

Aula 9

CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE NÍQUEL, COBRE E COBALTO

META

Apresentar métodos de caracterização de compostos de coordenação.
Analisar algumas características dos compostos de coordenação preparados.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
Identificar o produto da complexação dos metais níquel, cobre e cobalto com o ligante amina (NH_3);
Correlacionar os conteúdos teóricos vistos nas aulas anteriores com a prática.

PRÉ-REQUISITOS

Conhecimentos sobre notação, nomenclatura e estereoquímica de compostos de coordenação;
Conhecimentos sobre teorias de ligação nos compostos de coordenação

Anne Souza

INTRODUÇÃO

Ao longo desta aula serão discutidos alguns métodos e técnicas frequentemente utilizados na caracterização de compostos de coordenação.

Os compostos de coordenação que serão caracterizados são os complexos preparados na aula síntese complexos de níquel, cobre e cobalto. Com isto pretende-se que seja possível a identificação do produto da complexação dos íons níquel (II), cobre (II) e cobalto (II) com o ligante amim (NH_3). Neste caso, o objetivo central da aula é de fazer uma correlação direta da prática com os conteúdos teóricos vistos nas aulas anteriores.

Ao final da aula você deverá ter assimilado algumas técnicas comuns de laboratório para a identificação e caracterização dos complexos sintetizados.

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

Ainda hoje é de muita utilidade, principalmente, para os alunos de química. Sua aplicação leva ao conhecimento e manuseio de um grande número de substâncias, à realização de numerosas reações químicas: o entendimento do processo implica no conhecimento de conceitos como solubilidade, acidez e basicidade de substâncias, estabilidade de complexos, etc.. No entanto, a evolução da técnica e a necessidade de grande número de análises em curto espaço de tempo, forçou a introdução de outros processos e de aparelhagem de grande eficiência entre muitos destes podemos citar alguns frequentemente utilizados na caracterização de compostos de coordenação:

- Espectroscopia: visível (VIS); ultravioleta (UV); infravermelho (IV); de emissão atômica; de absorção atômica; de raios X, etc.;
- Métodos térmicos: análise termogravimétrica (TG); análise via calorimetria exploratória diferencial (DSC);
- Ressonância magnética nuclear (RMN);
- Difractometria de raios-X;
- Métodos eletroanalíticos: potenciometria; polarografia; coulometria; voltametria, etc.

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

Na Figura 1 é mostrado o espectro de absorção na região do visível do íon complexo $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, no qual se vê também a absorção no infravermelho muito próximo.

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

A dissolução do cobalto, ou de seu hidróxido ou carbonato, em ácidos diluídos resulta o íon aquoso de cor rosada, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

As soluções de sais de cobre são azuis. Essa cor resulta da absorção da luz amarela e vermelha e, conseqüentemente, transmissão preferencial de luz azul pelo íon cobre.

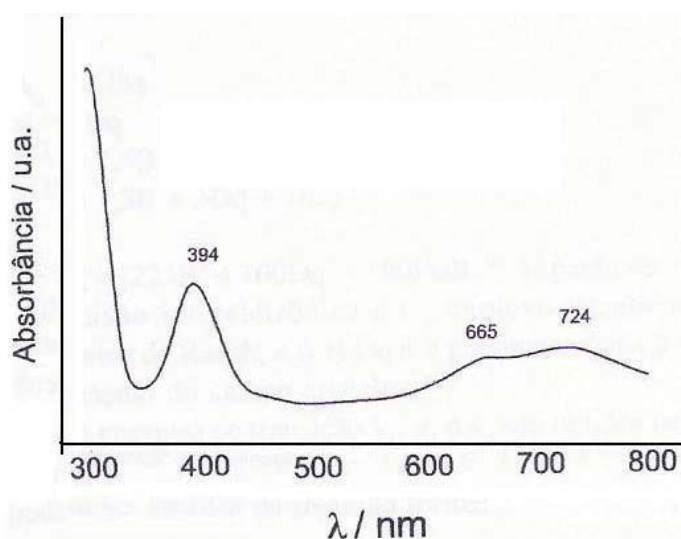


Figura 1. Espectro de absorção do complexo $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

A análise termogravimétrica (TG) é uma técnica através da qual se pode determinar a massa (ou a sua variação) de uma amostra, durante um período de tempo, enquanto se varia a sua temperatura (geralmente aumentando a uma velocidade constante).

