

SÍNTESE DE COMPLEXOS DE NÍQUEL, COBRE E COBALTO.

META

Apresentar metodologias de síntese de compostos de coordenação.
analisar algumas características dos compostos de coordenação preparados.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
saber alguns métodos de preparação e purificação de complexos de níquel, cobre e cobalto.

PRÉ-REQUISITO

Conhecimentos básicos sobre compostos de coordenação.
Conhecimento sobre os conceitos de ácidos e bases de Lewis.
Noções básicas de operações e procedimentos em laboratório de química.

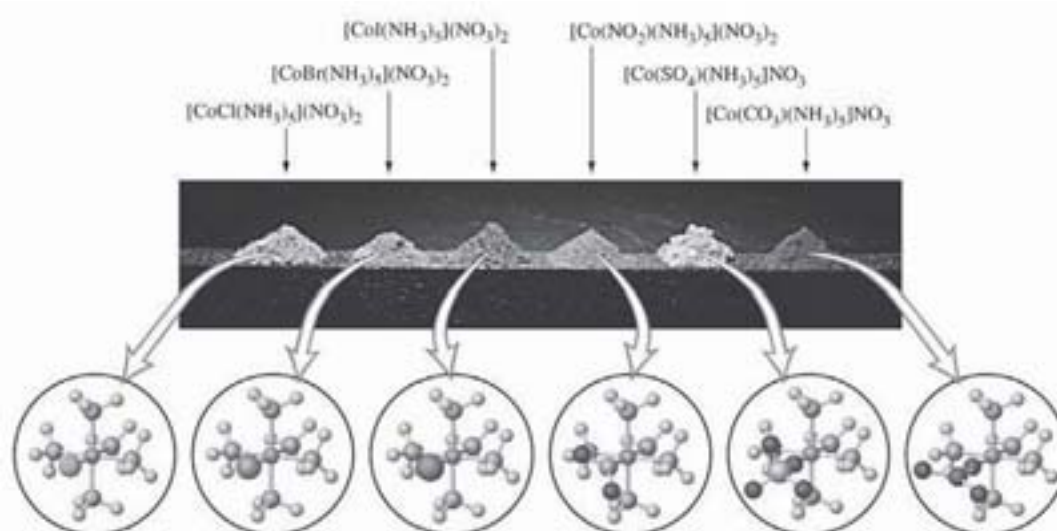


Ilustração de diferentes compostos de coordenação sintetizados no estado sólido contendo cobalto como espécie central.

INTRODUÇÃO

Nesta aula serão aplicadas metodologias de sínteses de complexos de níquel, cobre e cobalto. A aula foi dividida em vários módulos, os quais apresentam um dos principais métodos de sínteses de complexos.

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

Durante a aula serão sintetizados complexos de níquel e cobalto hexacoordenados, bem como complexos de cobre tetracoordenado. Ao final da aula você deverá ter assimilado algumas técnicas de laboratório necessárias para a preparação destes complexos, deverá saber sugerir propostas de notação e nomenclatura para os complexos sintetizados, bem como as prováveis geometrias destes complexos.

Os experimentos que serão realizados encontram-se diretamente ligados aos tópicos discutidos nas aulas teóricas. Com isto pretende-se estimular a sedimentação do conhecimento em Química de Coordenação.

Solução aquosa de

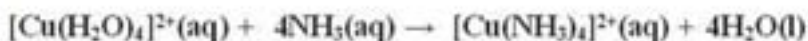
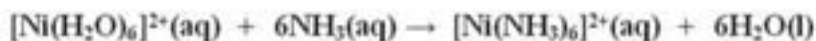


Ilustração de reações envolvendo complexos aquosos dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} .

Os compostos de coordenação geralmente são constituídos por um átomo central freqüentemente na forma catiônica (embora em muitos compostos possam ter carga zero ou até negativa), possuindo orbitais em condições adequadas para compartilhar elétrons (freqüentemente pares de elétrons) formando ligações coordenadas com bases de Lewis ou de Usanovich.

