



Universidade Estadual de Maringá

Departamento de Química

Av. Colombo 5790, CEP 87020-900 - Maringá - Paraná - Brasil

Web site: www.dqi.uem.br

QUÍMICA INORGÂNICA EXPERIMENTAL II

(4045 - Licenciatura)

(3215 - Bacharelado)

PROCEDIMENTOS – AULAS PRÁTICAS

Aula	Página
Prática 1	02
Prática 2	05
Prática 3	07
Prática 4	09
Prática 5	11
Prova 1	
Prática 6	13
Prática 7	15
Prática 8	16
Prova 2	

PRÁTICA NÚMERO 1:

PREPARAÇÃO DO CLORETO DE HEXAMINCOLBALTO(III)



PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Atenção: FAZER TUDO DENTRO DA CAPELA!!!

a) em um béquer de 250mL, pesar 4,0g de cloreto de amônio e 6,0g de cloreto cobaltoso hexahidratado. Em seguida, adicionar 20 mL de água destilada e, sob agitação usando uma barra magnética, aquecer até ebulição sobre uma chapa de aquecimento (ebulir por 2 min após a cor ficar azulada). Cessar o aquecimento e aguardar resfriamento da mistura.

b) inserir o béquer em banho de gelo por 5 min. Após resfriado, retire a barra magnética, e ainda no banho de gelo, cuidadosamente e sob agitação constante (com bastão de vidro), adicionar, em pequenas alíquotas (agitando a cada adição), 25 mL de hidróxido de amônio concentrado (atenção: se o NH_4OH for velho o experimento não vai dar certo!).

c) ainda no banho de gelo, adicionar **AOS POUCOS**, 30 mL ($\pm$ de 3/3 mL) de peróxido de hidrogênio 30 ou 35 volumes, agitando vigorosamente a cada adição (com bastão de vidro). Após adicionar todo o peróxido manter em repouso no banho de gelo por 5 minutos. Atenção: ao adicionar o H_2O_2 a mistura aquece, então verifique sempre a quantidade de gelo!)

d) coloque uma barra magnética pequena (para não bater no termômetro) dentro do béquer e leve-o para a chapa de aquecimento e aqueça a solução até 50 °C, em seguida retire o béquer do aquecimento e adicione (aos poucos) uma espátula cheia de carvão ativo mantendo sob agitação com bastão de vidro. Recoloque a solução sobre a chapa de aquecimento e aumente a temperatura mantendo entre 60°C e 64°C por 30 min (agitando constantemente e **não ultrapassar 65°C**), CUIDADO COM A INÉRCIA TÉRMICA! Logo em seguida cessar o aquecimento e aguardar esfriamento colocando o béquer sobre uma tela de amianto.

e) retire a barra magnética (peixinho) com auxílio de uma pinça e transferir o béquer para o banho de gelo e, após 15 min, filtrar usando kitassato e funil de Büchner e reservar o papel de filtro (pois o material estará no papel de filtro – use um vidro de relógio). Enquanto parte da equipe executa essa etapa, um outro integrante da equipe pode preparar a solução da próxima etapa (letra f, mas não com muita antecedência pois o HCl evapora!).

f) em um outro béquer de 250 mL, aquecer até ebulição uma mistura contendo 50 mL de água destilada e 3 mL de ácido clorídrico concentrado. Atenção: essa parter pode ser feita na bancada usando o bico de Bunsen (ou Mecker), tripé e tela de amianto.

g) A esta solução em ebulição (f), adicionar o papel de filtro juntamente com o sólido preparado anteriormente (agitar com bastão de vidro e retirar o papel de filtro). Esperar voltar a entrar em ebulição e manter em ebulição por 5 min.

h) com a solução **AINDA QUENTE**, filtrá-la em papel de filtro pregueado e funil de vidro comum, para separação do carvão ativo.