A Figura 2 mostra a curva termogravimétrica de decomposição do complexo $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ preparado.

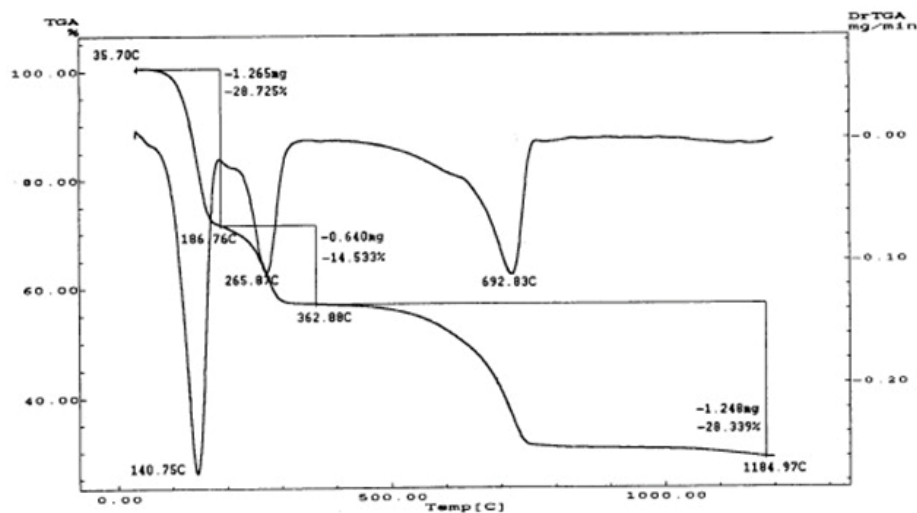


Figura 2. Curvas TG/DTG do complexo $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$.

A curva mostra três regiões de perda de massa as quais estão relacionadas com a decomposição dos cloretos e das moléculas de amônia.

O cloreto de hexaaminoníquel(II), $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, é um sólido (cristais de cor azulvioleta) solúvel em água e em solução aquosa de amônia, mas insolúvel em amônia concentrada, álcool etílico e éter. Este complexo decompõe-se pelo aquecimento liberando $\text{NH}_3(\text{g})$, transformando-se em um sólido de cor verde. O mesmo acontece com sua solução aquosa, que muda de azul-violeta para verde com o aquecimento.

A Figura 3 mostra a curva termogravimétrica de decomposição do complexo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$. A curva mostra duas regiões de perda de massa as quais estão relacionadas com a decomposição das moléculas de amônia e do cloreto.

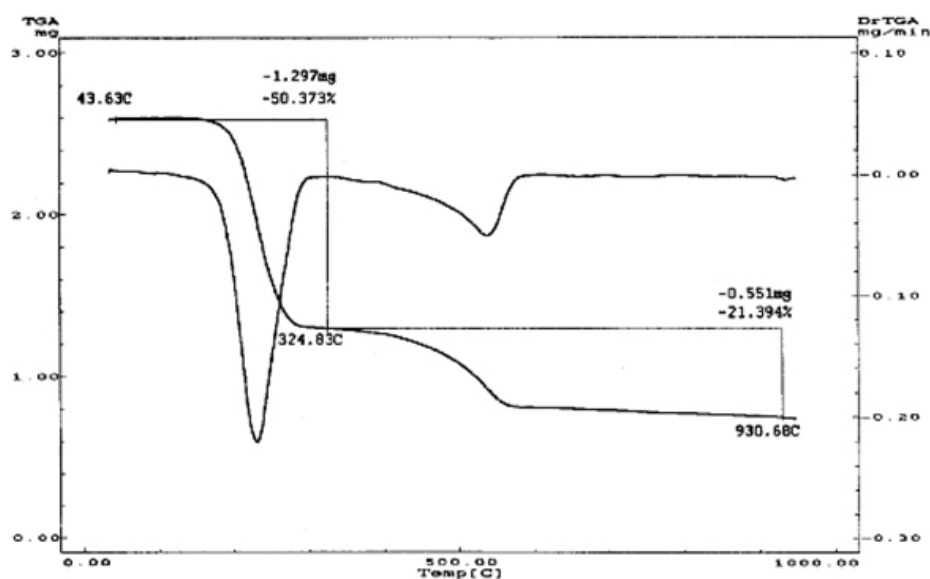


Figura 3. Curvas TG/DTG do complexo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$.