A água é um excelente ligante e em solução aquosa todo íon metálico está sempre na forma de um aquo-complexo. Nestes casos, as moléculas do ligante podem ser substituídas total ou parcialmente por um ligante L. Em geral essa reação é apresentada sem indicar o metal como aquo-complexo, mas simplesmente M^{n+} . Se um complexo troca seu ligante por outro instantaneamente ele é denominado lábil, se essa troca é demorada ele é chamado inerte.

O íon Ag^+ , por exemplo, age como ácido de Lewis aceitando dois pares de elétrons de duas moléculas NH_3 (que age como uma base Lewis):



As bases de Lewis, sejam moléculas ou ânions com pares eletrônicos disponíveis, são conhecidas como ligantes. Alguns ligantes podem fornecer mais de um par de elétrons para a ligação com o metal. A etilenodiamina, ($:NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$; **en**) é um ligante bidentado, que pode formar compostos do tipo quelato:



Agentes quelantes são comuns na natureza e são usados na medicina e indústria química. Como exemplo de um quelato muito importante nos processos vitais, a hemoglobina, molécula que promove a troca do gás carbônico pelo oxigênio nos organismos da maioria dos animais, consiste de ferro (II) complexado por um quelato que contém quatro átomos de nitrogênio, que se ligam ao ferro num dos planos do arranjo octaédrico do íon metálico.

O número de coordenação da espécie central pode ser estimado pelo exame da fórmula do composto de coordenação ou, por outros parâmetros físico-químicos. O complexo é constituído pelo elemento central e pelos ligantes e sua fórmula é escrita entre colchetes, com a somatória das cargas das espécies coordenadas sendo escrita na parte superior direita colchete.

FUNDAMENTOS TEÓRICOS RELATIVOS À SÍNTESE DOS COMPLEXOS

O metal níquel é dúctil e resistente a corrosão. Ocorre na natureza em combinação com arsênio, antimônio e enxofre. Apresenta condutividade elétrica e térmica elevadas. Em solução aquosa o estado

de oxidação +2 é o mais importante, sendo pouco comuns as reações de oxidação de +2 para +3.

O íon Ni (II) em solução aquosa acha-se coordenado a moléculas de água em uma geometria octaédrica, formando o íon complexo $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, de cor verde. Em muitos casos, a formação de outros complexos ocorre através de reações de substituição das moléculas de água por outros ligantes (moléculas neutras: NH_3 , etilenodiamina, etc., ou ânions: Cl^- , OH^- , etc.).

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



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

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



O cobre é um elemento químico metálico, vermelho-amarelado que se destaca pela sua elevada condutividade térmica, o que faz dele adequado para a fabricação de cabos, fios e lâminas. É resistente à deformação e à ruptura, sendo maleável e dúctil, podendo ser estirado sem quebrar. Em solução aquosa os estados de oxidação +1 e +2 são os mais importantes.

Embora o cobre esteja presente em numerosos minérios oxidados ou sulfurados, é a partir da calcopirita (CuFeS_2) que é extraído. Operações de refino, sejam térmica ou eletrolítica, permitem atingir uma pureza superior a 99%. As ligas são utilizadas na maioria das indústrias, em consequência das suas propriedades, *os latões* (ligas de cobre e zinco) são moldados e trabalhados facilmente, *os bronzes* (ligas de cobre e estanho) têm interessantes qualidades de fundição associadas as suas características de atrito, *os cuproaluminios* assim como os *cuproníqueis* resistem bem à oxidação e a certos agentes corrosivos.

O sulfato de tetraamincobre (II) monoidratado, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ é um composto de coordenação de cor azul intensa. As soluções de sais de cobre de uma maneira geral são azuis. Essa cor resulta da absorção da luz amarela e vermelha e, conseqüentemente, transmissão preferencial de luz azul pelo íon cobre.