- i) sob agitação com bastão de vidro, adicionar ao filtrado 15 mL de ácido clorídrico concentrado, homogeneizar a solução e em seguida esfriar em banho de gelo até observar um precipitado alaranjado (10 a 15 min).
- j) etiquetar um funil de vidro sinterizado (no. 2 ou 3) com o **número da prática**, nome do professor e nome da equipe. CUIDADO: não usar funil muito poroso (usar funil número 3).
- k) filtrar a solução e lavar com ACETONA ou ETANOL frio a vontade (água NÃO!). Guardar em dessecador.

Bibliografia para consulta:

- 1) F. Basolo e R. Johnson, Química de los Compuestos de Coordinación, Editorial Reverté, Barcelona, 1980, p. 87 a 93.
- 2) D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford, *Inorganic Chemistry*, 2ª edição, Oxford University, Oxford, 1994, p. 488.
- 3) N. N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, Butterworth/Heinemann, Oxford, 1980, capítulo 26 (complexos).
- 4) J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry - Principles of Structure and Reactivity*, 4ª edição, Harper Collins, New York, 1993.

Exercícios de Aprendizado

- 1) Por que, no início da reação, parte-se de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Co^{2+}) e não do $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Co^{3+}), já que teremos que oxidar o Co^{2+} a Co^{3+} ?
- 2) Por que a amônia é capaz de substituir os ligantes acquo (H_2O) do composto de partida?
- 3) Baseando-se na Teoria do Campo Cristalino, explique porque é mais viável fazer a substituição dos ligantes H_2O pelos ligantes NH_3 ANTES da etapa de oxidação do Co^{2+} a Co^{3+} .
- 4) Por que adicionamos carvão ativo?
- 5) Por que adicionamos NH_4OH ANTES da etapa de oxidação?
- 6) Por que adicionamos também NH_4Cl no início?
- 7) Por que adicionamos H_2O_2 a frio?
- 8) Por que na última etapa adicionamos HCl e aquecemos?
- 9) Por que o $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ não se reduz facilmente a Co(II) mas o $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ se reduz com facilidade a Co(II) ?

PRÁTICA NÚMERO 2

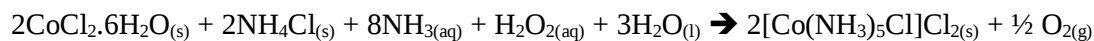
PREPARAÇÃO DO CLORETO DE PENTAMINCLOROCOBALTO(III)



PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

- Em um béquer de 100 mL pese 1,7 g de cloreto de amônio (NH_4Cl) e em seguida, dentro da capela, utilizando uma proveta, adicione 10 mL de NH_4OH . Leve a um agitador (utilizar barra magnética) e mantenha a agitação até dissolução do sólido (sem aquecimento). Trabalhar sempre dentro da capela!
- Em um vidro de relógio pese 4,5 g de CoCl_2 (cloreto cobaltoso) e usando uma espátula adicione aos poucos à mistura anterior. Em seguida adicione aos poucos, usando uma proveta de 5mL, um total de 2,7 mL de H_2O_2 30 volumes.
- Em seguida, com cuidado e ainda sob agitação constante, adicione aos poucos, usando uma proveta, 12 mL de HCl concentrado.
- Ainda sob agitação constante, aqueça a mistura até 85°C por 15 minutos.
- Retirar do aquecimento, retirar a barra magnética, e aguardar esfriar à temperatura ambiente e então levar para banho de gelo até formar um pó de cor púrpura (aproximadamente 20 min).
- Filtrar em funil de vidro sinterizado e lavar o material 2 vezes com 25 mL de água destilada gelada e depois 2 vezes com 15 mL de etanol.

Reação simplificada:



Bibliografia para consulta:

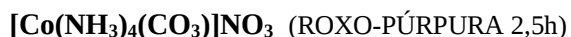
- 1) F. Basolo e R. Johnson, Química de los Compuestos de Coordinación, Editorial Reverté, Barcelona, 1980, p. 87 a 93.
- 2) D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford, *Inorganic Chemistry*, 2ª edição, Oxford University, Oxford, 1994, p. 488.
- 3) N. N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, Butterworth/Heinemann, Oxford, 1980, capítulo 26 (complexos).
- 4) J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry - Principles of Structure and Reactivity*, 4ª edição, Harper Collins, New York, 1993.

