



Ciências | Química  
ULisboa | e Bioquímica

# QUÍMICA INORGÂNICA

## Trabalhos de Laboratório

2017 - 2018

Docentes:

Maria José Brito (Gab. 8.5.48)

Maria Helena Mendonça (Gab. 8.5.34)

Paulo Martinho (Gab. 8.6.24)

Tânia Morais (Gab. 8.6.22)



## Planeamento das Aulas de Laboratório

	Semana	Programação
1	26/2 – 02/3	Apresentação e problemas
2	05/3 – 09/3	Trabalho 1 – Complexos de ferro(III)
3	12/3 – 16/3	Trabalho 2 – Complexos de cobalto(III)
4	19/3 – 23/3	Trabalho 3 – Estados de oxidação do vanádio
	26/3 – 30/3	Férias da Páscoa
	02/4 - 06/4	
5	09/4 - 13/4	Trabalho 4 - Espectros electrónicos Trabalho 5 (início) - Síntese de perovskites
6	16/4 - 20/4	Esclarecimento de dúvidas / Problemas
7	23/4 – 27/4	Trabalho 5 (conclusão) - Análise de $KMF_3$ por DRX
	02/5	
8	07/5 – 11/5	Trabalho 6 - Ferroceno
9	14/5 – 18/5	Conclusão dos trabalhos / Esclarecimento de dúvidas
	21/5 – 20/5	
	29/05	Exame Prático

## Trabalhos de laboratório

## Índice

	Página
1. Complexos de ferro e algumas reacções de Fe(II) e Fe(III) .....	1
2. Complexos de cobalto e algumas reacções de Co(II) .....	5
3. Estados de oxidação do vanádio .....	11
4. Espectros electrónicos.....	17
5. Compostos de cobre(II) e níquel(II) com estrutura do tipo perovskite .....	21
6. Ferroceno.....	27

## Funcionamento das aulas de laboratório

- As aulas de laboratório têm escolaridade de 2 h/semana, mas funcionam em turnos de **3 horas** durante **9 semanas** (de acordo com o plano apresentado na página anterior).
- Os trabalhos devem ser previamente preparados e os questionários devem vir parcialmente preenchidos (requer consulta de bibliografia), de forma a serem concluídos e entregues durante a respectiva aula de execução.
- Todos os alunos devem ter um caderno de laboratório individual onde anotam todas as observações experimentais.

## Regras no laboratório

### Nunca

- ∅ Fumar, beber, comer ou guardar alimentos no laboratório
- ∅ Ingerir, inalar ou tocar com as mãos nos produtos químicos
- ∅ Realizar experiências não autorizadas
- ∅ Verter no esgoto os solventes a eliminar (existem recipientes próprios para recolha)
- ∅ Trabalhar sozinho no laboratório

### Sempre

- ✓ Preparar o trabalho previamente
- ✓ Conhecer os riscos e a segurança envolvidos no manuseamento dos reagentes, produtos e equipamento
- ✓ Conhecer a localização dos extintores de incêndio e outros equipamentos de segurança existentes no laboratório
- ✓ Usar sempre óculos de segurança e bata

## Avaliação:

**35% Prática** (nota mínima de 9,5) : 65% Teórica (nota mínima de 8,5).

A avaliação da Prática tem as seguintes componentes:

60%: Preparação dos Trabalhos e resposta aos questionários (em grupo) e Assiduidade e desempenho no Laboratório (Individual e em grupo).

40%: Exame Prático (Individual).

### Nota:

Os alunos com aprovação prática em 2015-16 e 2016-17 estão dispensados das aulas de laboratório e da avaliação prática.

Os alunos que tiverem obtido aprovação em anos anteriores, estão dispensados das aulas de laboratório, mas têm de realizar o exame prático.

# 1. Complexos de ferro e algumas reacções de Fe(II) e Fe(III)

## Objectivo

Preparação do complexo  $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ . Estudo de algumas reacções características dos iões Fe(II) e Fe(III). Cores de alguns complexos de Fe(III).

### 1. Preparação de trisacetilacetatoferro(III), $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ .

#### Reagentes

Cloreto férrico, acetilacetona (2,4-pentanodiona), metanol, acetato de sódio.

#### Procedimento

Dissolva num erlenmeyer 3,4 g de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em 20 mL de água e junte aproximadamente 4 mL de acetilacetona e 5 mL de metanol. A mistura adquire imediatamente uma coloração avermelhada. Deixe repousar durante 15 minutos, com agitação ocasional e adicione, em seguida, 8 g de acetato de sódio anidro em porções de cerca de 1 g, agitando energicamente o erlenmeyer após cada adição.

Arrefeça a mistura num banho de gelo (0 a 5°C) até que a precipitação de cristais vermelhos brilhantes esteja completa. Filtre à trompa, utilizando as águas-mães para garantir a total remoção do produto do erlenmeyer. Lave os cristais com um volume de ~5 mL de **água gelada** e repita a lavagem mais duas vezes.

Seque os cristais ao ar por sucção, pese e calcule o rendimento. Guarde o produto identificado num exsiccador para usar no trabalho 4.

### 2. Complexos de ferro(III)

#### Nota:

Estes testes são qualitativos e o volume de 2 mL é apenas aproximado. Marque os tubos de ensaio e tenha o cuidado de os ir agitando.

#### 2.1 Complexos de ferro(III) com tiocianato ( $\text{SCN}^-$ )

Adicione a cerca de 2 mL de solução contendo Fe(III) algumas gotas de solução de tiocianato de amónio 0,1 M. Agite e observe as cores.

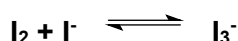
#### 2.2 Complexos de ferro(III) com oxalato ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ )

Adicione a cerca de 2 mL de solução contendo Fe(III) duas gotas de solução de tiocianato de amónio. Adicione, lentamente e com agitação, a essa solução, oxalato de sódio sólido e observe a cor final da solução. Verifique o que acontece se voltar a adicionar mais umas gotas de solução de tiocianato de amónio.

