho de reação para esta transformação.

5. Explique porque o resfriamento da mistura reacional favorece a formação de $[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$.

6. Considere os dois isômeros: $[\text{Co}(\text{ONO})_2(\text{NH}_3)_4][\text{Cr}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]$ e $[\text{Cr}(\text{ONO})_2(\text{NH}_3)_4][\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]$. Quais os nomes dessas substâncias?

2.6. Prática 06:

ISOMERIA GEOMÉTRICA EM COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

2.6.1. Introdução

Compostos com a mesma fórmula empírica, mesma conectividade, mas com diferentes arranjos espaciais, são chamados de estereoisômeros. Quando em duas ou mais substâncias os ligantes ocupam os vértices de um mesmo poliedro, mas com um arranjo diferente em torno do átomo central, observa-se um tipo de estereoisomeria denominado isomeria geométrica.

A figura 1 ilustra um exemplo clássico desse tipo de isomeria. O isômero é chamado *cis* quando pares de ligantes iguais estão em posições adjacentes em torno do centro metálico e *trans* quando se encontram em posições opostas.

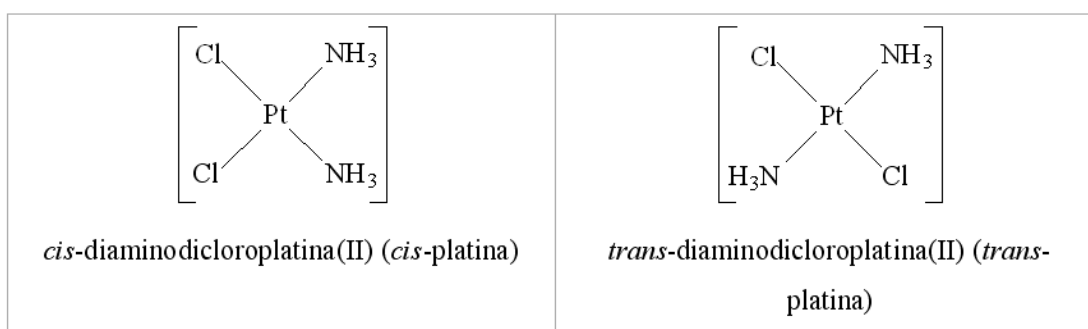


Figura 1 – os dois possíveis isômeros geométricos de $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$

Os dois compostos representados na figura 2 apresentam propriedades físico-químicas e biológicas bem diferentes. A *cis*-platina é um antitumoral muito usado contra diversos tipos de cânceres. Já a *trans*-platina é inativa no tratamento dessas doenças.

A figura 2 exemplifica o mesmo tipo de isomeria para complexos octaédricos.

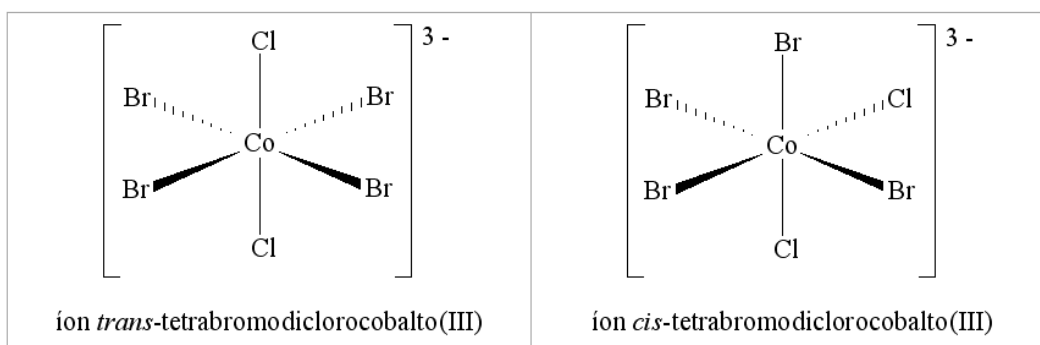


Figura 2 – mais exemplos de isomerias *cis-trans*

A isomeria facial-meridional (*fac-mer*) é outro exemplo de isomeria geométrica muito comum em complexos octaédricos. Veja a figura 3. Note que no isômero *fac* os conjuntos formados por três ligantes iguais ocupam vértices de uma mesma face do octaedro, enquanto que no isômero *mer* os conjuntos formados por três ligantes iguais descrevem planos perpendiculares que incluem o íon central.

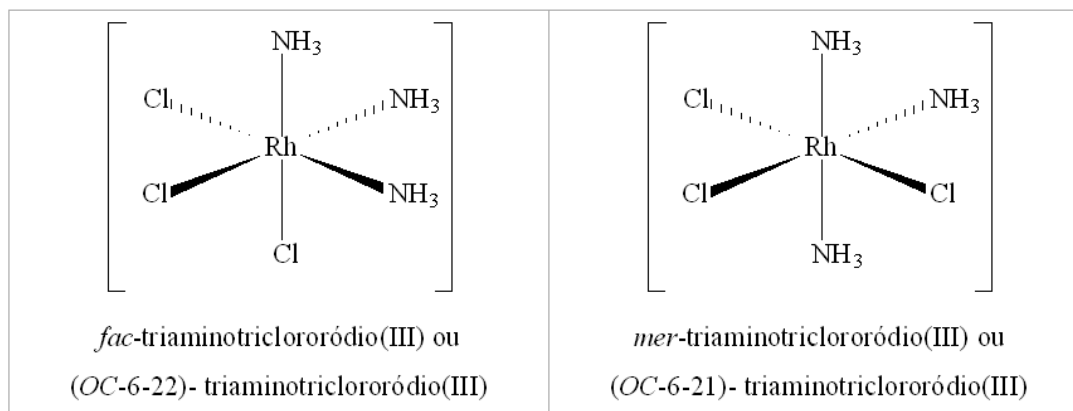


Figura 3 – Exemplo de isomeria *fac-mer*

Não há um método geral para a síntese de isômeros, sendo comum obterem-se misturas, as quais podem ser fracionadas de acordo com as diferentes solubilidades dos compostos. Nesta prática estudaremos complexos octaédricos contendo o ligante etilenodiamino (1,2-etanodiamino) que, em compostos de coordenação, é simbolizado por (en). Esse ligante é bidentado (possui dois sítios de coordenação) e geralmente forma complexos quelatos.

2.6.2. OBJETIVOS

Preparar os íons complexos: trans-diclorobis(etilenodiamino)cobalto(III) e cis-diclorobis(etilenodiamino)cobalto(III).

2.6.3. MATERIAIS DE USO GERAL

- Bacia plástica (ou béquer grande) para banho de gelo.
- Balança semianalítica.
- Béquer de 50 mL (3).
- Bomba de vácuo ou trompa de vácuo.
- Espátula.
- Frasco para armazenar as substâncias obtidas.
- Glicerina.

2.6.4. MATERIAIS POR GRUPO

- Bastão de vidro.
- Béquer de 100 mL.
- Béquer de 250 a 400 mL.
- Cápsula de porcelana de fundo redondo e 10 cm de diâmetro.
- Chapa de aquecimento com agitação.
- Conta-gotas ou pipeta de Pasteur.
- Espátula pequena.
- Funil de Büchner (sinterizado) de 50 mL para filtração a pressão reduzida.

- Kitasato de 125 mL e conexões adequadas para filtração a pressão reduzida.
- Proveta de 10 mL.
- Termômetro que meça acima de 100 °C.
- Tubo de ensaio.
- Vidro de relógio.

2.6.5. REAGENTES

- Ácido clorídrico concentrado.
- Água oxigenada a 30 % m/m.
- Cloreto de cobalto(II) hexaidratado.
- Etilenodiamina (1,2-etanodiamina) (en).

2.6.6. SOLVENTES

- Água destilada.
- Etanol absoluto.
- Éter etílico.

2.6.7. PROCEDIMENTO

Advertência 1: nesta prática você trabalhará com etilenodiamina, e soluções concentradas de ácido clorídrico, amônia e peróxido de hidrogênio. **Esses líquidos são muito corrosivos. Proteja as mãos e os olhos ao manipulá-los.**

Advertência 2: é imprescindível que todos os experimentos sejam cuidadosamente observados e que todas as observações sejam anotadas.

Parte 1 – Síntese do isômero trans.

1. Adicione, na capela, em uma cápsula de porcelana, 10 mL de solução aquosa de cerca de 10 % m/v de $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (a densidade de en = $0,898 \text{ g mL}^{-1}$) a uma mistura contendo 10 mL de água e 3 g de cloreto de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
2. Adicione lentamente à mistura 3 mL de H_2O_2 30 % m/m. Agite suavemente após cada adição.
3. Deixe a solução em repouso por 10 minutos.
4. Aqueça, em um béquer de 500 mL, 200 mL de água.
5. Ponha a cápsula de porcelana sobre o béquer e aqueça a mistura reacional no vapor durante dez minutos, a contar do início da ebulição da água contida no béquer.
6. Adicione 10 mL de HCl concentrado à cápsula de porcelana.
7. Reduza o volume da mistura, aquecendo-a no vapor de água, até o aparecimento de uma crosta na superfície da mistura (cerca de um terço do volume inicial).
8. Aqueça por mais 5 minutos e deixe resfriar até a temperatura ambiente. Em seguida transfira o conteúdo da cápsula de porcelana para um béquer e coloque-o em um banho de gelo.
9. Separe os cristais verdes da solução violeta, via filtração a vácuo. Lave-os com pequenas porções de álcool etílico e, em seguida, com éter. Seque ao ar o produto formado: $\text{trans-[CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl} \cdot \text{HCl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Nota: as equações que descrevem a síntese do isômero trans são:

$2 [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2 + 4 \text{ en}$	$\rightarrow$	$2 [\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 + 8 \text{ H}_2\text{O}$
$2 [\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl}$	$\rightarrow$	$2 [\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3 + 2 \text{ H}_2\text{O}$
$2 [\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3 + 2 \text{ HCl}$	$\rightarrow$	$2 \text{ trans-}[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl} \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$2 \text{ CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 4 \text{ en} + \text{H}_2\text{O}_2 + 4 \text{ HCl}$	$\rightarrow$	$2 \text{ trans-}[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl} \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 10 \text{ H}_2\text{O}$

Obs1. Com um aquecimento prolongado em torno de 100 °C é possível a obtenção do composto de coordenação sem as moléculas de HCl e H₂O na rede cristalina.

Obs2. Na realidade, em vez de HCl na rede cristalina, há íons cloreto, H₃O⁺ e água.

Parte 2 – Síntese do isômero cis.

1. Meça aproximadamente 0,3 g de trans-[CoCl₂(en)₂].Cl.HCl.2H₂O.
2. Transfira para um tubo de ensaio e umedeça com a menor quantidade possível de água.
3. Mergulhe o tubo de ensaio em glicerina (ou óleo mineral) aquecida a 110-120 °C, contida em um bquer de 100 mL (a temperatura não deve exceder 120 °C).
4. Observe a mudança de cor.
5. Caso o sólido obtido após a evaporação da água ainda seja verde, repita o procedimento.
6. Recolha o sólido violeta e armazene-o em frasco apropriado.

2.6.8. QUESTIONÁRIO

1. Escreva os nomes dos compostos obtidos nesta prática.
2. Desenhe as estruturas dos isômeros cis e trans de [CoCl₂(en)₂]⁺. Eles apresentam isomeria ótica? Explique.
3. Na obtenção de [CoCl₂(en)₂].Cl.HCl.2H₂O, qual reagente está em excesso: en ou HCl? Demonstre com cálculos. Explique porque se usa esse reagente em excesso.
4. Os cristais verdes precipitam, separando-se da solução violeta (que também contém a forma cis). A que você atribui esta diferença de solubilidade dos dois isômeros?
5. Desenhe as estruturas e forneça os nomes dos isômeros geométricos para [Ni(NH₃)₃(H₂O)₃]²⁺, [Ir(NH₃)₂(en)₂]²⁺ e [Co(NO₂)₄(NH₃)₂].
6. Identifique, nos exemplos anteriores, as espécies químicas que apresentam isomeria ótica.

2.7. Prática 07:

SÍNTESE DE DOIS ISÔMEROS CONFORMACIONAIS DO ÂNION TETRACLOROCUPRATO(II)

2.7.1. Introdução

Quando os mesmos ligantes se arranjam em torno de um átomo central, constituindo poliedros diferentes, observa-se um tipo de estereoisomeria classificado de isomeria conformacional. Um exemplo é $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$, que pode apresentar as geometrias bipirâmide trigonal e pirâmide tetragonal.