Exercícios de Aprendizado

- 1) Como os pesquisadores puderam comprovar que a substituição do grupo CO_3^{2-} no composto de partida pelo grupo H_2O ocorre sem a quebra da ligação Co-O?
- 2) Após a formação do complexo 2, adiciona-se NH_4OH em excesso, ou seja, mais NH_3 . Poderíamos pular essa etapa e adicionar diretamente o HCl ? Se sua resposta for sim, qual(is) seria(m) o(s) produto(s) formado(s) e porque? Se sua resposta for não, por que então colocar um excesso de NH_3 ?

PRÁTICA NÚMERO 3

PREPARAÇÃO DO NITRATO DE TETRAAMINCARBONATOCOBALTO(III)



PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

FAZER TUDO DENTRO DA CAPELA

- Pesar 5 g de carbonato de amônio diretamente dentro de um béquer de 250 mL (se possível pesar dentro da capela). Adicionar 30 mL de hidróxido de amônio concentrado. Aquecer sobre a chapa de aquecimento e agitar até dissolução (usar barra magnética grande).
- Em um béquer de 50 mL, dissolver 4 g de nitrato cobaltoso hexahidratado em 15 mL de água destilada (se não dissolver pode aquecer brandamente). Adicionar essa solução aos poucos sobre a solução preparada em (a). Cessar o aquecimento, aguardar esfriar em cima de uma tela de amianto e em seguida colocar em banho de gelo por 10 minutos. **ATENÇÃO: TEM QUE ESTAR BEM RESFRIADO ANTES DE ADICIONAR O PERÓXIDO!**
- Em seguida, ainda no banho de gelo, adicionar lentamente e aos poucos 2,5 mL de peróxido de hidrogênio 30 volumes (ou 35 volumes) com agitação constante usando bastão de vidro. Depois de adicionar todo o peróxido manter em banho de gelo por 5 min. Retire do banho de gelo e aguarde atingir temperatura ambiente.
- Dentro da capela e com agitação constante aquecer a mistura até evaporar metade da quantidade inicial (leia próximo item!). **EVITAR QUE A SOLUÇÃO ENTRE EM EBULIÇÃO VIOLENTA** (para não degradar o composto). Obs. Não deixar a chapa de aquecimento no máximo! Obs: não pode ultrapassar 85 °C senão degrada o composto!
- Enquanto estiver evaporando (desligar o exaustor para facilitar a evaporação), adicionar em pequenas porções 2,0 g de carbonato de amônio (pese em um vidro de relógio e use uma espátula – pesar dentro da capela). **EVITE INALAR VAPORES!** Após adicionar todo o carbonato de amônio, retirar do aquecimento (colocar sobre uma tela de amianto).
- Após esfriado a temperatura ambiente, retire a barra magnética e coloque a solução em banho de gelo até que se forme um pó de cor rosa (aprox. 15 minutos).
- Etiquetar um funil de vidro sinterizado (no. 2 ou 3) com dados da prática. Filtrar o produto lavando com água destilada **GELADA** (20mL, porque é solúvel em água!) e depois com etanol ou acetona (25 mL).

Bibliografia para consulta:

- 1) F. Basolo e R. Johnson, Química de los Compuestos de Coordinación, Editorial Reverté, Barcelona, 1980, p. 87 a 93.
- 2) D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford, *Inorganic Chemistry*, 2ª edição, Oxford University, Oxford, 1994, p. 488.
- 3) N. N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, Butterworth/Heinemann, Oxford, 1980, capítulo 26 (complexos).

4) J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, Inorganic Chemistry - Principles of Structure and Reactivity, 4^a edição, Harper Collins, New York, 1993.