PARTE EXPERIMENTAL

Para desenvolvimento desta aula serão necessários alguns materiais, reagentes, vidrarias e similares. Antes de iniciar a prática separe todos os materiais que serão utilizados. Procure estudar previamente a prática e pesquisar sobre as reações que serão executadas.

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

a) Materiais:

Tubos de ensaio; estante para tubos de ensaios; balão volumétrico de 25 e 50 mL; conta-gotas; bastão de vidro; balança; espátula; vidro de relógio; pisseta; banho-maria; bico de gás; tela de amianto; tripé; erlenmeyer de 125 mL; bureta de 25 mL; cubeta; espectrofotômetro;

Reagentes e indicadores:

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ preparado; papel tornassol vermelho; solução alcoólica de dimetilglioxima; solução 3 mol/L de HNO_3 ; solução de NH_4OH concentrado; solução 0,1 mol/L de AgNO_3 ; papel tornassol azul; NH_3 concentrado (25-28 % em massa ou 15 mol/L); murexida com cloreto de sódio (1:10); solução 1 mol/L de NH_4Cl ; solução padrão de EDTA 0,0100 mol/L; água destilada; clorofórmio PA; metanol PA; éter etílico PA; etanol PA; benzeno PA; acetona PA; ciclohexano PA; acetato de etila PA; hexano PA.

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

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

- Aquecer cuidadosamente 10 gotas da solução estoque do composto, esfriar e verificar se o meio está básico, com papel tornassol vermelho;
- Adicionar 3 gotas de solução alcoólica de dimetilglioxima. Observar e anotar o resultado;
- Adicionar gotas de solução 3 mol/L de HNO_3 à solução anterior até observar o desaparecimento do precipitado rosa;
- Adicionar solução de NH_4OH concentrado e observar.

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

- Colocar 5 gotas da solução estoque do composto em um tubo de ensaio e adicionar 3 gotas de solução 0,10 mol/L de AgNO_3 . Observar e anotar o resultado;

- b) Centrifugar, desprezar o sobrenadante e adicionar ao resíduo 10 gotas de NH_3 concentrado. Observar e anotar o resultado;
- c) Acidular a solução do item anterior com solução 3 mol/L de HNO_3 , verificando a acidez com papel tornassol azul. Observar e anotar o resultado.

Caracterização do NH_3 no complexo:

Pode ser feita pelos seguintes processos:

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

Determinação da solubilidade do composto preparado:

Fazer o teste de solubilidade a frio dos compostos sintetizados, utilizando os seguintes solventes:

- | | |
|-------------------------|----------------------|
| 01 - água destilada | 06 - clorofórmio PA |
| 02 - metanol PA | 07 - éter etílico PA |
| 03 - etanol PA | 08 - benzeno PA |
| 04 - acetona PA | 09 - ciclohexano PA |
| 05 -acetato de etila PA | 10 - hexano PA |

- a) Em um tubo de ensaio coloque uma pequena (bem pequena) quantidade do composto, adicione água destilada e verifique se o mesmo é solúvel, pouco solúvel ou insolúvel na água fria. Repetir o mesmo procedimento para os demais solventes.

Caracterização do composto $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ preparado:

Materiais:

Balança; espátula; vidro de relógio; pisseta; provetas de 10 e de 50 mL; erlenmeyer de 250 mL; bureta de 25 mL; tubos de ensaio; estante para tubos de ensaios; conta-gotas; bastão de vidro;

Reagentes e indicadores:

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ preparado; solução do indicador mertil-orange; solução 0,2 mol/L de HCl ; solução de KI a 20 %; ácido acético; solução 0,1 mol/L de tiosulfato de sódio; solução de amido recém preparada; KSCN ;

água destilada; clorofórmio PA; metanol PA; éter etílico PA; etanol PA; benzeno PA; acetona PA; ciclohexano PA; acetato de etila PA; hexano PA.