### 3. Estudo do equilíbrio $2 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{I}^- \rightleftharpoons 2 \text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$

a) Adicione a cerca de 2 mL de solução contendo Fe(III) algumas gotas de solução de KI. Para confirmar a formação de iodo, adicione à solução anterior 1 mL de  $\text{CCl}_4$  e agite. Registe as observações.

Note que o  $\text{I}_2$  gerado por oxidação de  $\text{I}^-$  reage com  $\text{I}^-$  adicional para dar  $\text{I}_3^-$ , de cor castanha, em solução aquosa:



b) Repita o ensaio anterior adicionando, **antes** da solução de KI, uma pequena porção de NaF sólido à solução. Verifique se o resultado é igual ou diferente do anterior.

#### 4. Cor dos aquocomplexos de Fe(III).

Dissolva um pouco de alúmen férrico (sulfato duplo de ferro(III) e amônio hidratado), em cerca de 1 mL de água destilada. Observe a cor da solução. Adicione, **gota a gota**, ácido nítrico concentrado até se observar mudança de cor. Em seguida junte, gota a gota, solução de NaOH 2 M e verifique o que acontece.

#### 5. Questionário

Acabe de preencher o questionário seguinte durante a aula e entregue-o no fim.

#### Bibliografia

R. D Cannon, M. Bochmann *in* "Inorganic Experiments" Ed by J. D. Wollins 2nd Ed., 2003, VCH, Weinheim.

N N Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2<sup>nd</sup> ed. Butterworth Heinemann 2002.

P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller, F. Armstrong *Inorganic Chemistry*, 4<sup>th</sup> Ed, 2006 Oxford University Press.

G. Svehla, *Vogel's Qualitative Inorganic Analysis*, Longman, London, 7<sup>th</sup> Ed., 1996.

**Q1. Complexos de ferro e algumas reacções de Fe(II) e Fe(III)**

Nº \_\_\_\_\_ Nome \_\_\_\_\_

Nº \_\_\_\_\_ Nome \_\_\_\_\_

Nº \_\_\_\_\_ Nome \_\_\_\_\_

**1. Preparação de trisacetilacetonatoferro(III).**

Reagente / Produto	Peso	Cor	Massa molec.	N.º de moles
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$				
$[\text{Fe}(\text{acac})_3]$				

Peso teórico de  $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$  ..... Rendimento:

Reacções envolvidas na preparação (parciais e global):

Solubilidade:
Água .....
Étanol .....
Éter etílico .....

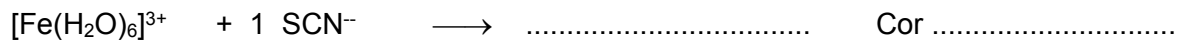
Desenhe esquematicamente a estrutura do complexo, indicando como se coordena ao Fe(III) o ião acetilacetonato. Este complexo apresenta isómeros? De que tipo? Represente-os.

Indique o estado de oxidação e a configuração electrónica do metal .....

Qual a função do acetato de sódio? Poderia ser substituído por hidróxido de sódio? Porquê?

## 2. Complexos de ferro(III)

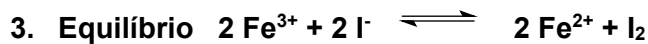
### 2.1 Complexos de ferro(III) com tiocianato (SCN<sup>-</sup>)



### 2.2 Complexos de ferro(III) com oxalato (C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>)



Qual dos dois complexos tem maior constante de formação? Justifique.



Forma-se iodo? a) ..... b) .....

Explique o que acontece quando se junta CCl<sub>4</sub>.

Interprete os resultados obtidos.

## 4. Cor dos aquocomplexos de Fe(III).

Escreva a equação que descreve a dissolução do alúmen férrico (sulfato de ferro e amónio, NH<sub>4</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O) em água. Que espécies de Fe(III) se formam em solução aquosa?

Interprete o que se passa com a adição de ácido nítrico.

E com a adição de hidróxido de sódio?



## 2. Complexos de cobalto e algumas reacções de Co(II)

### Objectivo

Preparação do complexo  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ . Estudo de algumas reacções do Co(II).

### 1. Preparação do cloreto de hexaaminocobalto(III), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ .

#### Reagentes

Cloreto de cobalto(II) hexahidratado, carvão activado, amónia concentrada,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

#### Procedimento

Prepare, num copo pequeno, uma solução contendo 4,5 g de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e 3 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  em 5 mL de água. Deite esta solução **quente** para um erlenmeyer contendo 0,5 g de carvão activado. Adicione à mistura 12,5 mL de amónia concentrada e arrefeça com água da torneira. Adicione **lentamente** 10 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 20 volumes ou a quantidade equivalente de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 30 volumes. No final da adição, aqueça a mistura a 60 °C e mantenha esta temperatura durante 15-20 minutos, até desaparecer o tom rosado (fazer o aquecimento na hotte).

Arrefeça a mistura em água corrente e depois em banho de gelo. Filtre o sólido à trompa. Transfira-o para um copo e dissolva-o numa solução de 1,5 mL de HCl concentrado em 40 mL de água, aquecendo até ferver. Quando todo o sólido, à excepção do carvão activado, estiver dissolvido, filtre a suspensão quente à trompa. Adicione ao filtrado 5 mL de HCl concentrado e arrefeça a solução em banho de gelo. Filtre os cristais à trompa e lave com pequenas porções (~5 mL) de etanol e éter etílico.

Pese o produto obtido e calcule o rendimento.