5)

Exercícios de Aprendizado

1) Por que adiciona-se CO_3^{2-} no início da reação se a substituição só ocorre na última etapa? E porque adiciona-se mais CO_3^{2-} na última etapa?

2) Por que não é necessário colocar carvão ativo para substituir os 6 ligantes H_2O do composto de partida por 6 ligantes NH_3 ?

3) O que acontece se adicionarmos também carvão ativo na última etapa? (ou seja, junto com o carbonato de amônio)

PRÁTICA NÚMERO 4

PREPARAÇÃO DO TRIAMINTRINITROCOBALTO(III)



PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

a) Em um vidro de relógio, pesar 3,5 g de carbonato de cobalto.

Daqui pra frente fazer todas as preparações dentro da capela !!!

b) Em um béquer de 100 mL levar para aquecimento uma mistura contendo 20 mL de água e 5 mL de ácido acético glacial (ácido acético glacial = livre de água).

c) Assim que iniciar a ebulição, adicionar o carbonato de cobalto, agitando a solução para dissolvê-lo (usar agitador e barra magnética). Após dissolvido (cerca de 4 min), cessar o aquecimento, retirar a barra magnética e deixar esfriar à temperatura ambiente sobre uma tela de amianto. OBS.: enquanto esfria, continuar o procedimento. Obs: forma-se uma espuma marrom, então para abaixar essa espuma agite com um bastão de vidro.

d) Em um béquer de 250 mL pesar 7,5 g de nitrito de sódio e em seguida adicionar 35 mL de hidróxido de amônio concentrado. Agitar até dissolução do sal com bastão de vidro.

e) Juntar as soluções adicionando a solução do item c à solução do item d, homogeneizar e aguardar esfriar. Levar a mistura para banho de gelo. Aguardar 7 minutos (no banho de gelo).

f) Ainda em banho de gelo, adicionar lentamente e aos poucos (de 1 em 1 mL), sempre agitando com bastão de vidro 8,0 mL de H_2O_2 30 volumes (ou 5,0 mL se for 50 volumes), após adicionado, agite por ~5 minutos.

g) Manter a mistura em banho de gelo por 20 minutos. Enquanto aguarda o resfriamento, pesar em um vidro de relógio 7,5 g de carbonato de amônio junto com 0,5 g de carvão ativo (PESAR DENTRO DA CAPELA SE POSSÍVEL).

h) Após passado os 20min do item anterior, adicionar o conteúdo do vidro de relógio (aos poucos!!!) e levar a mistura para aquecimento com agitação constante (usar barra magnética).

i) Marcar o volume da mistura no béquer com uma caneta adequada.

j) Aquecer até que a solução comece a entrar em ebulição e a partir desse ponto comece a contar o tempo. Enquanto a solução ficar em ebulição não deixar o nível baixar mais de 1/5 da medida inicial (para isso, marque o nível inicial com uma caneta e quando necessário adicione água quente, utilize um béquer de 50 mL com água no mesmo aquecedor). Deixar ebulir por 30 min, ou até ser observado um pó amarelo na superfície ou nas paredes do béquer. IMPORTANTE: não deixar abaixar o volume mais de 1/5 do volume inicial e só adicionar água se for necessário! Obs: mantenha uma boa quantidade de água quente para o próximo item!

k) Utilizando um funil e papel de filtro **pregueado**, filtrar a solução A QUENTE (deixar em repouso por 5 min antes para o carvão decantar E NÃO AGITAR ANTES DE FILTRAR!). Obs1: Fazer a filtração dentro da capela! Obs2: aquecer o sistema com água quente antes da filtração!

- l) Aguardar o filtrado esfriar e colocar em banho de gelo para formar os cristais (aprox. 10 minutos).
- m) Etiquetar um funil de vidro sinterizado (número 4) com nome da equipe, professor, número da prática e filtrar o produto lavando com água gelada (5 mL) e 30 mL de etanol.