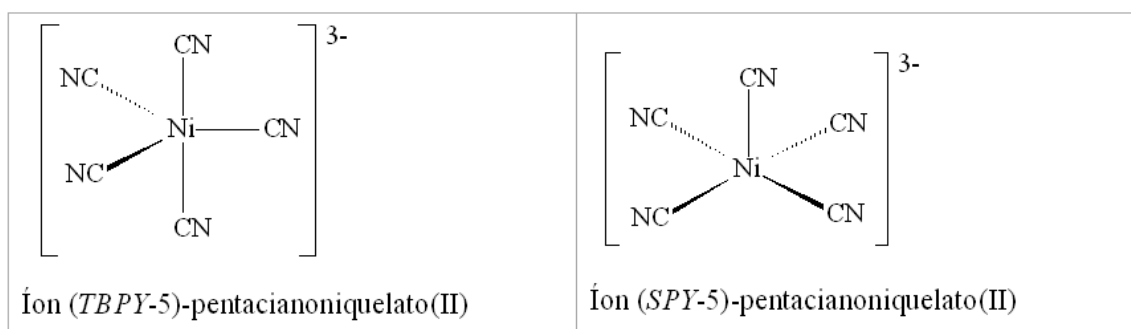


Figura 1 – Os dois isômeros conformacionais de $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$

Outro exemplo desse tipo de isomeria ocorre com $[\text{NiBr}_2(\text{PEtPh}_2)_2]$ (figura 2), que pode ser isolado como o isômero tetraédrico ou quadrático.

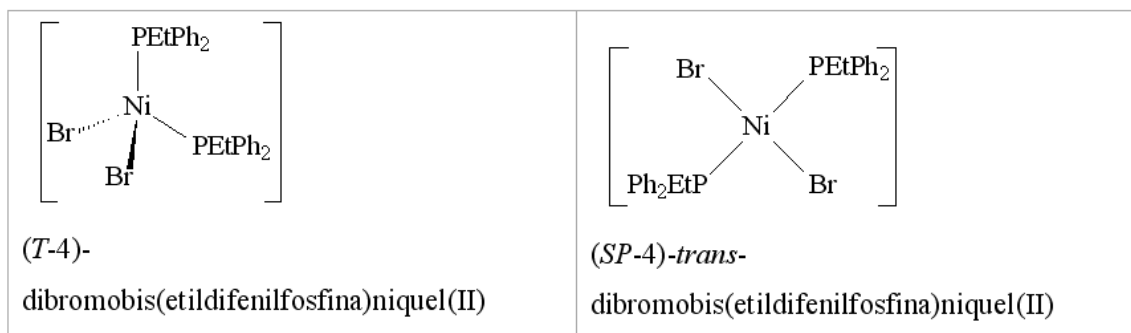


Figura 2 – Dois dos possíveis isômeros conformacionais de $[\text{NiBr}_2(\text{PEtPh}_2)_2]$

A TLV foi a primeira teoria sobre ligações covalentes a utilizar mecânica quântica e teve muito sucesso ao explicar, simultaneamente, a geometria e as propriedades magnéticas de complexos. Segundo essa teoria, uma ligação covalente ocorre devido à atração entre núcleos atômicos por pares de elétrons emparelhados, ocupando regiões do espaço definidas pela superposição de seus orbitais atômicos. Neste trabalho chamaremos de orbitais os diagramas derivados das equações correspondentes aos orbitais. Para ocorrer uma superposição eficiente, os orbitais atômicos envolvidos devem ter simetrias adequadas. Por exemplo: a superposição de dois orbitais p_x é eficiente, ao contrário da superposição de um orbital p_x e um orbital p_z . Veja o caso de HF. A TLV admite que a ligação covalente entre os dois átomos ocorra com a superposição de um dos orbitais 2p do flúor ao orbital 1s do hidrogênio (figura 3).

F							H
↑↓		↑↓		↑↓	↑↓	↑	↓
1s		2s		2p _x	2p _y	2p _z	1s

a

HF					
↑↓		↑↓		↑↓	↑↓
1s		2s		2p _x	2p _y
					2p _z +1s

b

Figura 3 – Representação da molécula HF segundo a TLV: (a) aproximação dos átomos de flúor e hidrogênio, (b) superposição dos orbitais $2p_z$ e $1s$ e formação da molécula.

Na figura 3b a escolha do orbital $2p_z$ foi arbitrária e a quadrícula mais escura representa dois orbitais superpostos: $2p_z + 1s$. Utilizaremos essa representação ao longo deste texto.

Um dos primeiros problemas enfrentados pela TLV, foi explicar a existência de moléculas como o metano (CH_4). Veja o diagrama de quadrículas na figura 4.

C					
↑↓		↑↓		↑	↑
1s		2s		2p _x	2p _y
					2p _z

Figura 4 – Diagrama de quadrículas para o átomo de carbono.

Se deve haver uma superposição de orbitais com emparelhamento de elétrons, seria possível apenas a formação de CH_2 (figura 5).

C						H		H
↑↓		↑↓		↑	↑	↓		↓
1s		2s		2p _x	2p _y	2p _z	1s	1s

a

CH_2					
↑↓		↑↓		↑↓	↑↓
1s		2s		2p _x +1s	2p _y +1s
					2p _z

b

Figura 5 – Possível representação da espécie CH_2 segundo a TLV: (a) aproximação dos átomos de carbono e hidrogênio, (b) superposição dos orbitais $2p_x$ e $1s$, $2p_y$ e $1s$, e formação da molécula.

Embora espécies contendo átomos de carbono divalente existam, como é o caso dos carbenos, o metano é uma espécie muito mais estável. Para explicar sua estequiometria e geometria, a TLV recorre ao conceito de hibridização e propõe uma combinação linear das funções de onda dos quatro orbitais de valência, de modo a obterem-se quatro novos orbitais atômicos de mesma energia e orientados segundo ângulos de $109^{\circ}28'$ entre si, concomitantemente com uma redistribuição de elétrons. Assim, no caso do átomo de carbono, a configuração eletrônica seria aquela mostrada na figura 6.

C					
$\uparrow\downarrow$		$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$
1s		sp^3	sp^3	sp^3	sp^3

Figura 6 – Orbitais híbridos sp^3 representados por diagramas de quadriculas.

Nessa nova situação, pode haver superposição de quatro orbitais 1s de átomos de hidrogênio a cada um dos orbitais atômicos sp^3 do átomo de carbono.

CH ₄					
$\uparrow\downarrow$		$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
1s		sp^3 +s	sp^3 +s	sp^3 +s	sp^3 +s

Figura 7 – Diagrama de quadriculas representando o metano

Tabela 1 – Algumas possíveis hibridizações em complexos

Número de coordenação	Geometria	Hibridização dos orbitais do átomo central	Exemplos
2	linear	sp	[Ag(CN) ₂] ⁻
3	trigonal plana	sp^2	BF ₃
4	tetraédrica	sp^3	[ZnCl ₄] ²⁻
4	quadrática	dsp^2	[Pt(NH) ₄] ²⁺
5	bipirâmide trigonal	dsp^3	[TaF ₅]
5	pirâmide tetragonal	dsp^3	[IF ₅]
6	octaédrica	d^2sp^3	[Co(NH ₃) ₆] ³⁺

Veja nas figuras 8 e 9, exemplos de aplicação da TLV para os complexos octaédricos [Fe(CN)₆]⁴⁻ (diamagnético) e [Fe(H₂O)₆]²⁺ (paramagnético).

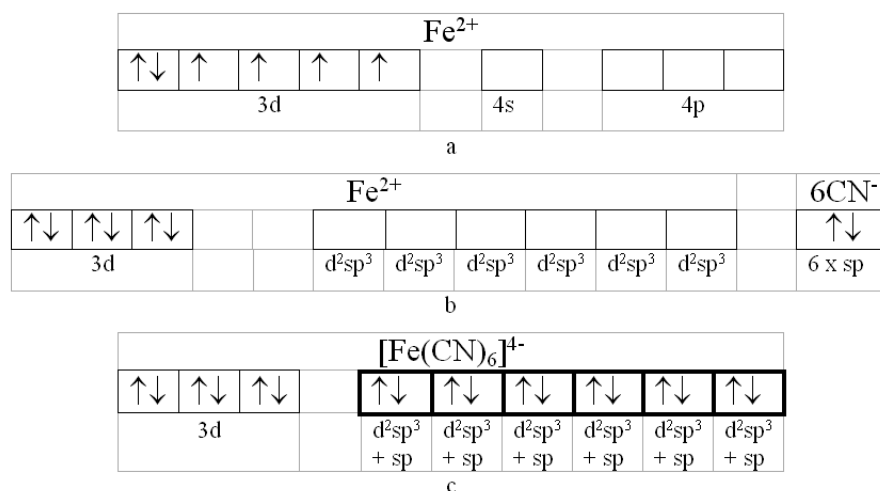


Figura 8 – Representação de [Fe(CN)₆]⁴⁻ segundo a TLV: (a) hibridização dos orbitais atômicos de Fe²⁺, (b) aproximação de seis íons CN⁻ e (c) doação dos elétrons de CN⁻ com superposição de os orbitais sp e d²sp³.

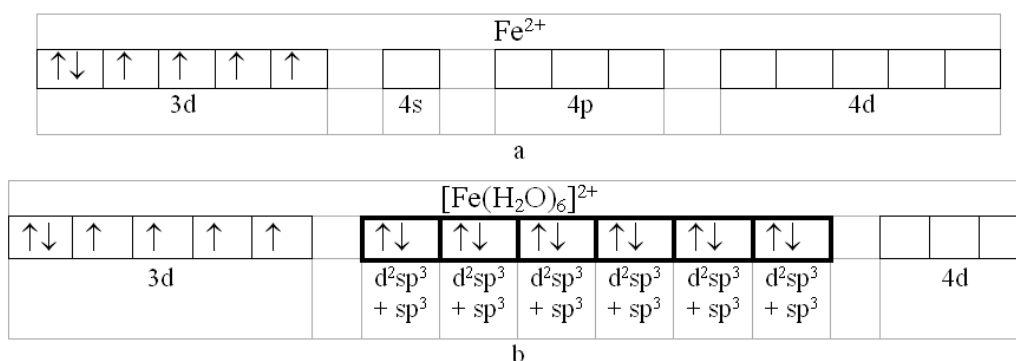


Figura 9 – Representação de [Fe(H₂O)₆]²⁺ segundo a TLV: (a) distribuição eletrônica de Fe²⁺, (b) hibridização d²sp³ usando orbitais 4d e doação de pares de elétrons de H₂O com superposição de os orbitais sp³ e d²sp³.

Nesta prática será obtido um composto verde (SP-4)-tetraclorocuprato(II) de anilínio e promovida a sua transformação reversível em (T-4)-tetraclorocuprato(II) de anilínio (substância amarela). Estudaremos as possíveis conformações do ânion complexo [CuCl₄]²⁻ do ponto de vista da Teoria das Ligações de Valência (TLV).

2.7.2. OBJETIVOS

Preparar (SP-4)-tetraclorocuprato(II) de anilínio, (T-4)-tetraclorocuprato(II) de anilínio e estudar a interconversão das duas espécies com a variação da temperatura.

2.7.3. MATERIAIS DE USO GERAL

- Bacia plástica (ou béquer grande) para banho de gelo.
- Balança semianalítica.
- Bomba de vácuo ou trompa de vácuo.
- Carvão ativo.
- Espátula (3).
- Frascos para guardar os produtos de síntese.
- Glicerina ou óleo mineral.

2.7.4. MATERIAIS POR GRUPO

- Béquero de 50 mL (2).
- Bastão de vidro.
- Chapa de aquecimento com agitação.
- Espátula.
- Funil analítico.
- Funil de Büchner de 50 mL para filtração a pressão reduzida.
- Kitasato de 125 mL e conexões adequadas para filtração a pressão reduzida.
- Papel de filtro.
- Proveta de 10 mL.
- Suporte para filtração simples.
- Termômetro que meça acima de 100 °C.
- Tubo de ensaio (2).
- Vidro de relógio.

2.7.5. REAGENTES

- Cloreto de anilínio (cloridrato de anilina).
- Cloreto de cobre(II) diidratado.

2.7.6. SOLVENTES

- Etanol absoluto.
- Éter etílico.

2.7.7. PROCEDIMENTO

Advertência 1: **nesta prática você trabalhará com cloreto de anilínio**, uma substância muito tóxica. **Proteja-se ao manipulá-la.**

Advertência 2: é imprescindível que todos os experimentos sejam cuidadosamente observados e que todas as observações sejam anotadas.

Parte 1 – Síntese de (SP-4)-tetraclorocuprato(II) de anilínio

1. Meça 0,5 g de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e transfira para um béquer de 50 mL.
2. Dissolva o complexo em 10 mL de etanol com o auxílio de um bastão de vidro.
3. Meça 1 g de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$ e transfira para um béquer de 50 mL.
4. Adicione 10 mL de etanol e misture bem com o auxílio de um bastão de vidro. Se for obtida uma solução incolor continue a partir do item 7 deste procedimento.
5. Adicione uma pitada de carvão ativo ao béquer contendo $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$.
6. Misture bem com um bastão de vidro e faça uma filtração simples.
7. Misture as duas soluções e, na capela, adicione 10 mL de éter etílico.
8. Agite por alguns minutos com o auxílio de um bastão de vidro.
9. Filtre sob pressão reduzida e lave com três porções de 5 mL de éter etílico.

10. Armazene o sólido obtido em frasco apropriado.

Parte 2 – Síntese de (T-4)-tetraclorocuprato(II) de anilínio.