### 2. Reacções do Co(II).

Use a solução contendo Co(II) já preparada e realize as seguintes alíneas (os volumes são aproximados):

- A cerca de 2 mL de solução de Co(II), adicione solução de  $\text{NH}_3$  4 M gota a gota, até formação dum precipitado. Verifique se esse precipitado é solúvel em excesso de reagente. Registe as cores observadas.
- A cerca de 2 mL de solução de Co(II), adicione HCl concentrado, gota a gota, até se observar alteração de cor. Dilua com água, observe a nova cor e repita a adição de HCl concentrado.
- Coloque cerca de 2 mL de solução de Co(II) num copo muito pequeno e evapore até à secura numa placa de aquecimento. Observe as mudanças de cor.
- A cerca de 2 mL de solução de Co(II), adicione 2 mL de ácido acético 2 M e 2 mL de solução de nitrito de potássio 2 M e observe a formação dum precipitado.
- Complexo de EDTA ( $\{\text{HOOCCH}_2\}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}\{\text{CH}_2\text{COOH}\}_2$ ) com Co(II).

Introduza cerca de 2 mL de solução de Co(II) num tubo de ensaio e meça o pH com papel indicador. Adicione 2 mL de solução aquosa de EDTA (sal dissódico). Meça, de novo, o pH. Meça também o pH da solução de EDTA utilizada. Observe a cor da solução e compare com a cor da solução inicial.

### 3. Actividade catalítica do Co(II) na reacção entre o ião tartarato, $[(\text{CHOHCOO})_2]^{2-}$ , e o peróxido de hidrogénio

a) Introduza, num tubo de ensaio, 2 mL de solução de tartarato de sódio e potássio 0,4 M. Adicione 2 mL de água oxigenada a 20 volumes, aqueça até ferver um pouco e **deixe arrefecer**. Observe se se liberta algum gás.

Junte algumas gotas de solução de cloreto de cobalto(II) até a mistura ficar cor de rosa e pouse o tubo de ensaio. **Continue a observar a evolução da reacção** e registe as alterações.

b) Repita a experiência misturando no início as soluções de tartarato, água oxigenada e cloreto de cobalto(II). **Observe cuidadosamente e anote as transformações ocorridas durante 15-20 minutos.**

### 4. Questionário

Acabe de preencher o questionário seguinte durante a aula e entregue-o no fim.

### Bibliografia

J. D. Woollins, (Ed.) *Inorganic Experiments*, 2<sup>nd</sup> Ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2003.

G. F. Liptrot, *Inorganic Chemistry through Experiment*, Mills & Boon: London, 1980.

N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2<sup>nd</sup> Ed. Butterworth Heinemann 2002.

K. E. Purcell e J. C. Kotz, *Inorganic Chemistry*, Holt Saunders Int. Ed., 1977.

G. Svehla, *Vogel's Qualitative Inorganic Analysis*, Longman: London, 1996, 7<sup>a</sup> ed.

**Q2. Complexos de cobalto e algumas reacções de Co(II)**

Nº \_\_\_\_\_ Nome \_\_\_\_\_

Nº \_\_\_\_\_ Nome \_\_\_\_\_

Nº \_\_\_\_\_ Nome \_\_\_\_\_

**1. Preparação do complexo  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$** 

Reagente/Produto	Peso	Cor	Massa molec.	Nº de moles
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$				
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$				

Peso teórico de complexo.....

Rendimento:

Reacções envolvidas na preparação (parciais e global):

Por que razão se adiciona cloreto de amónio à solução inicial de Co(II) antes de adicionar  $\text{NH}_3$  concentrada? Escreva as equações das reacções que explicam a sua função.

Indique o estado de oxidação e a configuração electrónica do cobalto nos complexos  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$  e  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{N}_3]\text{Cl}_2$  e represente, para os dois compostos, o desdobramento dos níveis *d* e a distribuição electrónica do estado fundamental.

	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ - Co( ..... ), <i>d</i> ...	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ - Co( ..... ), <i>d</i> ...
Desdobramento e preenchimento dos níveis <i>d</i>		

**2. Reacções do Co(II)**

a) Escreva a equação da reacção entre o complexo de cobalto(II) existente na solução fornecida e a solução de amónia.

b) Espécie estável em água..... e em ácido clorídrico.....

Cores: .....

Geometria .....

Reacção:

c) Espécie em solução aquosa..... e após evaporação do solvente:.....

Cores: .....

Reacção:

d) Escreva as equações (parciais e global) que traduzem a formação do  $K_3[Co(NO_2)_6]$ .

Estado de oxidação do cobalto..... Configuração electrónica.....

O ligando coordena-se ao metal pelo átomo de O ou pelo de N?.....

O composto é diamagnético ou paramagnético? Justifique

e) Complexo de EDTA ( $\{(\text{HOOCCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2\}$ ) com  $\text{Co(II)}$ .

Solução	Cor	pH
Co(II) inicial		
EDTA		
Co(II) + EDTA		

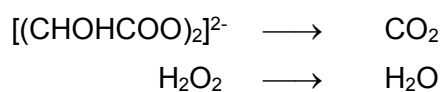
De acordo com os resultados anteriores, conclui que o EDTA é um ácido fraco ou forte? Justifique.

Escreva a equação da reacção e indique se ela explica a variação de pH da solução de  $\text{Co(II)}$ .

Desenhe esquematicamente a estrutura do complexo formado, admitindo que ele é octaédrico.

### 3. Actividade catalítica do $\text{Co(II)}$

A reacção entre o ião tartarato e o peróxido de hidrogénio pode ser traduzida pelas equações seguintes. Acerte-as e escreva a equação global.



Descreva as observações que fez ao longo da experiência e como sugerem o papel do  $\text{Co(II)}$  como catalisador.



### 3. Estados de oxidação do vanádio

#### Objectivo

Estudar os estados de oxidação do vanádio e algumas reacções do V(V).