Exercícios de Aprendizado

- 1) Por que adiciona-se ácido acético ao reagente de partida?
- 2) Por que não se adiciona HCl para remoção do CO_3^{2-} ao reagente de partida ao invés do ácido acético?

Bibliografia para consulta:

- 1) F. Basolo e R. Johnson, Química de los Compuestos de Coordinación, Editorial Reverté, Barcelona, 1980, p. 87 a 93.
- 2) D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford, *Inorganic Chemistry*, 2ª edição, Oxford University, Oxford, 1994, p. 488.
- 3) N. N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, Butterworth/Heinemann, Oxford, 1980, capítulo 26 (complexos).
- 4) J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry - Principles of Structure and Reactivity*, 4ª edição, Harper Collins, New York, 1993

PRÁTICA NÚMERO 5

CONDUTÂNCIA ELETROLÍTICA DOS COMPLEXOS PREPARADOS NAS AULAS ANTERIORES

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

a) Cada equipe irá preparar uma solução, de acordo com a tabela abaixo.

Complexo	Massa a ser pesada Para 100 mL de solução 1,0mM	Massa pesada (real)	Concentração Corrigida
Exemplo	0,0256	0,0267	1,042 x10 ⁻³ M
[Co(NH ₃) ₆]Cl ₃ (prática 1)	0,0267 g		
[Co(NH ₃) ₅ Cl]Cl ₂ (prática 2)	0,0250 g		
[Co(NH ₃) ₄ CO ₃]NO ₃ (prática 3)	0,0266 g		
[Co(NH ₃) ₃ (NO ₂) ₃] (prática 4)	0,0296 g		

b) Em seguida, deverá fazer a leitura da condutância no condutivímetro, anotar e preencher a tabela abaixo.

Complexo	Condutância κ (S/cm)*	Condutância mM (Λ_{mM})	Valor teórico de Λ_{mM} a 25 °C
Exemplo	120 x 10 ⁻⁶ S/cm (medido no aparelho)	$120 \times 10^{-6} / 1,042 \times 10^{-3} = 115,1 \times 10^{-3} \times 1000 = 115,1 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ (esse número 1000 vem do 1L=1000cm ³)	-----
[Co(NH ₃) ₆]Cl ₃			461 $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$
[Co(NH ₃) ₅ Cl]Cl ₂			261,3 $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$
[Co(NH ₃) ₄ CO ₃]NO ₃			90,5 $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$
[Co(NH ₃) ₃ (NO ₂) ₃]			1,6 $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

*valor da leitura no condutivímetro

Ao dividir o valor da condutância medida no aparelho pela concentração milimolar corrigida, nós estamos fazendo a “normalização” do valor, ou seja, igualando os valores para uma escala comum que é a unidade de concentração milimolar e assim poder comparar a condutância das 4 soluções!

Bibliografia:

- A. R. Denaro, *Fundamentos de Eletroquímica*, Edgard Blücher, 1974.
- J. Tanaka e S. L. Suib, *Experimental Methods in Inorganic Chemistry*, Prentice Hall, 1999, p. 322.
- J. D. Lee, *Química Inorgânica Não tão Concisa*, Edgard Blücher, 1999.

Exercícios de aprendizado

- 1) Explique fenomenologicamente qual é a diferença entre a condução elétrica apresentada por materiais sólidos e por soluções eletrolíticas.
- 2) Explique o que é Resistência, Resistividade e Condutividade. Condutividade e condutância significam a mesma coisa? explique.
- 3) Explique o que é condutância milimolar. De acordo com a equação abaixo, mostre como a unidade de condutância milimolar deve ser $S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$, sabendo-se que L é dado em Siemens (S) ou ohm^{-1} , θ é dado em cm^{-1} e concentração em milimolar ($1 \times 10^{-3} M$).

$$\Lambda_{mM} = \frac{[L_{solução} - L_{solvente}] \theta}{concentração}$$

- 4) Explique o que é mobilidade iônica e comente os fatores que podem afetar este parâmetro, explicando-os. Porque a condutância milimolar de uma solução de KCl 5 mM é maior do que a condutância milimolar de uma solução de $[Co(NH_3)_5(CO_3)]NO_3$ 5 mM sendo que ambos compostos formam o mesmo número de íons em solução?
- 5) O que faz com que os complexos preparados nas práticas 1 a 4 tenham condutância milimolar diferente?
- 6) Quais fatores podem provocar discrepâncias entre o valor teórico e o experimental da condutância milimolar?
- 7) O que é “número de transporte”?
- 8) Como a “hidratação de íons” influencia na condutância?