Vários sais contendo o íon complexo $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ podem ser cristalizados a partir de soluções amoniacaís. Ao se adicionar NH_4OH em exc-

so à sais de cobre (II), forma-se um precipitado gelatinoso de hidróxido de cobre (II). Entretanto, continuando a adição de hidróxido de amônio, o precipitado se solubiliza, formando uma solução, límpida, de cor azul intensa, devido à formação do íon complexo $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Neste caso o íon Cu^{2+} age como ácido de Lewis aceitando quatro pares de elétrons de quatro moléculas NH_3 (que atua como base Lewis):



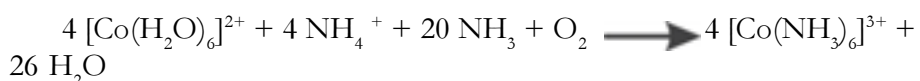
O cobalto é um metal duro, relativamente não reativo, com brilho azul prateado. Sempre ocorre em associação com o níquel, e geralmente acompanhado do arsênio. As principais fontes de cobalto são as “espeissas”, resíduos da fusão de minerais arsênicos de Ni, Cu e Pb.

Em soluções aquosas, o cobalto está normalmente presente como íon cobalto (II). Os íons cobalto (III) apresentam em seus compostos de coordenação estabilidade tanto em solução como na forma seca. Os sais de cobalto (II) hidratados apresentam a espécie $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, octaédrico de cor caracteristicamente rosa, e é considerado um agente redutor fraco para reduzir o oxigênio.

O íon $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ é estável em solução, mas a adição de outros ligantes facilita a oxidação a Co^{3+} . Contudo, ligantes contendo átomos de nitrogênio (como NH_3 e etilenodiamina) estabilizam o estado de oxidação +3 em solução aquosa.

A reação do íon $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ com NH_3 em excesso, na presença de catalisador (carvão ativado) leva a formação de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ pela oxidação com o oxigênio do ar. Na ausência do catalisador e usando-se H_2O_2 , obtém-se $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$, que por tratamento com HCl concentrado dá o complexo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}$.

Portanto, a reação de formação de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ resulta da troca de moléculas de água por moléculas de NH_3 no complexo octaédrico $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, com posterior oxidação a Co^{3+} na presença de catalisador, conforme a reação:



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.

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

Materiais

Béquer de 50 e de 100 mL; proveta de 10, 50, 100 mL; bastão de vidro; tubos de ensaio; estante para tubos de ensaios; conta-gotas; conjunto para filtração à vácuo (funil de Büchner; Kitassato; papel de filtro; bomba a vácuo); cápsula de porcelana grande (para banho de gelo); balança; espátula; vidro de relógio; pisseta; gelo; frascos para guardar o produto obtido.

Reagentes e indicadores

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; NH_3 concentrado (25-28 % em massa ou 15 mol/L); NH_4Cl ; álcool etílico; éter etílico; solução 0,1 mol/L de AgNO_3 ; solução 3 mol/L de HNO_3 ; solução 1 mol/L de NaOH .