#### 1. Estudo dos estados de oxidação do vanádio.

##### *Reagentes*

Solução 0,05 M em vanádio(V) (solução **A**). Permanganato de potássio, ácido sulfúrico 2 M, zinco em pó, sulfito de sódio.

##### *Procedimento*

#### Preparação de soluções

Prepare 250 mL de solução de permanganato de potássio 0,02 M. Verifique se todo o sólido se encontra bem dissolvido e tenha o cuidado de homogeneizar bem a solução. Antes de utilizar, transfira a solução para um frasco escuro.

Lave uma bureta de 50 mL e encha-a com a solução de permanganato de potássio.

#### i) Redução com zinco.

Antes de iniciar o trabalho, leia a técnica até ao fim e prepare o que for necessário.

Pipete 25 mL de solução A para um erlenmeyer, adicione 25 mL de água destilada, 50 mL de ácido sulfúrico 2 M e 3 g de zinco **em pó**. Aqueça a solução até redução completa do V(V) (cerca de 10 minutos, até atingir uma cor violeta). Entretanto, prepare a montagem para a filtração e aqueça a água destilada para as lavagens posteriores. Filtre a solução, **a ferver**, através dum funil com papel de filtro para outro erlenmeyer contendo 25 mL de solução de permanganato de potássio 0,02 M (use a bureta para medir este volume e, caso a solução tenha arrefecido enquanto preparou o filtro, volte a aquecê-la, tendo o cuidado de não a deixar ferver indefinidamente). Lave o primeiro erlenmeyer com água destilada a ferver e filtre as águas de lavagem, pelo mesmo papel de filtro, para o segundo. Não deixe arrefecer a solução. Complete a titulação com a solução de permanganato de potássio 0,02 M a 70-80 °C, considerando como ponto final da titulação o aparecimento duma cor rósea persistente.

#### ii) Redução com zinco e oxidação com ar.

Pipete 25 mL de solução A para um erlenmeyer, adicione 25 mL de água ácido sulfúrico 2 M e 3 g de zinco em pó. Aqueça a solução até redução completa do V(V) (cerca de 10 minutos; tome nota da cor) e filtre-a, **a ferver**, através de papel de filtro, para um quitasato vazio. Lavar o erlenmeyer e o papel de filtro como indicado na alínea anterior.

Adapte ao quitasato um tubo de vidro através de uma rolha furada, de forma a que o tubo mergulhe na solução e faça passar ar na solução durante 20 minutos, por ligação a uma trompa de água. Deixe repousar 15 minutos, observe a cor da solução e titule com a solução de permanganato de potássio 0,02 M a 70-80 °C.

### iii) Redução com sulfito de sódio.

Pipete 25 mL de solução A para um erlenmeyer, junte 25 mL de ácido sulfúrico 2 M e 1 g de sulfito de sódio sólido. Observe a cor da solução. Ferva para expulsar **completamente** o excesso de SO<sub>2</sub> (resultante da decomposição do sulfito) e titule a 70-80°C com a solução de permanganato de potássio 0,02 M.

## 2. Espécies de V(V) em função do pH

Coloque um pouco de pentóxido de vanádio sólido num tubo de ensaio e dissolva-o no mínimo de hidróxido de sódio 4 M, aquecendo se necessário. Adicione então, gota a gota, ácido sulfúrico 2 M e observe a mudança de cor da solução.

## 3. Questionário

Acabe de preencher o questionário seguinte durante a aula e entregue-o no fim.

### Bibliografia

F.C. Hentz, G.C. Long *J. Chem. Ed.*, 55(1), 55-56, 1978

N. N. Greenwood, A. Earnshaw *Chemistry of the Elements*, 2<sup>nd</sup> ed. Butterworth Heinemann 2002.

G. Svehla, *Vogel's Qualitative Inorganic Analysis*, Longman, London, 7<sup>th</sup> Ed., 1996.

F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6<sup>th</sup> ed., Wiley Interscience, 1999.



### Q3. Estados de oxidação do vanádio

Nº \_\_\_\_\_ Nome \_\_\_\_\_

Nº \_\_\_\_\_ Nome \_\_\_\_\_

Nº \_\_\_\_\_ Nome \_\_\_\_\_

#### Preparação da solução de $\text{KMnO}_4$

Peso de  $\text{KMnO}_4$  para preparar 250 mL de solução 0,02 M: .....g

#### 1. Estudo dos estados de oxidação do vanádio

Ensaio	Cores dos complexos de vanádio				Volume de $\text{KMnO}_4$ (mL)
	Inicial	Com sulfito	Com ar	Com zinco	
i					
ii					
iii					

Espécies em solução:

V(V) \_\_\_\_\_ V(IV) \_\_\_\_\_ V(III) \_\_\_\_\_ V(II) \_\_\_\_\_

a) Titulação do vanádio(II) com permanganato

Redução

Oxidação

Redox

b) Titulação do vanádio(III) com permanganato

Redução

Oxidação

Redox

c) Titulação do vanádio(IV) com permanganato

Redução

Oxidação

Redox

Por que razão, após redução de V(V) com zinco, a solução é filtrada para um erlenmeyer contendo 25 mL de solução de permanganato (e não para um recipiente vazio) e só depois é completada a titulação (ponto i)?

Calcule o número de electrões que foram transferidos nas três titulações que efectuou com  $\text{KMnO}_4$  (apresente os cálculos), a partir das concentrações e dos volumes da solução **A** e de titulante gasto em cada caso.