Caracterização do NH_3 no complexo:

- pesa 0,200 g do complexo;
- dissolva o complexo pesado em 50 mL de água destilada num erlenmeyer de 250 mL;
- adicione 3 gotas de indicador mertil-orange e titule com solução 0,2 mol/L de HCl padronizado.

Determinação quantitativa do teor de Cu^{2+} no complexo:

- Pese 0,100g do complexo;
- Dissolva em 50 ml de água e adicionar 10 ml de solução de KI a 20 %;
- Adicionar 6 a 8 gotas de ácido acético, para acelerar a reação;
- Lavar a bureta com a solução de tiosulfato de sódio 0,1 Molar e enche-la;
- Titular a solução até obter uma coloração amarelo-claro e adicionar, então, a solução de amido recém preparada, que acarreta à solução uma coloração azul;
- Quando a solução ficar totalmente branca, acrescente 1,0 g de KSCN. Se a cor não se alterar, chega-se ao final da titulação.
- Caso a solução volte a ficar azul, continue a titulação repetindo-se a operação de adição de KSCN.

Determinação da solubilidade do composto preparado:

Fazer o teste de solubilidade a frio dos compostos sintetizados, utilizando os seguintes solventes:

- | | |
|-------------------------|----------------------|
| 01 - água destilada | 06 - clorofórmio PA |
| 02 - metanol PA | 07 - éter etílico PA |
| 03 - etanol PA | 08 - benzeno PA |
| 04 - acetona PA | 09 - ciclohexano PA |
| 05 -acetato de etila PA | 10 - hexano PA |

Em um tubo de ensaio coloque uma pequena (bem pequena) quantidade do composto, adicione água destilada e verifique se o mesmo é solúvel, pouco solúvel ou insolúvel na água fria. Repetir o mesmo procedimento para os demais solventes.

Caracterização do composto $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ preparado:

Materiais:

Béquer de 50 e 100 mL; bastão de vidro; balão volumétrico de 25 e 50 mL; tubos de ensaio; estante para tubos de ensaios; balança; espátula; vidro de relógio; pisseta; cubeta; espectrofotômetro; condutivímetro.

Reagentes e indicadores:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ preparado; solução padrão de KCl para medidas de condutividade; álcool etílico; água destilada; clorofórmio PA; metanol PA; éter etílico PA; etanol PA; benzeno PA; acetona PA; ciclohexano PA; acetato de etila PA; hexano PA.

Identificação da cor do complexo preparado:

a) Identifique a cor do complexo de cobalto preparado e compare com dados na literatura para já fazer a prévia identificação de qual foi o complexo obtido;

Determinação da condutividade do complexo de cobalto preparado:

- Antes de iniciar as medidas é necessário calibrar o condutivímetro com a solução padrão de (KCl);
- Verifique se o aparelho está medindo em mS ou μS ;
- Medir a condutividade da água antes de começar as medidas;
- Preparar uma solução 0,01 mol/L do complexo sintetizado;
- Medir a condutividade da solução do complexo e comparar com os valores tabelados para inferir sobre a fórmula do complexo:

Fórmula Empírica	Condutância Molar	Número de íons	Fórmula de Werner
$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	431,6	4	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	261,3	3	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$

Determinação do espectro de absorção do complexo de cobalto preparado e cálculo do valor do $10 Dq$:

- Para determinação do espectro de absorção do complexo primeiro é necessário preparar uma solução 0,05 mol L⁻¹ do complexo sintetizado;
- Ligue o espectrofotômetro e com o auxílio de um técnico realize todos os procedimentos necessários para utilização do equipamento;
- Antes de fazer a leitura no espectrofotômetro, zere o instrumento com o branco usando para isto uma cubeta apropriada;

- d) Determinar as absorvâncias da solução do complexo preparado, no intervalo de 300 a 800 nm, variando o comprimento de onda de 50 em 50 nm;
- e) Fazer o espectro de absorção ($A \times \lambda$ em nm);
- f) Determinar o comprimento de onda máximo;
- g) Calcular a energia de estabilização do campo cristalino;

Determinação da solubilidade do composto preparado:

Fazer o teste de solubilidade a frio dos compostos sintetizados, utilizando os seguintes solventes:

- | | |
|--------------------------|----------------------|
| 01 - água destilada | 06 - clorofórmio PA |
| 02 - metanol PA | 07 - éter etílico PA |
| 03 - etanol PA | 08 - benzeno PA |
| 04 - acetona PA | 09 - ciclohexano PA |
| 05 - acetato de etila PA | 10 - hexano PA |

Em um tubo de ensaio coloque uma pequena (bem pequena) quantidade do composto, adicione água destilada e verifique se o mesmo é solúvel, pouco solúvel ou insolúvel na água fria. Repetir o mesmo procedimento para os demais solventes.