Procedimento

- Preparar a solução amoniacal de NH_4Cl da seguinte forma:
 - a) Medir 2,5 mL de NH_4OH concentrado e colocar em um béquer;
 - b) Em seguida dissolver NH_4Cl nesta solução pouco a pouco até saturar a solução;
 - c) Transferir para uma proveta de 10 mL e completar o volume para 5 mL com NH_4OH concentrado;
 - d) Deixar esta solução em repouso até o momento do uso, tampada com um vidro de relógio.
- Preparar o complexo da seguinte maneira:
 - a) Pesar 2,5 g de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em um béquer pequeno e adicionar água destilada gota a gota com agitação, em quantidade mínima, até dissolver todo o sal;
 - b) Adicionar gradualmente 12,5 mL de solução concentrada de amônia. Neste ponto, a cor da solução deve mudar para azul;
 - c) Esfriar a solução em água corrente e adicionar 5 mL de solução amoniacal de NH_4Cl preparada no início da aula. Deixar em repouso por 15 minutos em banho de gelo;
- Isolamento e purificação do complexo:
 - a) Filtrar os cristais obtidos utilizando filtração à vácuo e lavá-los usando uma porção de 5 mL de NH_4OH concentrado, seguida de pequenas porções de álcool etílico e finalmente de éter,
 - b) Secar os cristais o máximo possível no próprio funil, deixando o sistema de vácuo funcionando;
 - c) Depois de secos, pesar os cristais obtidos. Anotar o resultado.
 - d) Calcular o rendimento prático da obtenção.

- Guarde o complexo obtido em frascos apropriados, com respectivo rótulo, em dessecador sob vácuo.

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

Materiais

Béquer de 50 e 100 mL; erlenmeyer; proveta de 10, 50, 100 mL; bastão de vidro; tubos de ensaio; estante para tubos de ensaios; contagotas; conjunto para filtração à vácuo (funil de Büchner; Kitassato; papel de filtro;bomba a vácuo); cápsula de porcelana grande (para banho de gelo); balança; espátula; vidro de relógio; pisseta; gelo; frascos para guardar o produto obtido.

Reagentes e indicadores

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; hidróxido de amônia a 37 %; solução 0,1 mol/L de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$; solução 0,1 mol/L de KSCN; álcool etílico; éter etílico; solução 0,1 mol/L de AgNO_3 ;

Procedimento

- Preparar o complexo da seguinte maneira:

- Pese 5,0 gramas de sulfato de cobre (II) e coloque num erlenmeyer em banho de gelo;
- Adicione 8 ml de amônia a 37% e 4,0 ml de água, com o erlenmeyer em banho de gelo;
- Adicione lentamente 8,0 ml de etanol, deixe em repouso por alguns minutos.

- Isolamento e purificação do complexo:

- Preparar 10 mL de uma solução amônia/etanol 1:1;
- Filtrar os cristais obtidos utilizando filtração à vácuo e lavá-los usando uma solução de amônia/etanol 1:1 (10 ml) e em seguida lave também com éter;
- Secar os cristais o máximo possível no próprio funil, deixando o sistema de vácuo funcionando;
- Depois de secos, transfira os cristais para um béquer;
- Pese os cristais obtidos e calcule o rendimento da reação.

- Guarde o complexo obtido em frascos apropriados, com respectivo rótulo, em dessecador sob vácuo.

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

Materiais:

Béquer de 50 e 100 mL; erlenmeyer; proveta de 10 e 50 mL; bastão de vidro; tubos de ensaio; estante para tubos de ensaios; bureta de 25 mL; conta-gotas; conjunto para filtração à vácuo (funil de Büchner; Kitassato; papel de filtro;bomba a vácuo); cápsula de porcelana grande (para banho de gelo); balança; espátula; vidro de relógio; pisseta; gelo; frascos para guardar o produto obtido.

Reagentes e indicadores:

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; NH_3 concentrado (25-28 % em massa ou 15 mol/L); ; NH_4Cl ; solução 3 mol/L de NaOH; álcool etílico; éter etílico.

Procedimento

- Preparar o complexo da seguinte maneira:

- Dissolver 1,25 g de NH_4Cl em 7,5 mL de NH_4OH concentrado em um béquer pequeno e transferir para uma cápsula de porcelana média;
- A esta solução adicionar 2,5 g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em pequenas porções, com agitação contínua;
- Adicionar uma quantidade muito pequena de carvão ativo;
- borbulhar continuamente oxigênio do ar através de uma trompa de água;
- Resfriar à temperatura ambiente e a seguir, em banho de gelo.