Com base nos resultados anteriores, preencha a tabela seguinte:

Ensaio	Estados de oxidação do vanádio				Volume de $\text{KMnO}_4$ (mL)	Nº de electrões trocados
	Inicial	Com sulfito	Com ar	Com zinco		
i						
ii						
iii						

Escreva as equações que traduzem os processos ocorridos nos três casos:

i) Reacção de vanádio(V) com zinco

Redução

Oxidação

Redox

ii) Reacção de vanádio(II) com  $\text{O}_2$

Redução

Oxidação

Redox

iii) Reacção de vanádio(V) com  $\text{SO}_3^{2-}$

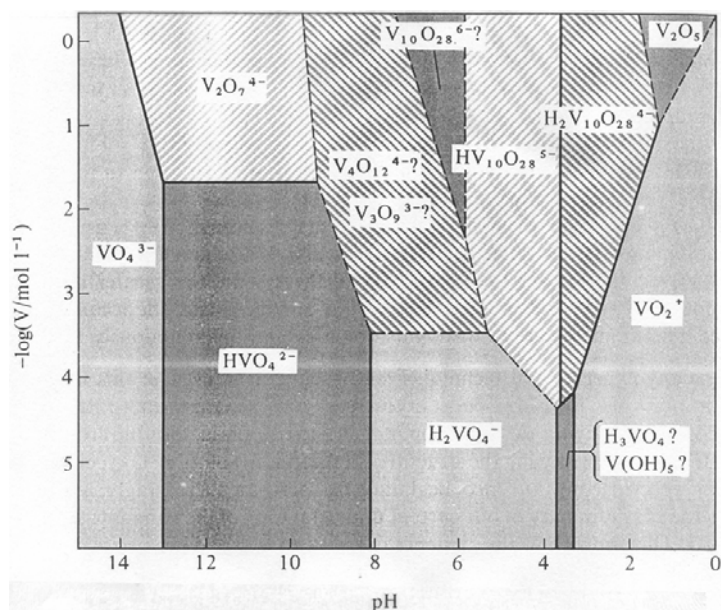
Redução

Oxidação

Redox

## 2. Espécies de V(V) em função do pH.

Considere o diagrama de especiação do vanádio em função do pH.



Qual o produto que se forma ao dissolver o pentóxido de vanádio em NaOH (espécie predominante em meio alcalino)? \_\_\_\_\_ (A). Escreva a equação da reacção.

Qual a espécie predominante em meio fortemente ácido? \_\_\_\_\_ (B)

Escreva a equação **global** que traduz as reacções que ocorrem ao diminuir o pH

(A + nH<sup>+</sup> → B)

## 4. Espectros Electrónicos

### Objectivo

Traçado de espectros electrónicos, entre 300 e 1100 nm, de vários complexos de metais da 1ª série de transição; determinação e interpretação das bandas de absorção. Estudo do efeito do elemento central e dos ligandos (série espectroquímica).

### 1. Preparação de soluções.

#### Reagentes

TiCl<sub>3</sub> (solução a 15%), NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, KCr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O, CrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O e [Fe(acac)<sub>3</sub>] (trabalho 1).

#### Procedimento

Prepare **soluções rigorosas** dos compostos acima indicados, em balões aferidos de 50 mL, (excepto outra indicação) procedendo do seguinte modo para cada solução:

Pese na balança analítica, num copo pequeno, a quantidade aproximada indicada de cada composto e **registre o peso rigoroso** (pode tarar o copo previamente). Em seguida, adicione um pequeno volume de água destilada até dissolver o produto, agite com uma vareta de vidro e aqueça um pouco, se necessário. Despeje a solução (arrefecida), com a ajuda da vareta, para um balão aferido e faça várias lavagens do copo, com pequenas quantidades de água destilada, para arrastar todo o produto do copo para o balão, tendo o cuidado de não atingir o traço de aferição. Quando o volume da solução no balão estiver próximo dos 50 mL, acabe de aferir com água destilada até ao traço. Por fim, homogeneíze a solução invertendo lentamente o balão (segurando na rolha) e voltando a endireitá-lo lentamente cerca de 20 vezes.

	Composto	Concentração aproximada (g / 50 mL)
1	TiCl <sub>3</sub>	10 mL de solução a 15% (p/p)
2	NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1,3
3	[Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>2</sub>	dissolver 0,65 g NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O em NH <sub>3</sub> 4M
4	KCr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	0,6
5	CrCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,5
6	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	0,65
7	[Fe(acac) <sub>3</sub> ]	0,015

## 2. Traçado de espectros.

### *Procedimento*

Trace os espectros electrónicos para cada um dos complexos na região de 300 a 1100 nm, usando células com um percurso óptico de 1 cm.

## 3. Questionário

Acabe de preencher o questionário seguinte durante a aula e entregue-o no fim.

### **Bibliografia**

C. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Prentice Hall, 2001.

D. F. Shriver, P. W. Atkins, *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, 3rd Ed. 1999.

N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2<sup>nd</sup> ed. Butterworth Heinemann 2002.

F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6 Ed., Wiley Interscience, 1999.

G. L. Miessler, D. A. Tarr *Inorganic Chemistry*, 2nd ed., Prentice-Hall Inc., NJ, 1999.

K. E. Purcell, J. C. Kotz, *Inorganic Chemistry*, Holt Saunders Int. Ed., 1977.

## Q4. Espectros Electrónicos

Nº \_\_\_\_\_ Nome \_\_\_\_\_

Nº \_\_\_\_\_ Nome \_\_\_\_\_

Nº \_\_\_\_\_ Nome \_\_\_\_\_

### 1. Preparação de soluções.

Calcule a **concentração exacta** (em **mol/L**) de todas as soluções preparadas, de acordo com a quantidade de composto pesada rigorosamente.

	Composto	Ião complexo em solução	Cor	Peso (g)	Massa molar (g/mol)	Concentração exacta (mol/L)
1	TiCl <sub>3</sub> ( .....% ; d = .....)					
2	NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O					
3	[Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>2</sub>					
4	KCr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O					
5	CrCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O					
6	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O					
7	[Fe(acac) <sub>3</sub> ]					

### 2. Traçado e análise de espectros.

Anexe os espectros a este questionário.

a) Assinale as bandas identificadas e indique, em cada espectro, a fórmula do ião complexo e a concentração exacta da solução.