PRÁTICA NÚMERO 6

RESINAS DE TROCA IÔNICA: CARACTERIZAÇÃO DA ESTEQUIOMETRIA DOS COMPLEXOS (tempo 2:30h)

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

- Em um béquer, pesar aproximadamente 10 g da resina de troca fornecida pelo Professor, adicionar água deionizada, mantendo o nível de água um pouco acima do nível da resina.
- Ativação da resina: adicionar ao béquer 30 mL de ácido clorídrico de concentração 9 mol/L. Com auxílio de um agitador e uma barra magnética, deixar a mistura agitando por 30 min (NÃO AQUECER). Enquanto espera, prepare a solução do complexo conforme letra “g”.
- Colocar um pequeno pedaço de lã de vidro dentro de uma bureta de 25 mL (cuidado: não usar muita lã de vidro e não compactar demais na bureta!) e transferir a mistura para a bureta. ATENÇÃO: essa transferência deve ser lenta e sempre acompanhada de líquido. Deve ser tomado cuidado para não se formar bolhas durante o empacotamento da resina. Adicionar toda a resina e todo o líquido.
- Escoar o líquido pela torneira, sem deixar que a coluna de resina fique seca. Adicionar mais 10 mL de HCl 9 mol/L e escoar **lentamente** sem deixar secar a coluna de resina.

IMPORTANTE: NUNCA DEIXE A COLUNA SECAR !!!

- Lavagem da coluna para remover o excesso de ácido: Passar pela coluna várias porções de água deionizada (cerca de 400 mL no total). Não deixar secar.
- Realizar teste de cloreto para saber se a lavagem foi eficaz. O teste é feito gotejando-se AgNO_3 sobre a água de lavagem e se aparecer um aspecto leitoso é porque ainda há cloreto. Caso ainda tenha cloreto lavar com mais 100 mL de água deionizada. Realizar o teste até que não seja mais detectada a presença de íons cloro, indicando que o excesso de ácido foi removido. Não deixar a coluna de resina secar.
- Preparação das soluções dos complexos: Preparar 100 mL de solução 5,0 milimolar aquosa de cada um dos complexos (vide tabela abaixo). CADA EQUIPE FARÁ DE UM COMPLEXO. Com auxílio de uma pipeta volumétrica, transferir 10 mL para a coluna de resina (bureta). ATENÇÃO: essa transferência deve ser lenta fazendo a solução do complexo escorrer pelas paredes internas da bureta.

Complexo	Massa p/ 100 mL de solução 5,0mM	Massa pesada (real)	Concentração corrigida
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (prática 1)	0,1335 g		
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (prática 2)	0,1250 g		
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$ (prática 3)	0,1330 g		
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ (prática 4)	0,1480 g		

- Após adicionado os 10 mL, gotejar lentamente o conteúdo da bureta de modo que o nível da solução chegue até o nível da resina.

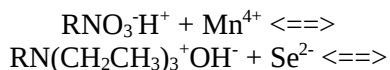
- i) Deixar em repouso por 25 min. Enquanto aguarda, preparar a bureta da titulação.
- j) Na bureta contendo a resina, adicionar 15 mL de água deionizada e escoar o conteúdo para um erlenmeyer limpo. Fazer teste de acidez (com papel universal de pH) e em caso positivo passar mais 5 mL de água deionizada. Repetir essa lavagem até que não seja mais verificada uma característica ácida da solução que sai da bureta.
- k) Titular a solução recolhida no erlenmeyer (com NaOH 0,01 mol/L). Usar 2 gotas do indicador fenolftaleína para identificar o ponto de viragem.
- l) Através de cálculos, determinar quantos mols de íons cloreto (ou nitrato = prática 2) foram adicionados à coluna (valor teórico) e através dos resultados da titulação quantos mols de íons cloreto (ou nitrato) escoaram pela coluna (valor experimental). Com o resultando em mãos, averiguar se a estequiometria do complexo é a esperada.