1. Adicione uma pitada do sólido, pulverizado e seco, obtido na parte 1 a um tubo de ensaio seco. Faça o mesmo em outro tubo que será utilizado como controle.

2. Mergulhe o tubo de ensaio em um banho de óleo mineral ou glicerina a uma temperatura de 105 °C.

3. Assim que notar uma mudança de cor retire o tubo de ensaio do banho e compare-o com o controle.

4. Esfrie o tubo de ensaio em água corrente.

5. Compare os sólidos contidos nos dois tubos de ensaio

6. Repita o procedimento quantas vezes desejar.

2.7.8. QUESTIONÁRIO

1. Qual dos dois compostos obtidos nessa prática é mais estável? Justifique utilizando dados do experimento.

2. Desenhe as estruturas dos isômeros obtidos.

3. Faça dois diagramas de quadrículas que expliquem a geometria dos complexos estudados. São compostos paramagnéticos ou diamagnéticos?

4. O ânion tetracianoniquelato(II) é diamagnético. O ânion tetracloroniquelato(II) é paramagnético. Explique essas propriedades utilizando a TLV.

5. Faça diagramas de quadrículas para os dois isômeros do ânion pentacianoniquelato(II) mostrados na figura 1 desta prática (ambos são diamagnéticos). Explique a diferença entre as duas geometrias de acordo com a hibridização dos orbitais do átomo de níquel.

2.8. Prática 08:

DETERMINAÇÃO DO VALOR DE Δ_o PARA COMPLEXOS DE TITÂNIO(III)

2.8.1. Introdução

A espectroscopia eletrônica é um método de análise muito utilizado. Através dele, informações sobre as ligações e a estrutura de compostos podem ser obtidas. O método consiste em passar luz branca e luz ultravioleta através da amostra a ser analisada (geralmente uma solução). As radiações com os comprimentos de onda correspondentes às energias das transições eletrônicas na amostra são absorvidas e um gráfico de absorbância versus comprimento de onda (ou número de onda) é obtido. Esse gráfico é chamado de espectro eletrônico.

As cores das substâncias estão relacionadas com a luz visível que absorvem. Essas absorções ocorrem, na maioria das vezes, em processos envolvendo transições eletrônicas, pois a energia desse tipo de transição é da mesma ordem de grandeza da energia das radiações situadas na região do visível e do ultravioleta do espectro eletromagnético.

Quando absorve uma radiação visível de um determinado comprimento de onda, a cor de uma substância será a cor complementar àquela da radiação absorvida. Por exemplo, se uma amostra absorve apenas luz visível violeta, ela será amarela. A figura 1 representa um disco de Newton, que relaciona cores complementares.

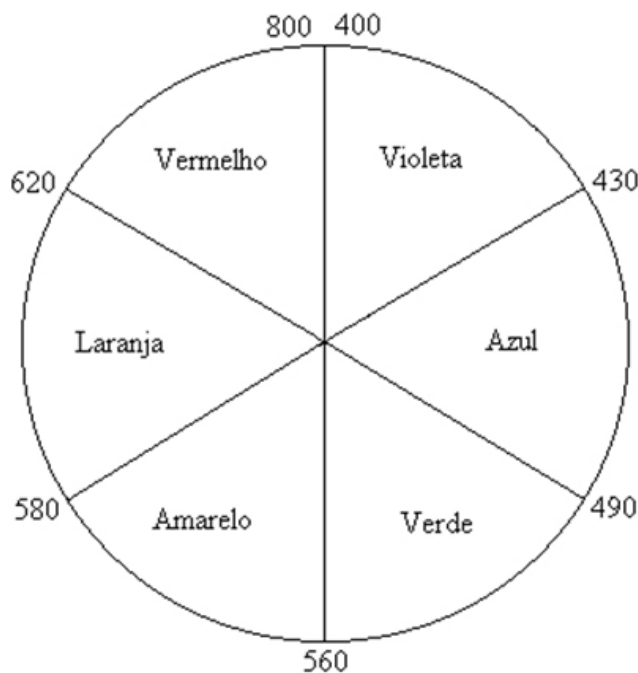


Figura 1 – Disco de Newton (comprimentos de onda em nm).

Na maioria das vezes uma substância absorve radiações de diversas frequências. Assim, a cor resultante será uma combinação de cores. A clorofila, por exemplo, apresenta dois máximos de absorção: um em 454 nm (azul) e outro em 676 nm (vermelho). A combinação das cores complementares resulta na cor verde, que é característica desta substância.

A cor de complexos de metais de transição está intimamente relacionada com as transições d-d, pois essas transições, em geral, ocorrem na região visível do espectro. Do ponto de vista da Teoria do Campo Cristalino (TCC), as transições d-d envolvem apenas orbitais d do metal. Do ponto de vista da Teoria dos Orbitais Moleculares (TOM), envolvem orbitais moleculares com um forte caráter de orbitais atômicos d.

As duas teorias concordam com o fato de que a aproximação de ligantes envolvendo o íon metálico provoca uma quebra de degenerescência dos orbitais d do metal. A figura 2 representa esse processo segundo a TCC.

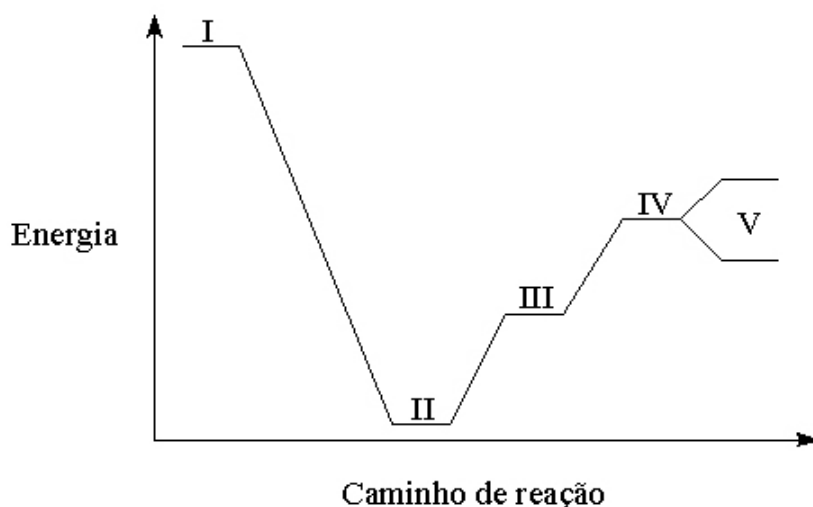


Figura 2 - Variação de energia envolvida na formação de um complexo segundo a teoria do campo cristalino: I (íon livre), II (formação das ligações entre o íon e os ligantes), III (desestabilização dos orbitais atômicos, exceto orbitais d), IV (desestabilização dos orbitais d), V (divisão do campo cristalino ou quebra de degenerescência dos orbitais d).

A figura 3 mostra a parte direita da figura 2 de maneira mais detalhada e para o caso de complexos com geometria octaédrica.

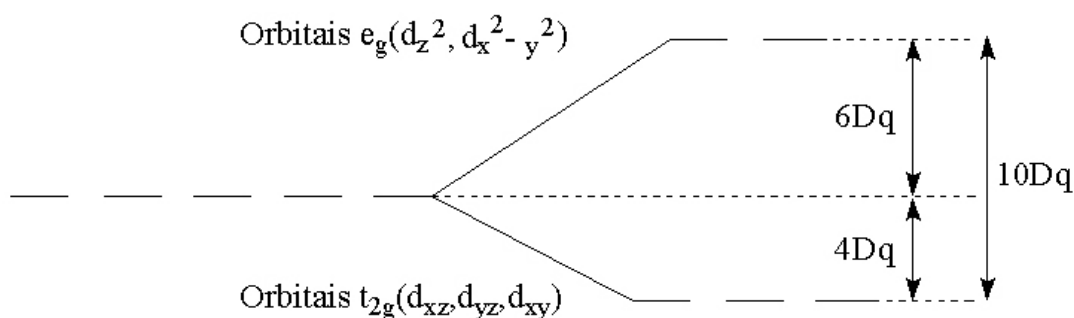


Figura 3 – Esquema da divisão do campo cristalino para complexos octaédricos.

Note que os orbitais são nomeados de maneira especial e que a diferença de energia entre os níveis é dada em função de um parâmetro denominado Dq . A origem desses símbolos não é importante para os objetivos dessa prática. Mas o valor de $10Dq$ sim. Esta é uma quantidade extremamente importante e está muito relacionada à estabilidade, à geometria e às propriedades espectroscópicas e magnéticas dos complexos.

Na literatura moderna o símbolo (Δ) tem sido utilizado em vez de $10Dq$. No caso de complexos octaédricos $10Dq$ pode ser substituído por Δ_o , onde a letra (o) se refere à geometria. Neste texto utilizaremos as duas representações.

No caso de complexos octaédricos em que o metal possua apenas um elétron d (complexos de Ti^{3+} , por exemplo), espera-se apenas uma transição eletrônica envolvendo esses orbitais, representada na figura 4. Essa transição tem a energia equivalente a Δ_o .

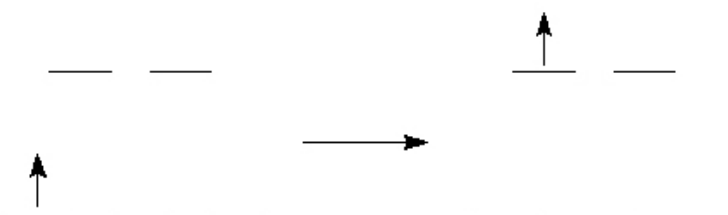


Figura 4 – Esquema de uma transição d-d para complexo octaédrico de um metal com configuração d1.

Portanto, o valor de Δ_o pode ser obtido do espectro eletrônico a partir do comprimento de onda correspondente ao máximo de absorção da banda observada. O valor do comprimento de onda é convertido em cm^{-1} ou em unidades de energia (kJ mol^{-1} , por exemplo). No caso de espectros de Ti(III) , frequentemente observa-se uma única banda assimétrica. A explicação dessa assimetria não é objetivo desta prática, mas ela é muitas vezes observada quando os seis ligantes não estão (em média) à mesma distância do centro metálico.

2.8.2. OBJETIVOS

Sintetizar Iodeto de hexauréiatitânio(III). Comparar os espectros eletrônicos do composto sintetizado e de cloreto de hexa-aquotitânio(III). Obter os valores de Δ_o .

2.8.3. MATERIAIS DE USO GERAL

- Bacia plástica (ou béquer grande) para banho de gelo.
- Balança semi-analítica.
- Bomba de vácuo ou trompa de vácuo.
- Cubetas de quartzo para obtenção de espectros eletrônicos.
- Espectrofotômetro UV-Visível.
- Espátula (2).
- Frascos para guardar os produtos de síntese (2).

2.8.4. MATERIAIS POR GRUPO

- Balão volumétrico de 10 mL (2).
- Balão volumétrico de 50 mL.
- Bastão de vidro.
- Béquer de 25 mL (2).
- Béquer de 50 mL.
- Chapa de aquecimento com agitação.
- Erlenmeyer de 10 mL.
- Funil de Büchner de 50 mL para filtração a pressão reduzida (2).
- Kitasato de 125 mL e conexões adequadas para filtração a pressão reduzida.
- Pipetador ou pêra.
- Pipeta graduada de 5 mL (2).
- Vidro de relógio.

2.8.5. REAGENTES

- Solução aquosa de TiCl_3 a 15 % m/m.
- Ureia.
- Iodeto de potássio ou iodeto de sódio.

2.8.6. SOLVENTES

- Água destilada.

2.8.7. PROCEDIMENTO

Advertência 1: nesta prática você trabalhará com uma solução concentrada de cloreto de titânio(III). **Esta solução é muito corrosiva. Proteja as mãos e os olhos ao manipulá-las.**

Advertência 2: é imprescindível que todos os experimentos sejam cuidadosamente observados e que todas as observações sejam anotadas.

Parte 1 – Síntese de iodeto de hexauréiatitânio(III)

1. Pipete 2,2 mL de solução de cloreto de titânio(III) para um erlenmeyer de 10 mL (utilize um pipetador ou pêra).
2. Meça 2,5 g de NH_2CONH_2 e adicione ao erlenmeyer. Agite até que todo o sólido se dissolva. Caso não haja dissolução, adicione pequena quantidade de água destilada.
3. Meça 5 g de KI (ou 5,5 g de NaI) em um béquer de 25 mL.
4. Adicione 3 mL de água destilada ao béquer e aqueça na chapa de aquecimento até a dissolução do sal (não é necessário ferver a mistura).
5. Depois de dissolvido o KI (ou NaI), adicione a solução ao erlenmeyer contendo a mistura de TiCl_3 e NH_2CONH_2 .
6. Deixe o erlenmeyer em banho de gelo até a obtenção de cristais.
7. Filtre a mistura sob pressão reduzida (não é necessário lavar o precipitado). Seque o sólido obtido ao ar.