Identifique todas as bandas que sejam relevantes para cada composto e calcule o coeficiente de extinção molar  $\epsilon$  (l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) para cada banda, de acordo com a lei de Lambert-Beer:

$$A = \epsilon lc \quad (A \text{ absorvância, } l \text{ percurso óptico, } c \text{ concentração}).$$

Calcule o valor de  $\Delta_{\text{oct}}$  (kJ mol<sup>-1</sup>) sempre que seja possível. Apresente os cálculos para o complexo 6.

**Consulte a bibliografia!**

Solução	Complexo em solução	Configuração electrónica $M( ), d^n$	Nº de bandas previsto	Bandas observadas ( $\lambda; A$ )	$\epsilon$ $l\ mol^{-1}cm^{-1}$	$\Delta_{oct}$ $cm^{-1}$
Ex	$[ML_6]^{x+}$	M(II), $d^6$	1	502; 0,850	23,3	19 920
1						
2						
3						
4						
5						
6						
7						

b) Compare o número de bandas observado com o número de bandas previsto para cada caso. Identifique e discuta eventuais exceções (bandas previstas e não observadas, assim como bandas que não resultem de transições  $d \rightarrow d$ ).

c) Construa uma série espectroquímica de ligandos e compare-a com os dados da literatura.



## 5. Compostos de cobre(II) e níquel(II) com estrutura do tipo perovskite

### Objectivo

Síntese de compostos de Cu(II) e Ni(II) com estruturas do tipo perovskite e sua caracterização por difracção de raios-X de pós (DRX). Observação das consequências do efeito de Jahn-Teller.

### 1. Preparação do composto $\text{KCuF}_3$

#### Reagentes

KF,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , etanol, acetona

#### Procedimento

Dissolva 0,06 moles de KF no mínimo volume de água destilada (~ 5 – 10 mL) contendo 2 gotas de  $\text{HNO}_3$  concentrado num copo de 100 mL. Aqueça a solução até à ebulição numa placa de aquecimento e mantenha-a próximo da ebulição enquanto adiciona, gota a gota, 0,02 moles de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dissolvido no mínimo volume de água. Lave as paredes do recipiente com mais alguns mililitros de água para arrastar toda a solução do cloreto metálico e adicione-a ao copo contendo a solução de fluoreto.

Depois de completar a adição da solução de cloreto, retire o copo da placa de aquecimento e adicione 15 mL de água fria. Quando o precipitado estiver depositado, filtre-o sob vácuo. Lave-o depois duas vezes com etanol (~10 mL) e, em seguida, duas vezes com acetona (~10 mL). Deixe secar em vácuo durante alguns minutos. Pese o produto e calcule o rendimento.

Guarde-o numa placa de *Petri* devidamente identificada, para a análise por DRX.

### 2. Preparação do composto $\text{KNiF}_3$

KF,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , etanol, acetona

Proceda de modo análogo ao descrito para a preparação anterior, utilizando  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em vez de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

### 3. Caracterização dos produtos

Trace o difractograma de raios-X de pós das amostras, entre 10 e 60° (2 $\theta$ ).

### 4. Questionário

Acabe de preencher o questionário durante a aula de conclusão e entregue-o no fim.

### Bibliografia

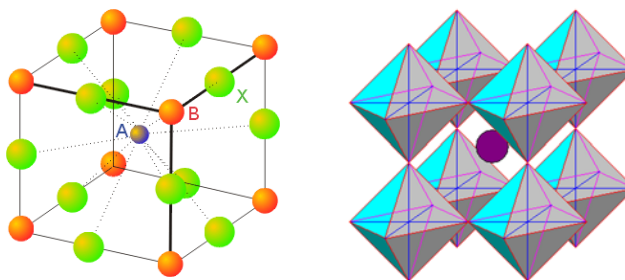
R. H. Langley, C. K. Schmitz, M. B. Langley, *J. Chem. Ed.* **1984**, 61, 643.

## Anexo

### 1. Introdução

A estrutura do tipo perovskite é a adoptada pelo mineral do mesmo nome ( $\text{CaTiO}_3$ ). É uma estrutura comum, do tipo  $\text{ABX}_3$ , em que A é geralmente um metal alcalino ou alcalino-terroso, B um metal de transição e X oxigénio, sendo também conhecidas perovskites em que X é um halogéneo, como é o caso dos compostos  $\text{KCuF}_3$  e  $\text{KCoF}_3$ .

Nesta estrutura, o metal B tem coordenação octaédrica ( $\text{BX}_6$ ) e a unidade estrutural pode ser esquematicamente representada tal como mostra a figura seguinte, onde se apresenta a unidade duma estrutura cúbica:



Representação esquemática da estrutura do tipo perovskite ( $\text{CaTiO}_3$ )

Embora a estrutura seja geralmente descrita como cúbica ( $a = b = c$ ), muitos compostos deste tipo apresentam uma distorção que pode originar estruturas tetragonais ( $a = b \neq c$ ) ou ortorrômbicas ( $a \neq b \neq c$ ).

A análise da estrutura de um composto cristalino deste tipo pode ser facilmente realizada por difracção de raios-X de pós. A periodicidade duma estrutura cristalina faz com que se possam considerar planos de átomos/iões equidistantes nas diferentes direcções do espaço.

A difracção de Bragg ocorre quando a radiação electromagnética (neste caso, radiação X) é difractada por planos equivalentes. Um composto cristalino difracta a radiação-X, de acordo com a lei de Bragg:

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$$

em que:

$\lambda$  = comprimento de onda da radiação utilizada

$d_{hkl}$  = distância interplanar de uma dada família de planos (Å)

$\theta$  = ângulo de difracção

Assim, um difratograma de raios-X de pós (intensidade da radiação difractada em função do ângulo difractado,  $2\theta$ ) apresenta vários picos, que correspondem à difracção da radiação por uma determinada família de planos ( $d_{hkl}$  iguais).