- Isolamento e purificação do complexo:

- Filtrar os cristais vermelhos obtidos utilizando filtração à vácuo e lavá-los com pequenas porções de água gelada e depois com álcool etílico e finalmente de éter,
- Secar os cristais o máximo possível no próprio funil, deixando o sistema de vácuo funcionando;
- Depois de secos, pesar os cristais obtidos. Anotar o resultado.
- Calcular o rendimento prático da obtenção.

Guarde o complexo obtido em frascos apropriados, com respectivo rótulo, em dessecador sob vácuo.

CONCLUSÃO

Nesta aula foi realizada a obtenção de complexos de níquel (II), cobre (II) e cobalto (III). As metodologias propostas na aula prática exemplificam um dos métodos mais comuns de preparo de compostos de coordenação: a simples adição dos reagentes seguida de reações de substituição de ligantes.

Através da atividade prática sobre síntese de complexos de coordenação foi possível praticar a notação e nomenclatura de compostos de coordenação, identificar o estado de oxidação e o número de coordenação da espécie central, a geometria do complexo, bem como relacionar a possibilidade de isomerismo nos compostos sintetizados.

RESUMO

Compostos de coordenação podem ser sintetizados por vários métodos. A escolha do método depende de vários fatores como grau de pureza requerido, tempo de síntese e tipo de complexo a ser formado. Um dos métodos mais comuns de preparo de compostos de coordenação é o de simples adição dos reagentes seguida de reações de substituição de ligantes.

As atividades experimentais foram divididas em vários módulos, os quais apresentaram metodologias para síntese dos complexos $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. Através das atividades experimentais realizadas é possível visualizar a formação de complexos hexacoordenados e tetraacoordenados.

Compostos em diferentes ambientes de coordenação (hexacoordenados e tetraacoordenados) foram obtidos, bem como metais com diferentes estados de oxidação foram utilizados. Procuramos nesta atividade prática utilizar um ligante monodentado típico: a amônia (NH_3).

A atividade prática proposta possibilita praticar a notação e nomenclatura de compostos de coordenação, identificar o estado de oxidação e o número de coordenação da espécie central, a geometria do complexo, bem como relacionar a possibilidade de isomerismo nos compostos sintetizados.





ATIVIDADES

1. Que tipo de método de preparação foi utilizado para síntese dos complexos de níquel, cobre e cobalto?
2. Qual é o estado de oxidação do níquel, cobre e cobalto nos complexos? E qual é a carga do íon complexo?
3. Qual é o número de coordenação da espécie central nos complexos?
4. Que geometrias podem ser adotadas pelos complexos sintetizados?
5. Qual é o precipitado formado quando se adiciona amônia ao sulfato de cobre (II)? E porque ao adicionar amônia em excesso ocorre a dissolução do precipitado inicialmente formado, $\text{Cu}(\text{OH})_2$?
6. Qual o rendimento prático do processo de síntese do complexo $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$?

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

1. Complexos metálicos de níquel, cobre e cobalto podem ser preparados por vários métodos. A escolha do método de síntese depende de vários fatores, dentre eles podemos destacar: grau de pureza requerido, tempo de síntese e tipo de complexo a ser formado. No caso desta atividade prática os complexos de níquel, cobalto e cobre foram preparados pelo método de adição dos reagentes seguida de reações de substituição de ligantes.

2. Para determinar o estado de oxidação da espécie central no complexo procede-se da seguinte maneira:

i) Verifica-se se o ligante é neutro, catiônico ou aniônico. Neste caso o ligante (NH_3) é neutro;

ii) Identifica-se se o composto de coordenação como aduto, complexo ou sal complexo. No caso dos compostos sintetizados na prática trata-se de complexos catiônicos.

iii) Procede-se o cálculo:

Para o complexo $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$:

Trata-se de um complexo catiônico com carga = + 2;

Carga dos ligantes = $6 * (0) = 0$

Carga do metal (Ni) = $x + (0) = +2$, logo a carga do metal é = +2.