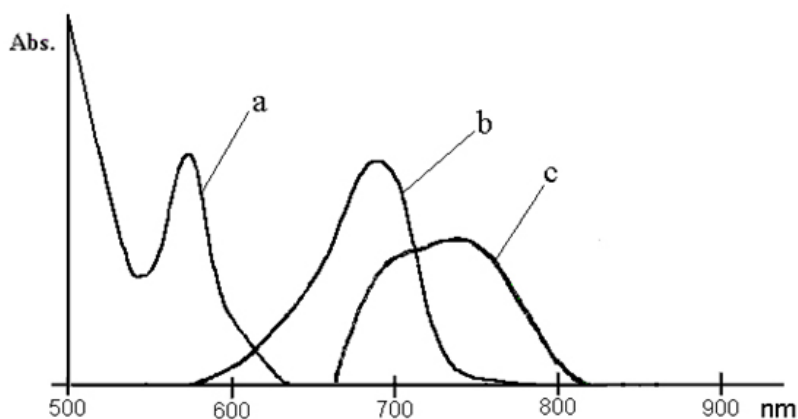
Parte 2 – Preparação de soluções e obtenção dos espectros eletrônicos

1. Prepare 50 mL de uma solução de TiCl_3 (C é aprox. $0,12 \text{ mol L}^{-1}$).
2. Dissolva 2,5 g de NH_2CONH_2 em 20 mL de água destilada em um béquer de 50 mL.
3. Dissolva 1,0 g de $[\text{Ti}(\text{ur})_6]\text{I}_3$ em um pouco da solução preparada no item 2. Transfira para um balão volumétrico de 10 mL e complete o volume com a mesma solução.
4. Obtenha os espectros de $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ e $[\text{Ti}(\text{ur})_6]\text{I}_3$. No segundo caso, utilize a solução de uréia como branco.

2.8.8. QUESTIONÁRIO

1. Calcule os valores de Δ_o para os dois compostos a partir de seus espectros. De acordo com esses valores responda qual dos ligantes é mais forte: água ou ureia? Justifique.

2. Observe os espectros eletrônicos para três complexos de geometria octaédrica cujos íons centrais apresentem configuração nd^1 :

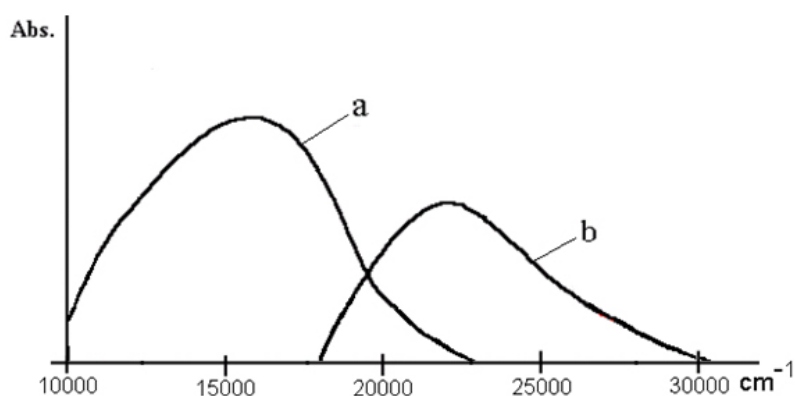


a) Estime o valor de Δ_o para cada complexo.

b) Qual deles teria, provavelmente, uma geometria octaédrica menos perfeita? Explique.

c) Supondo que são complexos do tipo $[ML_6]^{3+}$ e que M represente elementos de um mesmo grupo da tabela periódica, relacione os espectros a complexos de elementos do 3º, 4º e 5º períodos. Explique.

3. Observe os espectros eletrônicos para dois complexos (um octaédrico e outro tetraédrico) cujos íons centrais apresentem uma configuração nd^1 :



Qual dos dois espectros deve ser o do complexo tetraédrico? Explique.

2.9. Prática 09:

OBTENÇÃO DE CLORETO DE HEXAURÉIACROMO(III)

2.9.1. Introdução

Vimos na prática anterior, a obtenção do valor de Δ_o para um complexo octaédrico (no qual a configuração eletrônica do íon central é d^1), é um procedimento simples, pois espera-se apenas uma banda no espectro eletrônico e a energia correspondente ao máximo da banda corresponde a Δ_o . Contudo, quando o íon central possui mais de um elétron em orbitais d, a energia da transição eletrônica d-d não depende apenas da diferença de energia desses, mas também das energias de repulsão entre os elétrons presentes. O número de transições possíveis também pode aumentar, o que dificulta a interpretação dos espectros. Observe os exemplos mostrados na tabela 1.

Tabela 1 – Alguns dados de espectros eletrônicos de complexos octaédricos

Composto	Conf. metal	Banda 1/cm ⁻¹	Banda 2/cm ⁻¹	Banda 3/cm ⁻¹	Δ_o /cm ⁻¹
[VCl ₃ (thf) ₃]*	d ²	13300	19900	-----	14000
K ₃ [VF ₆]	d ²	14800	23250	-----	16100
[Cr(NH ₃) ₆]Br ₃	d ³	21550	28500	-----	21550
K ₃ [Cr(CN) ₆]	d ³	26700	32200	-----	26700
[Co(NH ₃) ₆]Cl ₃	d ⁶ spin baixo	21000	29500	-----	22900
[Co(en) ₃]Cl ₃	d ⁶ spin baixo	21400	29500	-----	23200
[Ni(dmsO) ₆]Cl ₂	d ⁸	7730	12970	24040	7730
[Ni(bipy) ₃]Cl ₂	d ⁸	12650	19200	-----	12650

* thf = tetraidrofurano.

Na tabela 1 estão indicados, em cm⁻¹, os máximos das bandas relacionadas à transições d-d permitidas por spin (aquelas em que não há modificação do spin total).

De todos os dados importantes que podem ser obtidos da tabela 1, aqueles que mais interessam aos objetivos desta prática são os que se referem ao valor de Δ_o . Note que nos complexos de cromo(III) (d³) e níquel(II) (d⁸), esse valor coincide exatamente com o valor em cm⁻¹ da banda de menor energia. Mas isto não se verifica nos demais exemplos, indicando que, em alguns casos, não é possível obter o valor de Δ_o a partir da posição de uma banda apenas.

Nesses casos existem cálculos envolvendo as posições das demais bandas que levam à obtenção daquele importante parâmetro.

Nesta prática estudaremos um complexo de cromo(III). Escolhemos um exemplo de metal com configuração d³, justamente porque Δ_o poderá ser obtido diretamente da banda de menor energia devido a transições d-d permitidas por spin.

Antes de prosseguirmos, mencionaremos ainda um outro parâmetro importante extraído dos espectros eletrônicos, que é a absorvidade molar (ϵ_o). A absorvidade molar nos informa sobre quanto uma amostra absorve em um dado comprimento de onda e pode ser calculada pela equação: $\epsilon_o = A/(b.C)$ onde A = absorvância, b = comprimento do caminho ótico (cm) e C = concentração da amostra em quantidade de matéria. O valor de ϵ_o nos permite inferir que tipo de transição está relacionada a uma determinada banda do espectro. Por exemplo: as transições d-d em complexos de geometria octaédrica apresentam ϵ_o entre 10 e 10² L cm⁻¹ mol⁻¹. As transições π - π^* em compostos orgânicos contendo duplas ligações conjugadas apresentam $\epsilon_o > 10^4$ L cm⁻¹ mol⁻¹.

2.9.2. OBJETIVOS

Sintetizar cloreto de hexauréiacromo(III). Obter o valor de Δ_o para este complexo.

2.9.3 MATERIAIS DE USO GERAL

- Balança semianalítica.
- Béquer de 50 mL.
- Béquer de 400 mL.
- Bomba de vácuo ou trompa de vácuo.
- Cubetas de quartzo para obtenção de espectros eletrônicos.
- Espectrofotômetro UV-Visível.
- Espátula (2).
- Frasco para guardar o produto de síntese.

2.9.4. MATERIAIS POR GRUPO

- Balão volumétrico de 50 mL.
- Bastão de vidro.
- Béquer de 50 mL.
- Béquer de 250 mL.
- Cápsula de porcelana de fundo redondo e 10 cm de diâmetro.
- Chapa de aquecimento com agitação.
- Conta-gotas ou pipeta de Pasteur.
- Espátula.
- Funil de Büchner de 50 mL para filtração a pressão reduzida (2).
- Kitasato de 125 mL e conexões adequadas para filtração a pressão reduzida.
- Proveta de 50 mL.
- Vidro de relógio.

2.9.5. REAGENTES

- Ácido clorídrico concentrado.
- Cloreto de cromo(III) hexaidratado.
- Ureia (ur).

2.9.6. SOLVENTES

- Água destilada.

2.9.7. PROCEDIMENTO

Atenção: é imprescindível que todos os experimentos sejam cuidadosamente observados e que todas as observações sejam anotadas.

Parte 1 – Síntese de cloreto de hexauréiacromo(III)

1. Adicione cerca de 150 mL de água em um béquer de 250 mL e deixe aquecendo até a fervura em uma chapa de aquecimento (preparação de um banho Maria, não precisa ser água destilada).
2. Adicione cerca de 200 mL de água destilada a um béquer de 400 mL e deixe aquecendo. Isto é o suficiente para oito grupos e será usada para a recristalização do composto.
3. Meça 1,35 g de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e transfira para o um béquer de 50 mL.
4. Adicione 5 mL de água destilada ao béquer.
5. Meça 1,80 g de NH_2CONH_2 e adicione ao béquer. Agite com um bastão de vidro até obter uma solução.
6. Adicione cerca de 3 gotas de solução concentrada de HCl.
7. Transfira a mistura para uma cápsula de porcelana e deixe em banho Maria até a obtenção de uma pasta.
8. Transfira a pasta para um béquer de 500 mL com o auxílio de uma espátula.
9. Dissolva a pasta com a menor quantidade de água quente (fervendo) e deixe esfriar até a temperatura ambiente.
10. Filtre a o sólido obtido à pressão reduzida e seque ao ar.
11. Prepare, em um balão volumétrico 50 mL de uma solução de $[\text{Cr}(\text{ur})_6]\text{Cl}_3$ ($m \approx 0,2$ g).
12. Obtenha o espectro eletrônico na faixa de 300 a 800 nm.

QUESTIONÁRIO

1. Na maioria dos complexos contendo ureia, este ligante se coordena pelo átomo de oxigênio. Explique esse fato utilizando pelo menos três estruturas de ressonância da ureia.
2. Sabendo que $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ é, principalmente, cloreto de trans-tetra-aquodiclorocromo(III), escreva a equação que descreve a reação feita nesta prática, mostrando as estruturas dos complexos envolvidos.
3. Faça uma tabela com os valores de ν , ϵ_o , e Δ_o para o complexo obtido.
4. Utilizando dados dos complexos obtidos na prática anterior responda se o complexo $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ apresentará maior ou menor Δ_o que $[\text{Cr}(\text{ur})_6]^{3+}$? Justifique.
5. Forneça três exemplos de complexos de metais diferentes cujos valores de Δ_o possam ser obtidos diretamente de uma banda de seus espectros eletrônicos.
6. Forneça três exemplos de complexos de metais cujos valores de Δ_o não possam ser obtidos diretamente de apenas uma banda de seus espectros eletrônicos.

2.10. Prática 10:

OBTENÇÃO DE TRIOXALATOCROMATO(III) DE POTÁSSIO E CIS-DIAQUODIOXALATOCROMATO(III) DE POTÁSSIO

2.10.1. Introdução

Como vimos anteriormente, a água e a ureia produzem diferentes valores de Δ_o para um complexo octaédrico com um dado íon metálico. Segundo a TCC, se um ligante provoca maior desdobramento do campo cristalino que outro, aquele é dito mais forte. Assim, já podemos concluir que a água é um ligante mais forte que a ureia. A organização dos diversos ligantes em ordem de força é denominada série espectroquímica. Por enquanto a série espectroquímica obtida neste curso contém apenas dois ligantes: água e ureia. Nesta prática faremos dois complexos utilizando o ânion oxalato com a finalidade de ampliar nossa série.

2.10.2. OBJETIVOS

Sintetizar cis-diaquadioxalatocromato(III) de potássio tri-hidratado e trioxalatocromato(III) de potássio tri-hidratado. Comparar os espectros eletrônicos dos compostos sintetizados com o de cloreto de hexauréiacromo(III).

2.10.3. MATERIAIS DE USO GERAL

- Bacia plástica (ou béquer grande) para banho de gelo.
- Balança semianalítica.
- Bomba de vácuo ou trompa de vácuo.
- Cubetas de quartzo para obtenção de espectros eletrônicos.
- Espectrofotômetro UV-Visível.
- Espátula (3).
- Frasco para guardar o produto de síntese (2).

2.10.4. MATERIAIS POR GRUPO

- Balão volumétrico de 50 mL (2).
- Bastão de vidro.
- Béquer de 50 mL (2).
- Chapa de aquecimento com agitação.
- Conta-gotas ou pipeta de Pasteur.
- Funil de Büchner de 50 mL para filtração a pressão reduzida.
- Kitasato de 125 mL e conexões adequadas para filtração a pressão reduzida.
- Proveta de 10 mL.
- Vidro de relógio (2).