CONCLUSÃO

Nesta aula foi realizada a caracterização de complexos de níquel (II), cobre (II) e cobalto (III). As metodologias e técnicas propostas na aula prática exemplificam formas de caracterizar diferentes compostos de coordenação. Como principais etapas para caracterização do complexo preparado nesta aula podemos destacar:

- Determinação quantitativa do teor de Ni^{2+} no complexo de níquel;
- Caracterização do NH_3 no complexo de níquel;
- Determinação do espectro de absorção do complexo de níquel preparado e cálculo do valor do $10 Dq$;
- Determinação quantitativa do teor de Cu^{2+} no complexo de cobre;
- Caracterização do NH_3 no complexo de cobre;
- Determinação da condutividade do complexo de cobalto preparado;
- Determinação do espectro de absorção do complexo de cobalto preparado e cálculo do valor do $10 Dq$.

Dessa forma além do desenvolvimento de práticas experimentais que utilizam equipamentos de uso comum em laboratórios, foi possível caracterizar as propriedades dos complexos níquel, cobre e cobalto e relacionar as propriedades desses complexos com as teorias que os descrevem.



RESUMO

O estudo da química de coordenação que relaciona a formação e reatividade dos complexos originados entre íons metálicos e os seus respectivos ligantes, tem grande importância no contexto da química inorgânica. É bem conhecido o fato de que substâncias, tais como água, amônia, íon cianeto, cloreto, iodeto, por exemplo, coordenam-se a íons metálicos, especialmente os elementos de transição para formarem complexos. O estudo das propriedades espectroscópicas de complexos contendo íons de elementos de transição tem sido largamente investigado na literatura devido às diversas possibilidades de aplicações. Nesta aula serão discutidos alguns métodos e técnicas frequentemente utilizados na caracterização de complexos de níquel, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$; cobre, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e cobalto, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$.



PRÓXIMA AULA

Compostos de coordenação: cor e propriedades magnéticas .



AUTOAVALIAÇÃO

1. Faça uma pesquisa bibliográfica e proponha as estruturas para os compostos sintetizados.
2. Escreva a equação química da reação de obtenção do composto sulfato de tetraamincobre (II) hidratado.
3. Escreva todas as reações envolvidas nos procedimentos de caracterização dos complexos.
4. Que massa do composto 1 é necessária para preparar 50 cm³ de uma solução 1×10^{-3} M?
5. Que massa do composto 3 é necessária para preparar 50 cm³ de uma solução 1×10^{-3} M?
6. Escrever as equações das seguintes reações que se passam na prática:
 - a) caracterização dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} ;
 - b) caracterização do Cl^- ;

- c) caracterização de NH_3 .
- d) decomposição dos complexos de níquel (II) e cobre (II) pelo aquecimento;
7. Considerando que o $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ utilizado na reação de obtenção continha 15 % de impurezas, qual a massa de $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ que poderia ser obtido ?
8. Qual o rendimento prático do processo quando se obtém 1,0 g do composto $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$?
9. Considerando que o $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ utilizado na reação de obtenção continha 10 % de impurezas, qual o peso máximo do $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ que poderá ser obtido ?
10. Faça um resumo e suas respectivas discussões de todo o trabalho desta prática.

REFERÊNCIAS

- BASOLO, F.; JOHNSON, R. **Coordination Chemistry**, Editorial Reverté, 1978.
- COTTON, F. A.; WILKINSON, G.; **Química Inorgânica**. Rio de Janeiro: LTC, 1978.
- SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. 3^a. Ed., Porto Alegre: Bookman, 2003.
- VOGEL, A. I. **Análise Inorgânica Quantitativa**. 4a. ed., Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1981.
- FLACH, S. E. **Introdução a Química Inorgânica Experimental**. 2a. ed, Florianópolis: Editora da UFSC, 1990.