Quando a estrutura do composto é conhecida, a análise do difratograma de raios-X de pós do produto obtido pode ser feita por comparação dos valores das distâncias entre planos ( $d_{hkl}$ ) obtidas para cada pico de difracção com os valores esperados, nomeadamente recorrendo a uma base de dados.

Para um sistema cristalino cúbico, a relação geométrica entre a distância interplanar ( $d_{hkl}$ ) de cada plano e o parâmetro de malha ( $a$ ) é dada por:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

Os índices (h k l) identificam os planos cristalinos e, a título de exemplo, pode referir-se que os planos (1 0 0), (0 1 0) e (0 0 1) numa estrutura cúbica representam as faces do cubo, pelo que constituem uma família de planos ( $d_{hkl}$  equivalentes), difractando ao mesmo valor de  $2\theta$ . Assim, é fácil perceber que uma estrutura cúbica apresentará um número de picos inferior ao de uma estrutura tetragonal ou ortorrômbica.

Após a identificação do plano que deu origem a cada pico de difracção (verificando também a inexistência de picos extra) pode então determinar-se o(s) parâmetro(s) de malha ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) da estrutura obtida, usando as expressões resumidas na tabela seguinte:

Sistema cristalino	Equação
Cúbico	$1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2) / a^2$
Tetragonal	$1/d^2 = (h^2 + k^2) / a^2 + (l^2 / c^2)$
Ortorrômbico	$1/d^2 = (h^2/a^2) + (k^2 / b^2) + (l^2 / c^2)$

## 2. Alguns exemplos de resultados de difracção de raios-X de compostos com estrutura perovskite

Dados de difracção de dois compostos com estrutura do tipo perovskite, usando como fonte de radiação uma ampola de cobre:

Estrutura cúbica ( $a = 4,000 \text{ \AA}$ ) Difractograma entre 10 e 60° ( $2\theta$ )			
h k l	$2\theta(^{\circ})$	d (Å)	I (%)
1 0 0	22,206	4,00000	32
1 1 0	31,607	2,82843	100
1 1 1	38,969	2,30940	6
2 0 0	45,306	2,00000	62
2 1 0	51,013	1,78885	13
2 1 1	54,960	1,6693	36

Estrutura tetragonal ( $a = 4,138 \text{ \AA}$ ; $c = 3,933 \text{ \AA}$ ) Difractograma entre 20 e 60° ( $2\theta$ )			
h k l	$2\theta(^{\circ})$	d (Å)	I (%)
1 0 0	21,457	4,13800	37
0 0 1	22,589	3,93300	16
1 1 0	30,527	2,92601	54
1 0 1	31,353	2,85077	100
1 1 1	38,310	2,34759	6
2 0 0	43,716	2,06900	66
0 0 2	46,122	1,96650	27
2 1 0	49,196	1,85057	8
2 0 1	49,755	1,83109	8
1 0 2	51,404	1,77614	7
2 1 1	54,777	1,67447	38
1 1 2	56,323	1,63214	17

**Q5. Compostos de cobre(II) e níquel(II) com estrutura do tipo perovskite**

Nº \_\_\_\_\_ Nome \_\_\_\_\_

Nº \_\_\_\_\_ Nome \_\_\_\_\_

Nº \_\_\_\_\_ Nome \_\_\_\_\_

**1. Preparação da perovskite  $\text{KCuF}_3$** 

Composto	Peso (g)	Cor	Massa molec.	Nº de moles
KF				
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$				
$\text{KCuF}_3$				

Peso teórico de composto: .....

Rendimento:

Reacções envolvidas na preparação (parciais e global):

**2. Preparação da perovskite  $\text{KNiF}_3$** 

Composto	Peso (g)	Cor	Massa molec.	Nº de moles
KF				
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$				
$\text{KNiF}_3$				

Peso teórico de composto: .....

Rendimento:

Reacção global da preparação:

### 3. Caracterização dos produtos por difracção de raios-X

Identifique o sistema cristalino dos dois compostos por comparação dos resultados com os dados das tabelas da página 23:

$\text{KNiF}_3$  .....

$\text{KCuF}_3$  .....

Indexe os dois difractogramas obtidos, i.e, identifique o plano cristalino que originou cada pico de difracção. Selecione os picos que considerar mais adequados e utilize esses dados para calcular os valores dos parâmetros de malha dos dois compostos.

Nota: anexe os difractogramas obtidos.

#### $\text{KNiF}_3$

h	k	l	$2\theta$ (°)	d (Å)	Intensidade relativa	Parâmetro de malha calculado

Valor médio do(s) parâmetro(s) de malha calculado(s): .....

#### $\text{KCuF}_3$

h	k	l	$2\theta$ (°)	d (Å)	Intensidade relativa	Parâmetro de malha calculado

Valor médio do(s) parâmetro(s) de malha calculado(s): .....

Configurações electrónicas: Ni(II) ..... Cu(II) .....

Com base na estrutura esquemática apresentada na página 22, faça uma estimativa das distâncias M-X (axiais e equatoriais) nos dois compostos e represente as suas estruturas.

Represente o desdobramento e o preenchimento dos níveis *d* para o Cu(II) e o Ni(II) nos dois compostos, considerando apenas a sua primeira esfera de coordenação, e justifique a estrutura observada para cada um deles.