2.10.5. REAGENTES

- Dicromato de potássio.
- Ácido oxálico diidratado.
- Oxalato de potássio monoidratado.

2.10.6. SOLVENTES

- Água destilada.
- Álcool etílico.

2.10.7. PROCEDIMENTO

Advertência 1: **as reações desta prática são muito exotérmicas, podendo ocasionar projeções de materiais. Proteja as mãos e os olhos ao executá-las.**

Advertência 2: é imprescindível que todos os experimentos sejam cuidadosamente observados e que todas as observações sejam anotadas.

Parte 1 – Síntese de cis-diaquodioxalatocromato(III) de potássio di-hidratado

1. Meça 1 g de $K_2Cr_2O_7$ e transfira para um béquer de 50 mL.
2. Meça 3 g de $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ e transfira para o mesmo béquer.
3. Misture bem os dois sólidos com um bastão de vidro de modo a obter um pó homogêneo.
4. Adicione uma gota de água destilada no meio da mistura e cubra o béquer com uma placa de Petri ou com um vidro de relógio. Aguarde alguns minutos.
5. Depois de terminada a reação, adicione 10 mL de etanol e agite com um bastão de vidro até obter um pó.
6. Se for obtido um óleo, decante-o, retire o líquido sobrenadante e repita o procedimento
7. Filtre a mistura sob pressão reduzida, lave com etanol e seque o sólido obtido ao ar.

Parte 2 – Síntese de trioxalatocromato de potássio tri-hidratado

1. Meça 2,5 g de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e transfira para um béquer de 50 mL.
2. Adicione 5 mL de água e misture com um bastão de vidro.
3. Adicione lentamente 0,9 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e agite a mistura com um bastão de vidro.
4. Assim que terminar a evolução de gases adicione 1,1 g de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
5. Aqueça a mistura mantendo-a em ebulição por 1 a 5 minutos (é muito importante não evaporar todo o solvente).
6. Esfrie a mistura até a temperatura ambiente e adicione 5 mL de etanol.
7. Esfrie em banho de gelo com constante agitação e filtre o sólido obtido sob pressão reduzida. Lave três vezes com 5 mL de uma mistura etanol/água 1:1 e finalmente com 10 mL de etanol. Seque ao ar.

Parte 3 – Preparação de soluções e obtenção dos espectros eletrônicos

1. Prepare 50 mL de uma solução de $\text{K}\{\text{cis}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($m \approx 0,2$ g).
2. Prepare 50 mL de uma solução de $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($m \approx 0,2$ g).
3. Obtenha os espectros eletrônicos dos dois compostos.

2.10.8. QUESTIONÁRIO

1. Desenhe a estrutura de cis-diaquadioxalatocromato(III).
2. Na segunda síntese a reação se processa em duas etapas. Balanceie a equação que descreve a primeira etapa: $\text{H}^+ + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Cr}_3^+ + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{K}^+$.
3. A segunda etapa da segunda síntese é a reação de íons cromo(III) com oxalato de potássio. Escreva a equação que descreve esta reação mostrando a estrutura do complexo formado.
4. Faça uma tabela com os valores de ν , ϵ_o , e Δ_o para as bandas observadas nos espectros.
5. De acordo com os valores de Δ_o qual dos ligantes é mais forte: água ou oxalato? Explique.
6. Utilize os dados desta e de práticas anteriores para construir uma série espectroquímica com os ligantes: ureia, água e oxalato.

2.11. Prática 11:

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO VALOR DE Δ_o PARA COMPLEXOS DE NÍQUEL(II)

2.11.1. Introdução

No espectro eletrônico de complexos octaédricos de níquel(II) são esperadas três bandas devido à transições d-d permitidas por spin sendo que, nesses casos, a banda de menor energia fornece diretamente o valor de Δ_o .

De acordo com a TCC, o valor de Δ depende de quatro fatores principais:

- a) número de oxidação do metal,
- b) tipo de ligante coordenado ao centro metálico,
- c) número de ligantes,
- d) período da Tabela Periódica em que se encontra o elemento metálico.

Nesta prática compararemos os valores de Δ_o para diversos complexos de níquel com ligantes diferentes. Em alguns casos os compostos obtidos não serão isolados e obteremos o espectro de uma mistura na qual deve predominar a espécie a ser estudada. Como nem sempre estudaremos complexos perfeitamente octaédricos, os valores de Δ_o serão aproximados.

Antes de prosseguirmos é importante observar que, apesar de o valor de Δ_o poder ser usado para avaliar a estabilidade de um complexo, outros fatores devem ser considerados. Por exemplo, se compararmos $[\text{NiCl}_4]^{2-}$, que é tetraédrico, com o $[\text{NiCl}_6]^{4-}$, que é octaédrico, concluiremos que o segundo possui maior Δ . Entretanto, devido ao maior impedimento estérico no segundo caso, o complexo tetraédrico é mais estável. Veja agora o caso dos complexos: $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ e $[\text{NiCl}_4]$, ambos tetraédricos. Apesar de, no segundo caso, estar previsto um maior valor de Δt devido ao maior número de oxidação do átomo central, este é o complexo menos estável por conta da enorme energia necessária para a obtenção de Ni^{4+} .

2.11.2. OBJETIVOS

Preparar o cloreto de hexaaminoníquel(II). Preparar soluções deste composto e dos cloretos de hexaaquoníquel(II), tetra-aquoetilenodiaminoníquel(II), diaquobis(etilenodiamino)-níquel(II) e tris(etilenodiamino)níquel(II). Obter os valores aproximados de Δ_o dos complexos através de espectroscopia eletrônica e compará-los.

2.11.3. MATERIAIS DE USO GERAL

- Balança semianalítica.
- Balões volumétricos de 50 mL (2).
- Béquer de 50 mL (2).
- Béquer de 100 mL.
- Bomba de vácuo ou trompa de vácuo.
- Cubetas de quartzo para obtenção de espectros eletrônicos.
- Espectrofotômetro UV-Visível.
- Espátula (2).
- Frasco para guardar o produto de síntese.
- Proveta de 10 mL.

2.11.4. MATERIAIS POR GRUPO

- Balão volumétrico de 50 mL (2).
- Bastão de vidro.
- Béquer de 50 mL (4).
- Erlenmeyer de 250 mL.
- Funil de Büchner de 50 mL para filtração a pressão reduzida.
- Kitasato de 125 mL e conexões adequadas para filtração a pressão reduzida.
- Proveta de 10 mL.
- Proveta de 100 mL.
- Vidro de relógio.

2.11.5. REAGENTES

- Amônia concentrada.
- Cloreto de amônio.
- Cloreto de níquel(II) hexaidratado.
- Etilenodiamina.

2.11.6. SOLVENTES

- Água destilada.
- Etanol absoluto.
- Éter etílico.

2.11.7. PROCEDIMENTO

Advertência 1: nesta prática você trabalhará com etilenodiamina e solução concentrada de amônia. **Esses líquidos são muito corrosivos. Proteja as mãos e os olhos ao manipulá-los.**

Advertência 2: é imprescindível que todos os experimentos sejam cuidadosamente observados e que todas as observações sejam anotadas.

Primeira parte: síntese de $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$

1. Em um erlenmeyer de 250 mL dissolva 2,4 g de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 5 mL de água.

2. Na capela, acrescente 60 mL de solução concentrada de NH_3 .

3. Adicione 5 g de NH_4Cl ao erlenmeyer e agite vigorosamente por alguns minutos.

4. Filtre o precipitado obtido em funil de vidro com placa de porcelana sinterizada sob pressão reduzida.

5. Lave o sólido obtido com 15 mL de álcool etílico, e em seguida com 15 mL de éter etílico e deixe secar ao ar.

6. Prepare uma solução do $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, dissolvendo 0,58 g desta substância em 10 mL de solução concentrada de NH_3 . Transfira esta solução para um balão volumétrico de 50 mL e complete o volume com água destilada. Esta solução será utilizada para obtenção de espectro eletrônico e será denominada solução cinco (5). Esta etapa deve ser feita por apenas um grupo.

7. Prepare uma solução concentrada de amônia colocando em um balão volumétrico de 50 mL, 1 mL de solução concentrada de NH_3 e completando o volume com água destilada. Esta solução será utilizada como “branco” da solução 1. Esta etapa deve ser feita por apenas um grupo.

Segunda parte: Obtenção de $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{en}]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{en}_2]^{2+}$ e $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$.

1. Prepare, em um balão volumétrico, 50 mL de solução aquosa contendo 3,57 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

2. Prepare, em um balão volumétrico, 50 mL de uma solução aquosa de etilenodiamina contendo 1 mL desta substância.

3. Adicione a quatro béqueres de 50 mL, 25, 20, 15 e 10 mL de água, respectivamente.

4. Rotule-os com os números 1, 2, 3 e 4, respectivamente.

5. Adicione a cada um dos béqueres 5 mL da solução de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

6. Adicione aos béqueres 2, 3 e 4, respectivamente, 5, 10 e 15 mL da solução de etilenodiamina.

7. Obtenha os espectros eletrônicos das soluções 1, 2, 3, 4 e 5.

Observação: Na interpretação dos espectros eletrônicos é muito importante observar a faixa de trabalho do espectrômetro utilizado. Por exemplo, no caso do espectro do complexo $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, a banda de menor energia ocorre em 8600 cm^{-1} e não é observável em espectrômetros mais comuns.

QUESTIONÁRIO

1. Calcule as concentrações das soluções 1 a 5.

2. Faça uma tabela com os valores de ν e de ϵ_0 para todas as bandas observadas nos espectros de 1 a 5. Inclua na tabela o valor Δ_0 para cada complexo.

3. Construa uma série espectroquímica com os ligantes: en, ox, aquo, ur e amino.

2.12. Prática 12:

PREPARAÇÃO DE TETRAOXOMANGANATO(VI) DE POTÁSSIO

2.12.1. Introdução

Outra classe importante de transições eletrônicas são as transições de transferência de carga. Elas podem ser classificadas como metal-ligante, quando os ligantes possuem orbitais vazios adequados para receberem elétrons de orbitais do metal; ou como ligante-metal, quando o metal possui orbitais vazios adequados para receberem elétrons do ligante.

Uma evidência de que as transições de transferência de carga são importantes é a intensa cor violeta do ânion tetraoxomanganato(VII) (permanganato). Note que o íon manganês(VII) não possui elétrons em orbitais d no estado fundamental. Portanto, sua cor não pode ser explicada pelas transições d-d. Ela se deve a transições de transferência de carga do ligante para o metal. A análise deste tipo de transição pode ser feita utilizando-se a teoria do campo cristalino ou a teoria de orbitais moleculares (TOM).

Segundo a TOM, ao se formar uma espécie contendo ligações covalentes, os elétrons passam a ocupar orbitais moleculares, obtidos de combinações lineares das funções de onda de orbitais de átomos diferentes. O número de orbitais moleculares é sempre igual ao número de orbitais atômicos envolvidos.

A combinação de orbitais pode ser feita entre todos os orbitais dos átomos envolvidos. Na prática costuma-se analisar apenas os orbitais formados pela combinação dos orbitais atômicos de valência (ou de níveis energéticos próximos aos dos orbitais atômicos de valência). A combinação entre os orbitais atômicos só é relevante quando eles possuem simetrias adequadas e energias aproximadas.

Para que a nova espécie seja estável é necessário que sejam formados orbitais moleculares com energias menores que as dos orbitais atômicos, de modo que os elétrons ocupem níveis de energia mais baixos. Veja os exemplos na figura 1. Note que não há vantagem energética na formação da molécula de hélio, o que explica a inexistência dessa espécie.

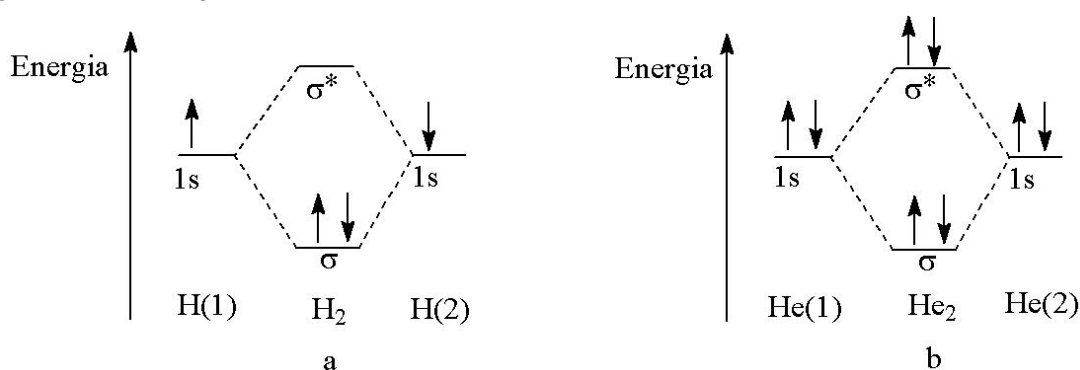


Figura 1 – Diagrama de orbitais moleculares para a molécula de hidrogênio (a) e para a molécula de hélio (b).