Bibliografia para consulta:

-O. A. Ohlweiler, Química Analítica, vol. 1, 3ª. Ed., p. 231.

Exercícios de Aprendizado

- 1) O que são resinas de troca catiônica e resinas de troca aniônicas? Dê exemplos de resinas de cada tipo.
- 2) Explique o que é capacidade de troca de uma resina e quais os fatores que afetam a seletividade de resinas trocadoras de íons. Do que depende o número de hidratação de íons em solução aquosa e como este fator influencia a seletividade da resina?
- 3) Escreva os produtos das reações de troca iônica abaixo, fazendo o balanceamento correto das reações.



- 4) A uma coluna de troca iônica ativada, foram adicionados 12mL de uma solução aquosa 5×10^{-3} M de $[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{Br}_3$. Ao término da troca iônica, a solução resultante foi titulada com LiOH 0,02M. Nesta titulação foram gastos 2,2mL da solução de LiOH. Levando-se em consideração que não ocorreram perdas de material a ser titulado e que o complexo estava purificado, determine a efetividade da troca.

**PREPARAÇÃO DO CLORETO DE PENTAMINNITRITOCOLBALTO(III)
[Co(NH₃)₅ONO]Cl₂ e ANÁLISE DO SEU ESPECTRO INFRAVERMELHO (tempo 1:40h)**

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

- FAÇA TUDO DENTRO DA CAPELA. Em um béquer de 250 mL, colocar 17 mL de água para aquecer. Após iniciar a ebulição, adicionar 2,0g de NH₄Cl e 6,0g de cloreto cobaltoso hexaidratado (usar papel de filtro ou vidro de relógio para pesar). Desligar o aquecimento. Deixar sob agitação magnética durante 5min e em seguida retirar a barra magnética. Levar o béquer para um banho de gelo e, após 5min, adicionar 14 mL de NH₄OH concentrado. Agitar por 5 min com bastão de vidro.
- Ainda em banho de gelo, adicionar cuidadosamente em pequenas porções, 26 mL de H₂O₂ 30 volumes agitando vigorosamente durante a adição. Após total adição do H₂O₂, agitar por 15min. Em seguida, adicionar com agitação HCl 6 mol/L até neutralizar (aproximadamente 20 mL, verificar com papel universal).
- Sobre um papel de filtro, pese 5,0 g de NaNO₂ e adicione à solução anterior, agitando até sua dissolução. Em seguida, ainda no banho de gelo, adicione mais 5,0 mL de HCl 6 mol/L e agite durante 2 min.
- Deixe a solução em repouso por 30 min em banho de gelo e em seguida filtre os cristais em funil de vidro sinterizado (ideal filtro no. 3, etiquetado com número da equipe, número da prática e nome do professor), lavando-os com um pouco de água gelada (aprox. 10 mL) e depois com 30 mL de etanol.
- Fazer o espectro infra-vermelho do complexo recém preparado (o Prof. providenciará esta parte). Após 1 semana o espectro deve ser feito novamente. Através dos espectros, o aluno deverá evidenciar a transformação do isômero [Co(NH₃)₅ONO]Cl₂ (nitrito) para o isômero [Co(NH₃)₅NO₂]Cl₂ (nitro).

Bandas características dos isômeros:

NITRITO: 847, 1056, 1315, 1430, 1460 cm⁻¹

NITRO: 830, 847, 1310 cm⁻¹

Bibliografia:

- W. H. Hohman, J. Chem. Educ., 51 (1974) 553.
- C. N. R. Rao, Chemical Application of Infrared Spectroscopy, Academic Press, 1963, p.363.