Para o complexo $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:

Trata-se de um complexo catiônico com carga = + 2;

Carga dos ligantes = $4 * (0) = 0$

Carga do metal (Cu) = $x + (0) = +2$, logo a carga do metal é = +2.

Para o complexo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$:

Trata-se de um complexo catiônico com carga = + 3;

Carga dos ligantes = $6 * (0) = 0$

Carga do metal (Co) = $x + (0) = +3$, logo a carga do metal é = +3.

3. O número de coordenação é o número total de átomos doadores do ligante que estão diretamente ligados a espécie central. Nos complexos $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ e $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, há seis ligantes NH_3 e cada ligante doa um par de elétrons ao íon central, existe no total seis átomos doadores do ligante ligados ao íon metálico, logo o número de coordenação do íon metálico é seis ($\text{NC} = 6$) em cada complexo. No caso do complexo $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ há quatro ligantes NH_3 , logo o número de coordenação do íon metálico é quatro ($\text{NC} = 4$).

4. Complexos com número de coordenação 6, com seis ligantes iguais são quase invariavelmente octaédricos, logo os complexos $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ e $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ deverão ter geometria octaédrica; Já os complexos com número de coordenação igual a quatro podem ser tetraédricos ou quadrado planar. No caso do complexo $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ a geometria é quadrado planar.

5. O precipitado que forma-se ao se adicionar sulfato de cobre ao $\text{NH}_4(\text{OH})$ é o $\text{Cu}(\text{OH})_2$. A dissolução do precipitado formado inicialmente pode ser explicada: ao adicionar-se $\text{NH}_4(\text{OH})$ em excesso, a concentração do íon cobre diminui, fazendo com que o produto das concentrações de Cu^{2+} e OH^- fique menor que o produto de solubilidade do hidróxido de cobre (II). Assim, à medida que se adiciona mais NH_4OH o $\text{Cu}(\text{OH})_2$ vai sendo dissolvido. Simultaneamente, como em soluções aquosas de NH_3 a maior parte da amônia permanece na forma molecular, ocorre a coordenação desta com o cobre, formando o $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

AUTO-AVALIAÇÃO

1. Qual é a diferença entre um complexo metálico e um aduto?
2. Escrever todas as equações das reações que se passam na prática:
 - a) Obtenção do $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$,
 - b) Obtenção do $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e
 - c) Obtenção do $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$.



3. Explicar porque se pode lavar os cristais de $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, e $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ formados com álcool e éter e porque os solventes devem ser usados nesta ordem.
4. Após a separação destes cristais citados na questão anterior estes são lavados com álcool etílico e finalmente com éter. Pode-se substituir álcool etílico ou éter por água destilada? Explique.
5. Quais os rendimentos prático do processo de síntese de todos complexos?
6. A separação dos cristais na prática é feita por meio de filtração à vácuo. Qual ou quais as vantagens desta filtração sobre a filtração comum?
7. Considerando-se os produtos obtidos de acordo com a reação da síntese, qual seria uma maneira simples de se verificar se a reação está ocorrendo?
8. Qual é a diferença entre um composto inerte e um composto lábil?



PRÓXIMA AULA

Teorias de ligação em compostos de coordenação. (parte I)

REFERÊNCIAS

- COTTON, F. A.; WILKINSON, G.; **Química Inorgânica**. Rio de Janeiro: LTC, 1978.
- BASOLO, F.; JOHNSON, R. **Coordination Chemistry**, Editorial Reverté, 1978.
- LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. 5. ed, São Paulo:Edgard Blucher, 1999.
- VOGEL, A. I. **Análise Inorgânica Quantitativa**. 4. ed., Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1981.
- FLACH, S. E. **Introdução a Química Inorgânica Experimental**. 2. ed, Florianópolis: Editora da UFSC, 1990.