Existe uma aparente contradição entre a TCC e a TOM. Enquanto a TCC propõe um aumento de energia dos orbitais do metal direcionados para os ligantes, a TOM admite a formação de orbitais moleculares com menores energias (orbitais ligantes) justamente quando os orbitais do metal e os dos ligantes se superpõem mais eficientemente. É preciso lembrar que a TCC pressupõe ligações com grande caráter iônico. Já a TOM analisa a formação dos complexos do ponto de vista de ligações covalentes. Veja mais um exemplo de diagrama de orbitais moleculares na figura 2.

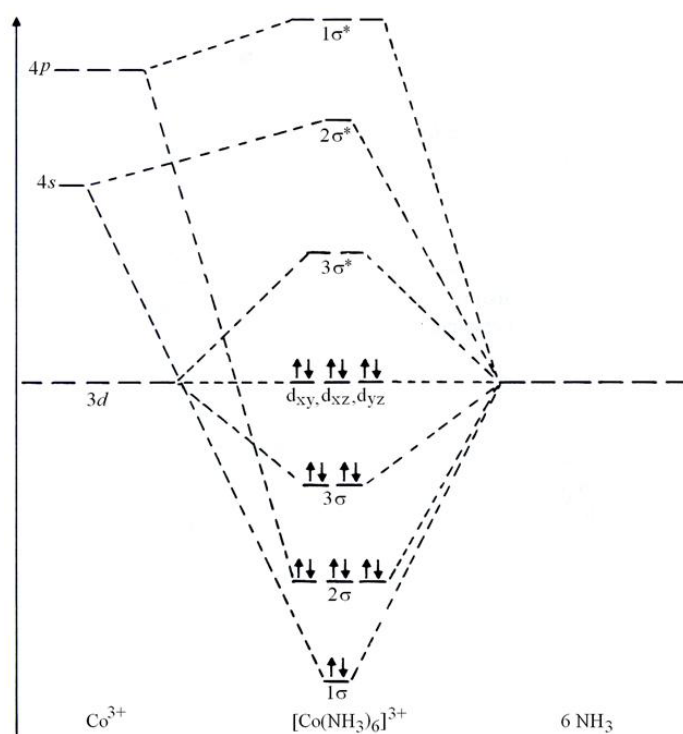


Figura 2 – Diagrama de orbitais moleculares para o complexo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

Observe que todas as ligações entre NH_3 e Co^{3+} são do tipo σ . O único orbital da amônia disponível para fazer as ligações é do tipo sp^3 e não possui simetria para fazer ligações π . Por outro lado, os orbitais d_{xz} , d_{yz} e d_{xy} do metal não apresentam simetria para fazer ligações σ . Esses orbitais são do tipo “não ligante” e equivalem aos orbitais (t_{2g}) que foram estudados na TCC. O orbital $3\sigma^*$, equivale ao orbital (e_g) daquela mesma teoria. Assim os resultados obtidos pelas duas teorias se equivalem.

Veja agora o diagrama para íon permanganato (figura 3). Os nomes dados aos orbitais moleculares são derivados da teoria de grupo e não são importantes para o entendimento desta prática.

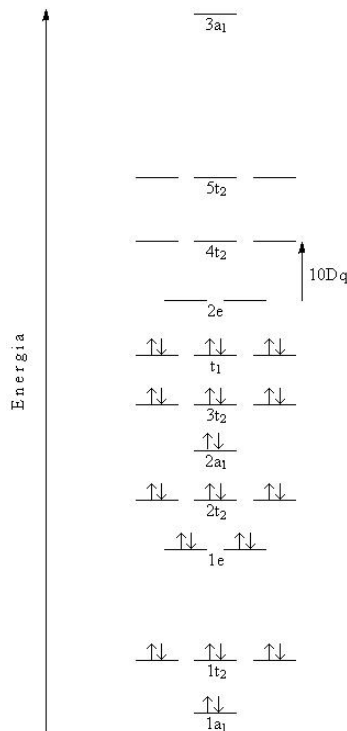


Figura 3 – Diagrama de orbitais moleculares para o íon permanganato

(embora os níveis de energia não estejam em escala, procuramos dar uma idéia da distância energética entre eles)

Observe na figura 3 que os orbitais ($2e$) e ($4t_2$) correspondem aos orbitais (e) e (t_2) do desdobramento do campo cristalino para complexos de geometria tetraédrica (figura 4).

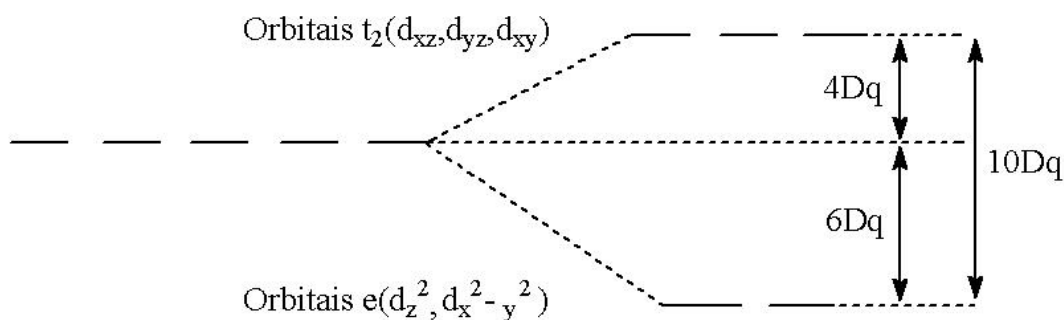


Figura 4 – Esquema da divisão do campo cristalino para complexos tetraédricos

Segundo a TOM, os orbitais ($2e$) e ($4t_2$) mostrados na figura 3, apresentam uma grande contribuição dos orbitais d do metal. Assim, diz-se que eles apresentam um caráter de orbitais atômicos d. Já os orbitais de menor energia apresentam um grande caráter de orbitais atômicos dos ligantes (no caso, átomos de oxigênio). Assim, qualquer transição eletrônica no ânion permanganato, envolvendo simultaneamente os dois conjuntos de orbitais citados, é classificada como transição de transferência de carga.

Em uma primeira aproximação pode-se utilizar o mesmo diagrama da figura 3, para o íon manganato. A principal diferença é que há um elétron a mais que, no estado fundamental, ocupará um dos orbitais ($2e$). Neste caso é possível uma transição d-d envolvendo os orbitais ($2e$) e ($4t_2$). A diferença de energia entre o estado fundamental do íon manganato para o estado excitado em que os orbitais ($2e$) estarão vazios e um dos orbitais ($4t_2$) estará com um elétron, será Δt .

Nesta prática, faremos a síntese de manganato de potássio para comparar seu espectro eletrônico com o espectro de permanganato de potássio.

2.12.2. OBJETIVOS

Preparar K_2MnO_4 , obter seu espectro eletrônico e compará-lo com o espectro eletrônico de $KMnO_4$. Obter o valor de Δt para os dois complexos.

2.12.3. MATERIAIS DE USO GERAL

- Bacia plástica (ou béquer grande) para banho de gelo.
- Balança semianalítica.
- Balão volumétrico de 100 mL (4).
- Béquer de 400 mL.
- Bomba de vácuo ou trompa de vácuo.
- Cubetas de quartzo e de plástico para obtenção de espectros de UV-Visível.
- Espátula (2).
- Espectrômetro de UV-Visível.
- Frasco para armazenagem do produto de síntese.
- Pipeta volumétrica de 10 mL.
- Pipeta volumétrica de 25 mL.
- Pipetador ou pêra (2).
- Proveta de 100 mL.

2.12.4. MATERIAIS POR GRUPO

- Bastão de vidro.
- Béquer de 50 mL (2).
- Chapa de aquecimento com agitação.
- Funil de Büchner (sinterizado) de 50 mL para filtração a pressão reduzida.
- Kitasato de 125 mL e conexões adequadas para filtração a pressão reduzida.
- Pinça metálica para manipular um béquer de 50 mL.
- Proveta de 10 mL.
- Termômetro.
- Vidro de relógio.

2.12.5. REAGENTES

- Hidróxido de potássio.
- Permanganato de potássio.

2.12.6. SOLVENTES

- Água destilada.

2.16.7. PROCEDIMENTO

Advertência 1: Nesta prática você trabalhará com soluções concentradas de hidróxido de potássio, manganato de potássio e permanganato de potássio. **Esses líquidos são muito corrosivos. Proteja as mãos e os olhos ao manipulá-los.**

Advertência 2: É imprescindível que todos os experimentos sejam cuidadosamente observados e que todas as observações sejam anotadas.

Parte 1 – Síntese de tetraoxomanganato(VI) de potássio (manganato de potássio)

1. Meça 3 g de KOH em um béquer de 50 mL.
2. Adicione 5 mL de água destilada ao béquer e dissolva o KOH usando um bastão de vidro.
3. Meça 1 g de KMnO_4 em um vidro de relógio e adicione-o ao béquer contendo a solução de KOH.
4. Misture bem o conteúdo do béquer (observe o volume total). Cubra-o com um vidro de relógio e aqueça-o em uma chapa de aquecimento até que a cor da mistura mude de violeta a verde (é necessário que a mistura entre em ebulição e que a cor fique nitidamente verde).
5. Enquanto a mistura estiver aquecendo, prepare uma solução estoque de KOH dissolvendo em um béquer de 400 mL 16,8 g desta substância em 300 mL de água (esta quantidade é suficiente para 10 grupos).
6. Assim que a cor da solução violeta tiver mudado para verde, retire o béquer da chapa de aquecimento utilizando uma pinça e esfrie-o em água corrente. Adicione solução estoque de KOH suficiente para repor o volume inicial. Em seguida ponha-o em um banho de gelo.

7. Assim que a temperatura da mistura atingir 5 °C, filtre-a sob pressão reduzida usando um funil de vidro sinterizado.

8. Meça a massa do produto obtido e armazene-o em frasco apropriado.

Parte 2 – Preparação de soluções

1. Prepare 100 mL de uma solução de 0,1 g de KMnO_4 em água (essa quantidade é suficiente para todos os grupos).

2. Retire uma alíquota de 10 mL da solução anterior e dilua-a em um balão de 100 mL (essa quantidade é suficiente para todos os grupos).

3. Prepare 100 mL de uma solução de 0,1 g de K_2MnO_4 usando a solução estoque de KOH (essa quantidade é suficiente para todos os grupos).

4. Retire uma alíquota de 25 mL da solução anterior e dilua-a em um balão de 100 mL usando a solução estoque de KOH (essa quantidade é suficiente para todos os grupos).

5. Obtenha os espectros eletrônicos na faixa de 200 a 950 nm das quatro soluções preparadas. Utilize cubeta de quartzo para as soluções de KMnO_4 e de plástico para as soluções de K_2MnO_4 (a cubeta de plástico é usada para prevenir danos à cubeta de quartzo, pois nesse caso as soluções são muito alcalinas. Ela não permite a observação na região do ultravioleta, mas é interessante, para fins de comparação, que todos os espectros sejam obtidos na faixa mencionada).

Observação: No caso das substâncias estudadas, algumas bandas apresentam estruturas complexas. A explicação para essas estruturas não é importante para o entendimento desta prática e se deve ao acoplamento vibrônico.

2.16.8. QUESTIONÁRIO

1. Desenhe um esquema de orbitais d em campo octaédrico e outro em campo tetraédrico de acordo com a TCC. Compare-os com os diagramas das figuras 2 e 3, respectivamente.

2. Por que o esquema de desdobramento do campo cristalino para complexos octaédricos é o inverso do esquema para complexos tetraédricos, de acordo com a TCC?

3. Se o metal for o mesmo, com o mesmo estado de oxidação, e os ligantes forem iguais, qual complexo apresentará maior valor de 10 Dq, um complexo octaédrico ou um complexo tetraédrico? Explique.

4. Preencha a tabela:

Substâncias	Banda 1	ϵ_o	Banda 2	ϵ_o	Banda 3	ϵ_o	Δ_t
KMnO_4							
K_2MnO_4							

5. Utilizando os valores de ϵ_o obtidos no item anterior, decida quais as bandas são de transferência de carga e quais são de transições d-d. Explique.

6. Compare os valores de Δt para os íons manganato e permanganato. Explique.

2.13. Prática 13:

SÍNTESE DE COMPLEXOS DE COBRE COM GLICINA

2.13.1. Introdução

Há vários métodos de caracterização de uma substância. Eles se complementam de forma que se deve fazer uso do maior número possível de técnicas para se obter uma boa caracterização. Entre esses métodos podem ser citadas as diversas técnicas de análise elementar e as espectroscopias: eletrônica, de ressonância magnética nuclear, Mössbauer, vibracional, dentre outras.

A espectroscopia vibracional é uma das técnicas mais difundidas e se divide em dois ramos principais: espectroscopia Raman e espectroscopia no infravermelho. Nesta prática daremos especial atenção a esta última.