Faça uma estimativa dos parâmetros de malha e compare com os resultados obtidos, considerando que os valores dos raios iónicos são os seguintes:

$$r(\text{F}^-) = 1,33 \text{ \AA} \quad r(\text{Ni}^{2+}) = 0,69 \text{ \AA} \quad r(\text{Cu}^{2+}) = 0,73 \text{ \AA},$$

## 6. Ferroceno

### Objectivo

Preparação do complexo organometálico  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ , ferroceno.  
[[ $\text{C}_5\text{H}_5$ ] $^-$ ] = ciclopentadienilo = Cp)]

### 1. Preparação do complexo bisciclopentadieniloferro(II), $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$

#### Reagentes

Diciclopentadieno ( $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ ), cloreto de ferro(II) tetrahidratado, KOH, dimetilsulfóxido (DMSO,  $\text{Me}_2\text{SO}$ ), HCl 2M.

#### Procedimento

*Prepare o ciclopentadieno por cracking térmico do diciclopentadieno, utilizando a montagem de destilação instalada numa das hottes do laboratório. (Nota: o ciclopentadieno é instável à temperatura ambiente, pelo que deve utilizar uma amostra recentemente preparada).*

*Enquanto decorre a destilação do diciclopentadieno, pese 6,5 g de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , moa num almofariz até ficar um pó fino e dissolva em 25 mL de DMSO, num erlenmeyer de 100 mL, agitando frequentemente com movimentos circulares. No caso de o solvente contactar com a pele, lave imediatamente com água corrente.*

Adapte ao braço de um quitasato de 300 mL um tubo de borracha com cerca de 5 cm e uma pinça de Mohr. Na boca do quitasato coloque uma rolha furada com um tubo de carga. Introduza no quitasato 25 g de KOH, 60 mL de éter dietílico e agite durante 10 minutos para dissolver o mais possível.

Junte 8 mL de ciclopentadieno recém destilado e agite durante mais 10 minutos. Pelo tubo de carga adicione, **gota a gota**, a solução de cloreto ferroso, durante cerca de 45 minutos, continuando a agitar com frequência. Se o éter entrar em ebulição, porque a reacção é exotérmica, abra a pinça para evitar o excesso de pressão.

Terminada a adição, continue a agitar vigorosamente durante mais 30 minutos.

**Decante cuidadosamente a camada de éter do erlenmeyer** (fase superior, que contem o ferroceno dissolvido) **para uma ampola de decantação. Tente evitar que a fase aquosa passe para a ampola.** Lave duas vezes com porções de 25 mL de HCl 2 M para neutralizar o excesso de base. Lave mais duas vezes com porções de 25 mL de água e retire a fase aquosa após cada lavagem.

Evapore cuidadosamente o éter (na hotte) com a corrente fria de um secador de cabelo. Depositam-se cristais de ferroceno impuro. Pese o produto e calcule o rendimento.

## 2. Purificação do ferroceno por sublimação

Transfira parte do produto impuro para um cristalizador. Tape-o com um vidro de relógio ou com uma placa de *Petri* e aqueça em banho de areia, na hotte, a uma temperatura inferior a 100 °C para sublimar o ferroceno. Recolha os cristais que se depositam no vidro de relógio (ou na placa de *Petri*) e pese-os. Calcule o rendimento da sublimação.

## 3. Caracterização

Teste a **solubilidade** do complexo em água, etanol e éter dietílico.

Meça o **ponto de fusão** do composto sublimado e compare-o com o valor tabelado.

## 4. Questionário

Acabe de preencher o questionário seguinte durante a aula e entregue-o no fim.

## Bibliografia

L. Pratt and J. D. Woollins, *Ferrocene, ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Fe, and its derivatives*, in *Inorganic Experiments*, J. D. Woollins, VCH Weimheim, N. Y.

D. F. Shriver, P. W. Atkins, *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, 3rd Ed. 1999.

N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2<sup>nd</sup> ed. Butterworth Heinemann 2002.

K. E. Purcell, J. C. Kotz, *Inorganic Chemistry*, Holt Saunders Int. Ed., 1977.

F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6<sup>th</sup> Ed., Wiley Interscience, 1999.



**Q6. Ferroceno**

Nº \_\_\_\_\_ Nome \_\_\_\_\_

Nº \_\_\_\_\_ Nome \_\_\_\_\_

Nº \_\_\_\_\_ Nome \_\_\_\_\_

**1. Preparação do bisciclopentadienilferro(II), [Fe( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>].**

Reagente/Produto	Peso	Cor	Massa molec.	Nº de moles
FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O				
[Cp <sub>2</sub> Fe]				
[Cp <sub>2</sub> Fe] sublimado				

Peso teórico de ferroceno:.....

Rendimento:

Rendimento da sublimação:

Reacções envolvidas na preparação (parciais e global):

**Solubilidade:**

Água .....

Etanol .....

Éter etílico .....

**Ponto de fusão:**

Experimental.....

Tabelado .....

Estrutura do complexo (desenhe esquematicamente):

O Cp pode ligar-se a metais de transição de formas diferentes da que se observa no ferroceno. Desenhe esquematicamente os modos de coordenação com hapticidade 1 e 3 no grupo MCp.

Compare a estrutura electrónica do  $[\text{Cp}_2\text{Fe}]$  com a do  $[\text{Cp}_2\text{Co}]$  e a do  $[\text{Cp}_2\text{Ni}]$  e preveja as propriedades magnéticas dos três compostos.

	$[\text{Cp}_2\text{Fe}]$	$[\text{Cp}_2\text{Co}]$	$[\text{Cp}_2\text{Ni}]$
Configuração electrónica			
Nº e <sup>-</sup> de valência (NEV)			
Desdobramento e preenchimento dos níveis <i>d</i>			

Qual deles deverá ser o melhor redutor? Justifique.

Existe um número muito maior de compostos organometálicos com ligandos Cp do que com arenos. Qual será a principal razão?

Esquematize a reacção responsável pela tendência do ciclopentadieno para dimerizar, à temperatura ambiente.