A figura 1 mostra o espectro de infravermelho da glicina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$).

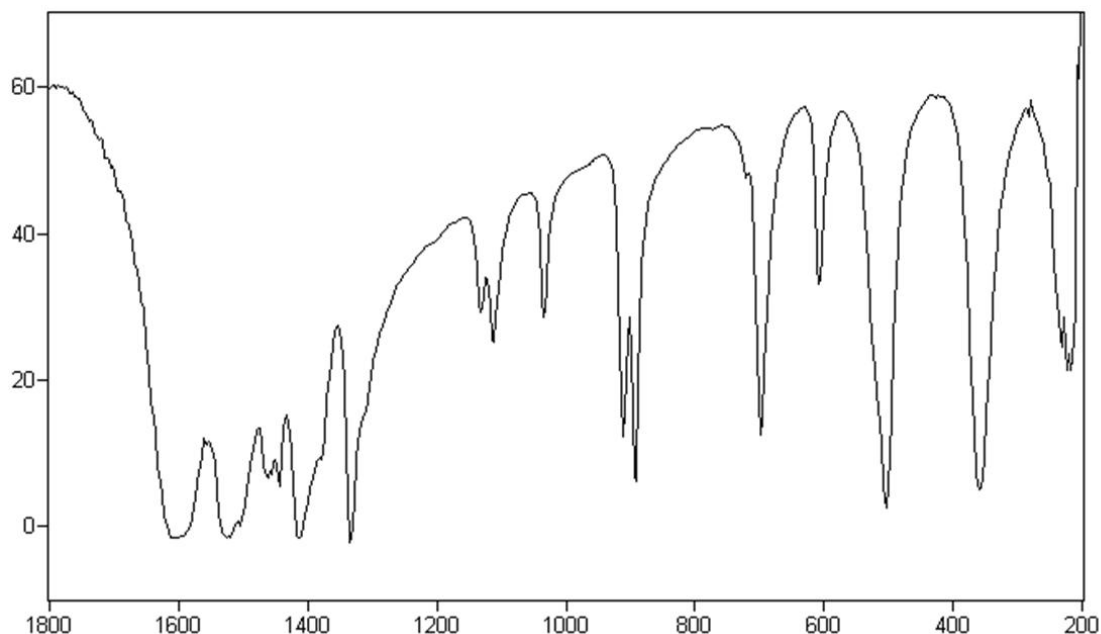


Figura 1 – Espectro de infravermelho de glicina em nujo/CsI.

O princípio envolvido na obtenção desse espectro envolve as vibrações moleculares. Todas as moléculas (e íons poliatômicos) vibram o tempo todo. Essas vibrações podem ocorrer com variações do comprimento e/ou dos ângulos de ligações. Quando uma molécula interage com radiação infravermelha ($\bar{\nu}$ entre 10^2 e 10^4 cm^{-1}) com energia igual à diferença de energia entre os níveis vibracionais, esta radiação é absorvida e o sistema passa para um estado de maior energia. Assim, ao irradiar uma amostra e observar a energia transmitida com um detector apropriado, é possível identificar as frequências de ondas absorvidas.

O resultado fornecido pelos instrumentos mais modernos é um gráfico da porcentagem de transmissão de radiação pelo número de onda $= 1/\lambda$ (grandeza proporcional à frequência) (figura 1).

Como vimos, um espectro de infravermelho pode apresentar várias bandas. Em muitos casos é possível relacionar o número de onda de uma banda a um grupo de átomos envolvidos. Por exemplo, sabe-se que, se uma substância apresenta o grupo $\text{C}=\text{C}$, deverá ser observada uma banda na região em torno de 1500 cm^{-1} . Em uma primeira aproximação, a posição de uma banda é diretamente proporcional à $\sqrt{K}$ (K = constante de força da ligação)

e inversamente proporcional à $\sqrt{\mu}$ [$\mu = m_1 \times m_2 / (m_1 + m_2)$], onde m_1 e m_2 são as massas dos átomos envolvidos na ligação. Assim, quanto maior for a constante de força de uma ligação, e quanto menor for a massa dos átomos envolvidos, maior será o número de onda correspondente à banda observada. Por exemplo: considere dois átomos de carbono e três possibilidades de ligações entre esses átomos: uma ligação simples C-C, uma ligação dupla C=C e uma ligação tripla C≡C. Como há um aumento do valor da constante de força da ligação do primeiro para o terceiro exemplo, e como nos três casos o valor de μ é o mesmo, espera-se um aumento do valor de $\bar{\nu}$. As absorções correspondentes às ligações C-C, C=C e C≡C ocorrem, respectivamente, em torno de 1200, 1500 e 2000 cm^{-1} .

As ligações M-X (metal-halogênio) fornecem exemplos em que a massa reduzida interfere no valor de número de onda. As bandas relacionadas às ligações M-F, M-Cl, M-Br e M-I, em geral, ocorrem entre 750-500, 400-200, 300-200 e 200-100 cm^{-1} , respectivamente. Nem toda mudança de nível vibracional pode ser detectada pela espectroscopia no infravermelho. Apenas as vibrações que envolvem mudanças de polaridade das espécies são observadas. Esse fato é importantíssimo nos casos em que é preciso decidir se um determinado complexo apresenta um arranjo *cis* ou *trans*. Por exemplo, nos complexos de paládio mostrados na figura 2, o complexo *cis* apresenta duas bandas devido aos estiramentos (simétrico e assimétrico) das ligações Br-Pd-Br, enquanto que o complexo *trans* apresenta apenas uma banda devido ao estiramento assimétrico de Br-Pd-Br.

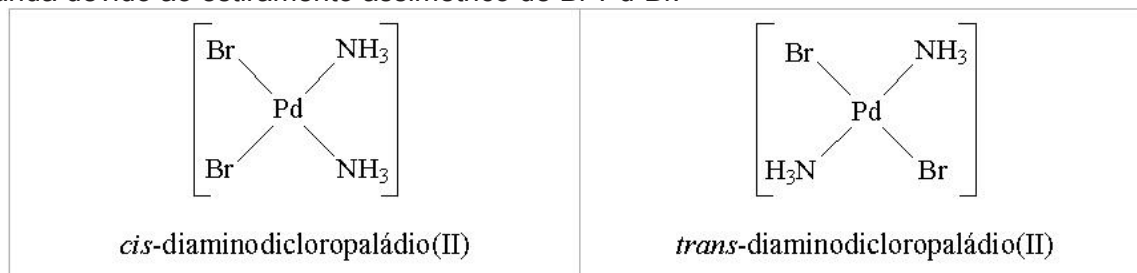


Figura 2 – os dois possíveis isômeros geométricos de $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$

Isso ocorre porque no estiramento simétrico dos átomos de bromo no caso do complexo *trans* não há uma variação da polaridade da molécula.

Nesta prática estudaremos dois complexos de cobre(II) com glicina e veremos como a espectroscopia vibracional pode nos auxiliar na caracterização dessas substâncias.

2.13.2. OBJETIVOS

Sintetizar *cis*-bis(glicinato)cobre(II) mono-hidratado e *trans*-bis(glicinato)cobre(II). Obter seus espectros de infravermelho e compará-los em relação aos estiramentos N-Cu-N e O-Cu-O.

2.13.3. MATERIAIS DE USO GERAL

- Bacia plástica (ou bquer grande) para banho de gelo.
- Balança semianalítica.
- Bomba de vácuo ou trompa de vácuo.
- Espátula (2).
- Espectrômetro de infravermelho.
- Frasco para armazenar as substâncias obtidas.
- Glicerina.
- Iodeto de cézio (janela) para obtenção de espectros de infravermelho.
- Nujol para obtenção de espectros de infravermelho.

2.13.4. MATERIAIS POR GRUPO

- Bastão de vidro.
- Béquer ou erlenmeyer de 25 mL (3).
- Chapa de aquecimento com agitação.
- Funil de Büchner (sinterizado) de 50 mL para filtração a pressão reduzida.
- Kitasato de 125 mL e conexões adequadas para filtração a pressão reduzida.
- Proveta de 10 mL.
- Termômetro.
- Tubo de ensaio.

2.13.5. REAGENTES

- Acetato de cobre(II) monoidratado
- Glicina.

2.13.6. SOLVENTES

- Água destilada.
- Etanol.

2.14.7. PROCEDIMENTO

Atenção: é imprescindível que todos os experimentos sejam cuidadosamente observados e que todas as observações sejam anotadas.

Parte 1 – Síntese de *cis*-bis(glicinato)cobre(II)

1. Meça 0,50 g de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em um béquer (ou erlenmeyer) de 25 mL e dissolva em 7 mL de água destilada aquecendo suavemente a mistura diretamente em uma chapa de aquecimento (não aqueça acima de 70 °C).
2. Meça 0,37 g de $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ em um béquer (ou erlenmeyer) de 25 mL e dissolva em 7 mL de água destilada aquecendo suavemente a mistura diretamente em uma chapa de aquecimento (não aqueça acima de 70 °C).
3. Adicione 6 mL de etanol quente (cerca de 70 °C) à solução obtida no item 1, misture as duas soluções ainda quentes e agite por cinco minutos fora da chapa de aquecimento.
4. Esfrie a mistura em banho de gelo.
5. Filtre o sólido obtido sob pressão reduzida e lave uma vez com etanol.
6. Seque ao ar e armazene em frasco apropriado.
7. Obtenha o espectro de infravermelho do composto obtido em suspensão de nujol em janela de CsI de modo a observar a faixa entre 500 e 200 cm^{-1} .

Parte 2 – Síntese de *trans*-bis(glicinato)cobre(II)

1. Adicione uma pitada de *cis*-[Cu(glyo)₂].H₂O a um tubo de ensaio.
2. Mergulhe o tubo de ensaio em glicerina aquecida a 180 °C. Deixe-o nesta temperatura por 20 minutos.
3. Enquanto estiver aquecendo, mexa o sólido no fundo do tubo com um bastão de vidro de modo que ele seja homogeneamente aquecido.
4. Obtenha o espectro de infravermelho do composto obtido em suspensão de nujol em janela de CsI de modo a observar a faixa entre 500 e 200 cm⁻¹.

2.13.8. QUESTIONÁRIO

1. A síntese de *cis*-bisglicinatocobre(II), de acordo com este procedimento, poderia ser feita com qualquer sal de cobre(II)? Explique.
2. Desenhe a estrutura dos dois complexos obtidos.
3. Qual dos dois deve ser mais solúvel em água? Explique.
4. Sabendo que complexo *trans* é mais estável, por que é feito um aquecimento para promover a transformação de *cis* em *trans*?
5. Sabendo que as bandas de estiramento Cu-N são observadas entre 500 e 400 cm⁻¹ e que as bandas de estiramento Cu-O são observadas entre 350 e 250 nm, compare os dois espectros. Explique os resultados obtidos.
6. Calcule as massas reduzidas de Cu-O e Cu-N.
7. Proponha duas teorias para explicar as posições relativas das bandas de estiramento N-Cu-N e O-Cu-O.

2.14. Prática 14:

SÍNTESE DE COMPLEXOS DE NÍQUEL E ZINCO COM DITIOCARBAMATO

2.14.1. Introdução

Os complexos com o ânion ditiocarbamato (especialmente aqueles contendo zinco) constituem uma classe de substâncias muito aplicadas na agricultura como fungicidas e na indústria como aceleradores de vulcanização da borracha. Nesta prática sintetizaremos dois complexos com esse ânion, que está representado na figura 1.

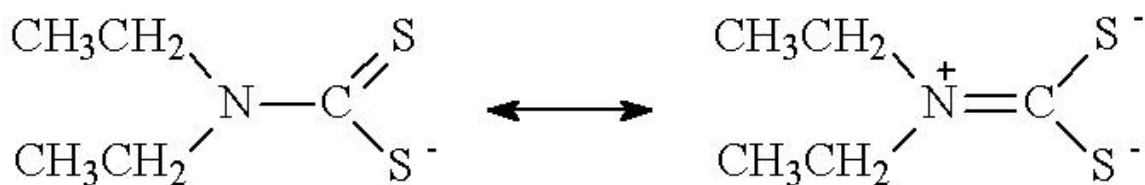


Figura 1 – Duas estruturas de ressonância do ânion dietilditiocarbamato

No que se refere ao uso de espectroscopia vibracional, os dois principais indícios de que um grupo de átomos está ligado a um metal são: o surgimento de bandas correspondentes à vibrações de ligações metal-ligante e a observação de deslocamentos de bandas quando se comparam os espectros dos ligantes livres com os espectros dos complexos. O primeiro caso foi estudado na prática treze. Nesta prática estudaremos o segundo caso. Em especial estudaremos a banda atribuída ao estiramento N-C do grupo ditiocarbamato.

2.14.2. OBJETIVOS

Sintetizar bis(dietilditiocarbamato)níquel(II) e bis(dietilditiocarbamato)zinco(II). Comparar seus espectros de infravermelho com o espectro de dietilditiocarbamato de sódio.

2.14.3. MATERIAIS DE USO GERAL

- Bacia plástica (ou béquer grande) para banho de gelo.
- Balança semianalítica.
- Bomba de vácuo ou trompa de vácuo.
- Espátula (3).
- Espectrômetro de infravermelho.
- Frasco para armazenar as substâncias obtidas.
- Glicerina.
- Brometo de potássio para obtenção de espectros de infravermelho.

2.14.4. MATERIAIS POR GRUPO

- Bastão de vidro.
- Béquer ou erlenmeyer de 50 mL (2).
- Chapa de aquecimento com agitação.
- Funil de Büchner (sinterizado) de 50 mL para filtração a pressão reduzida.
- Kitasato de 50 mL e conexões adequadas para filtração a pressão reduzida.
- Kitasato de 125 mL e conexões adequadas para filtração a pressão reduzida.
- Proveta de 50 mL.

2.14.5. REAGENTES

- Dietilditiocarbamato de sódio triidratado.
- Um sal de níquel solúvel em água.
- Um sal de zinco solúvel em água.

2.14.6. SOLVENTES

- Acetona.
- Água destilada.
- Álcool etílico.

2.14.7. PROCEDIMENTO

Advertência: é imprescindível que todos os experimentos sejam cuidadosamente observados e que todas as observações sejam anotadas.

Parte 1 – Síntese de bis(dietilditiocarbamato)níquel(II)

1. Meça 0,30 g de um sal de níquel solúvel em um béquer (ou erlenmeyer) de 50 mL e dissolva em 10 mL de água destilada.
2. Meça a quantidade estequiométrica de $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NCS}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em um béquer (ou erlenmeyer) de 50 mL e dissolva em 10 mL de água destilada.
3. Misture as duas soluções e agite com um bastão de vidro por cinco minutos.
4. Filtre o sólido obtido sob pressão reduzida e lave três vezes com água.
5. Troque o kitasato de 125 mL por outro de 50 mL e adicione 10 mL de uma mistura de acetona/etanol 1/1 fervente no funil.
6. Misture bem e filtre.
7. Repita os procedimentos 5 e 6.

8. Transfira o filtrado para um erlenmeyer de 50 mL e esfrie em banho de gelo.
9. Despreze o sobrenadante e utilize o sólido presente no fundo do erlenmeyer para a obtenção do espectro de infravermelho.

Parte 2 – Síntese de bis(dietilditiocarbamato)zinco(II)

Repita os procedimentos da parte 1 substituindo o sal solúvel de níquel por um sal solúvel de zinco, e a mistura de acetona/etanol por acetona pura.

Parte 3 – Espectros

Obtenha os espectro de infravermelho de dietilditiocarbamato de sódio, bis(dietilditiocarbamato) níquel(II) e bis(dietilditiocarbamato)zinco(II) em pastilhas de KBr.

2.14.8. QUESTIONÁRIO

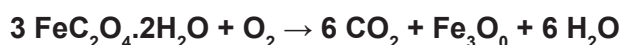
1. Qual o motivo das diferentes cores de bis(dietilditiocarbamato)zinco(II) e bis(dietilditiocarbamato)níquel(II)? Explique utilizando a TCC.
2. Bis(dietilditiocarbamato)zinco(II) é um complexo tetraédrico. Bis(dietilditiocar-bamato) níquel(II) é um complexo quadrático. Faça diagramas de orbitais d, de acordo com a TCC, e explique esses dois fatos.
3. Sabendo que a banda de estiramento N-C do grupo ditiocarbamato é a banda intensa observada em torno de 1477 cm^{-1} , compare o espectro do ligante livre com os espectros dos complexos e explique os resultados observados utilizando as estruturas de ressonância mostradas na figura 1.

2.15. Prática 15:

SÍNTESE DE COMPLEXOS DE FERRO(II) E FERRO(III) COM O ÂNION OXALATO

2.15.1. Introdução

Além dos diversos usos dos compostos de coordenação (catalisadores, pigmentos, remédios, etc.), muitos complexos são utilizados como precursores de substâncias de interesse tecnológico. Por exemplo, a decomposição térmica de complexos contendo enxofre pode ser usada para produzir filmes finos de sulfetos metálicos. Complexos com ligantes contendo oxigênio podem ser usados na obtenção de óxidos metálicos, como ocorre com o oxalato de ferro(II) diidratado. Essa substância decompõe-se em altas temperaturas e em presença de ar produzindo magnetita.



Equação 1 – Representação da decomposição térmica de oxalato de ferro(II) diidratado

O processo pode ser controlado variando-se parâmetros como a velocidade de aquecimento e/ou os gases em contato com a amostra de modo a produzir, inclusive, nanopartículas magnéticas.

O complexo de ferro(III) com o ânion oxalato é bem diferente do complexo de ferro(II) e sua fórmula é $[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{3-}$. Seu sal de potássio tri-hidratado é um sólido verde que se decompõe na presença de luz produzindo oxalato de ferro(II) dihidratado, dióxido de carbono e oxalato de potássio. Essa reação encontra alguma aplicação em processos alternativos de fotografia.

2.15.2. OBJETIVOS

Sintetizar oxalato de ferro(II) di-hidratado e obter magnetita a partir de sua decomposição térmica. Sintetizar trioxalatoferrato(III) de potássio e estudar seu comportamento na presença de luz.

2.15.3. MATERIAL DE USO GERAL

- Balança semianalítica.
- Béquer de 50 mL.
- Bico de Bunsen.
- Bomba de vácuo ou trompa de vácuo.
- Espátulas (3).
- Frasco para guardar os produtos de síntese (3).
- Lâmpada de ultra-violeta.
- Papel alumínio.
- Pipeta de Pasteur ou conta-gotas.

2.15.4. MATERIAIS POR GRUPO

- Bastão de vidro.
- Béquer de 50 mL.
- Chapa de aquecimento.
- Erlenmeyer de 25 mL.
- Erlenmeyer de 125 mL.
- Espátula pequena.
- Funil de Büchner de 50 mL para filtração a pressão reduzida.
- Kitasato de 125 mL e conexões adequadas para filtração a pressão reduzida.
- Pinça de madeira.
- Proveta de 10 mL.
- Proveta de 50 mL.
- Termômetro.
- Tubo de ensaio (3).
- Vidro de relógio.

2.15.5. REAGENTES

- Ácido oxálico.
- Ácido sulfúrico (solução de concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) (1 L).
- 1,10-Fenantrolina
- Peróxido de hidrogênio (30% m/m).
- Sulfato de amônio e ferro(II) hexaidratado (sal de Mohr)
- Oxalato de potássio monoidratado.

2.15.6. SOLVENTES

- Acetona.
- Água destilada.
- Etanol.

2.15.7. PROCEDIMENTO

Advertência 1: nesta prática você trabalhará com solução concentrada de peróxido de hidrogênio. **Essa solução é muito corrosiva. Proteja as mãos e os olhos ao manipulá-la.**

Advertência 2: é imprescindível que todos os experimentos sejam cuidadosamente observados e que todas as observações sejam anotadas.

Parte 1 – Síntese de oxalato de ferro(II) di-hidratado.

1. Dissolva 3 g de $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 10 mL de solução de H_2SO_4 ($C = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$) contida em um erlenmeyer de 125 mL.
2. Adicione à mistura 1,5 g de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dissolvidos em 16 mL de água.
3. Aqueça até a ebulição em uma chapa de aquecimento.
4. Filtre o sólido amarelo obtido e lave com água e acetona.

Parte 2 – Síntese de trioxalatoferrato(II) de potássio tri-hidratado.

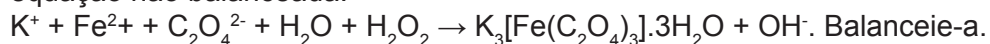
1. Prepare 50 mL de uma solução de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 10 % m/m (esta quantidade é suficiente para oito grupos).
2. Dissolva 1,25 g de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em 8 mL de água em um erlenmeyer de 25 mL.
3. Adicione 0,75 g de $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à mistura e aqueça até cerca de 40 °C em chapa de aquecimento.
4. Adicione muito lentamente algumas gotas de H_2O_2 30% m/m.
5. Depois de completada a reação, aqueça até a ebulição e adicione, gota-a-gota, a solução de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 10 % m/m até a completa dissolução do precipitado.
6. Adicione 7,5 mL de etanol e deixe esfriar em banho de gelo por alguns minutos.
7. Filtre o sólido obtido lavando com etanol.
8. Armazene a metade do produto protegido da luz e a outra metade sob luz ultra-violeta por 30 minutos.
9. Enquanto você espera os 30 minutos passarem, faça a parte 3 desta prática.
10. Dissolva 0,1 g de 1,10-fenantrolina em 10 mL de etanol (solução suficiente para oito grupos).
11. Dissolva uma pequena quantidade de cada uma das amostras de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em cerca de 1 mL de água em um tubo de ensaio e, em um terceiro tubo, adicione $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
12. Adicione algumas gotas da solução de 1,10-fenantrolina em cada um dos tubos e observe.

Parte 3 – Decomposição térmica de oxalato de ferro(II) di-hidratado.

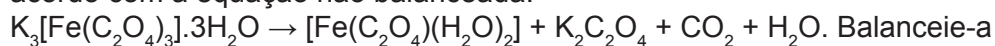
1. Introduza cerca de 1 g de oxalato de ferro diidratado em um tubo de ensaio seco.
2. Aqueça o tubo de ensaio, preso a uma pinça de madeira, na chama de um bico de Bunsen.
3. Assim que a cor do sólido passar de amarelo a preto e cessar a produção de gás, despeje o conteúdo do tubo de ensaio em um vidro de relógio e aguarde o final da reação.
4. Teste com um ímã o magnetismo do sólido obtido.

2.15.8. QUESTIONÁRIO

1. A síntese de trioxalatoferrato(III) de potássio tri-hidratado pode ser representada pela equação não balanceada:



2. Trioxalatoferrato(III) de potássio tri-hidratado decompõe lentamente na presença de luz de acordo com a equação não balanceada:



3. Qual o agente oxidante e qual o agente redutor no processo do item 2?

4. O composto $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$ reage com 1,10-fenantrolina produzindo o complexo catiônico tris(1,10-fenantrolina)ferro(II), que é vermelho. Escreva a equação que representa esta reação.

5. Qual a razão das diferentes cores observadas na execução do item 10 da parte 2? Explique.

3. Bibliografia

1. L. F. Hakim, C. L. Vaughn, H. J. Dusshesth, C. S. Carney, X. L. P. Li, A. W. Weimer, *Nanotechnology*, 18 (2007) 345603.
2. S. Stachura, V. J. Desidério, J. Allison, *J Forensic Sci.*, 52(3) (2007) 595.
3. E. M. Suzuki, M. X. McDermot, *J Forensic Sci.*, 51(3) (2006) 532.
4. Y. Gushikem, *Quim. Nova*, 28(1) (2005) 153.
5. V. I. Burkov, A. V. Egorysheva, Y. F. Kargin, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 48(4) (2003) 537.
6. A. Purkayashtha, J. B. Baruah, *Thermochim. Acta*, 390 (2002) 187.
7. D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford, *Inorganic Chemistry*, Oxford, 3rd edition, 1999.
8. M. Atanasov, T. C. Brunold, H. U. Güdel, C. Daul, *Inorg. Chem.*, 37 (1998) 4589.
9. M. J. Riley, D. Neill, P. V. Bernhardt, K. A. Byriel, C. H. L. Kennard, *Inorg. Chem.*, (37) (1998) 3635.
10. N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Butterworth-Heinemann, 2nd edition, Oxford 1997.
11. Carvalho, M. M., Braathen, P. C., Livro de Resumos da 18a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambu MG, ED-048, 1995.
12. G. J. Leigh (Editor), *Nomenclature of Inorganic Chemistry – Recommendations 1990*, International Union of Pure and Applied Chemistry, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1992.
13. O. I. Vorobyova, K. M. Dunaeva, E. A. Ippolitova, N. S. Tamm, *Practical Inorganic Chemistry*, Mir Publishers, Moscou 1987.
14. R. Tsuchiya, A. Uehara, *Thermochim. Acta*, 50 (1981) 93.
15. R. Kellner, G. S. Nikolov, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43 (1981) 1183.
16. J. T. Wroblewski, G. J. Long, *J. Chem. Ed.*, 54(2) (1977) 75.
17. D. T. Haworth, K. M. Elsen, *J. Chem. Ed.*, 50(4) (1973) 301.
18. L. DiSipio, L. Oleari, P. Day, *Faraday Trans. (II)*, 68 (1972) 1032.
19. W. T. Lippincott, D. W. Meek, F. H. Verhoek, *Experimental General Chemistry*, W. B. Saunders Company, London, 1970.
20. J. Selbin, H. R. Manning, G. Cessac, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25 (1963) 1253

- 21.** H Hartmann, H. L. Schläfer and K. H. Hansen, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 289 (1957) 40.
- 22.** R. B. Penland, S. Mizushima, C. Curran. J. V. Quagliano, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 1575.