Exercícios de Aprendizado: resolver a lista que está na apostila do infravermelho!

PRÁTICA NÚMERO 8

DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE CAMPO LIGANTE ($10Dq$, B' e β) DOS COMPLEXOS ATRAVÉS DO ESPECTRO ELETRÔNICO

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

- Obter os espectros UV-Vis (entre 300 e 700 nm e 2nm de resolução no FentoScan) de soluções 5 mM dos compostos preparados nas aulas anteriores. Calcular os valores de $10Dq$, B' e β para os complexos, como segue:
- Considerando a segunda regra de seleção para transições eletrônicas, devemos observar o diagrama de **Tanabe-Sugano d^6** (com o auxílio de uma régua) e encontrar as linhas relativas às transições permitidas entre o estado fundamental e os DOIS PRIMEIROS* estados de maior energia (que tenham a mesma multiplicidade do estado fundamental). Em nosso caso, estas transições seriam $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$ e $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$. Marque essas linhas com caneta colorida, sendo a de mais baixa energia a ν_1 e a de mais alta energia a ν_2 .

*Usaremos somente os dois primeiros estados de maior energia já que o espectro é feito entre 300 e 700nm (para transições de mais alta energia o espectro deve ser feito abaixo de 300 nm)

- Agora no espectro do complexo, encontrar os valores de ν_1 (transição de menor energia, maior λ) e ν_2 (maior energia, menor λ) através do ponto de máxima absorção de cada uma das bandas. Determina-se o valor de $10Dq$ que corresponde à energia de ν_1 e converter em cm^{-1} ($1 \times 10^7 / \text{valor em nm} = \text{valor em cm}^{-1}$).
- Obter a razão entre o valor do número de onda relativo a ν_2 pelo valor relativo a ν_1 , ou seja, $\nu_2/\nu_1 = x$ (converter de nm para cm^{-1} antes).
- Voltando ao diagrama de Tanabe-Sugano: no eixo $10Dq/B'$ do diagrama correspondente ao Co^{3+} (d^6), traçar uma reta vertical (**escolha aleatória**) que intercepte as duas linhas que correspondem às transições ν_1 e ν_2 . Este ponto no eixo $10Dq/B'$ deverá ser escolhido de modo que a razão entre o comprimento da linha maior (que intercepta a curva ν_2) pela linha menor (que intercepta a curva ν_1) seja igual à razão ν_2/ν_1 calculada no passo (d). **A escolha inicial deve ser aleatória** e em seguida é feito o ajuste necessário. Como, a partir deste procedimento, teremos o valor da razão $10Dq/B' = y$, poderemos calcular o valor de B' pois o valor $10Dq$ foi determinado no passo (c).

- f) Calcular agora o valor de β através da Equação $\beta=B'/B$ e do valor tabelado para B (Tabela 2, abaixo).

Metal	M ²⁺	M ³⁺
Ti	695	---
V	755	861
Cr	810	918
Mn	860	965
Fe	917	1015
Co	971	1065
Ni	1030	1115

Tabela 2 – Valores de B para íons de metais de transição (em cm⁻¹).

- a) Como os complexos apresentam entre si alguns ligantes iguais (NH₃) e outros ligantes diferentes pode-se atribuir a diferença entre os valores de β nos complexos ao efeito que cada um destes ligantes causa no desdobramento dos orbitais d, ou seja, pode-se construir uma **série espectroquímica** com estes ligantes colocando-os em ordem decrescente de “poder” de desdobramento.
- b) Comparando-se o valor de β , mostre qual dos dois ligantes provoca o maior desdobramento (NH₃, Cl⁻, CO₃²⁻, NO₂⁻) e verifique se suas conclusões estão de acordo com a série espectroquímica, lembrando que quanto menor β , maior é o desdobramento provocado pelos ligantes.

I⁻ < Br⁻ < S²⁻ < SCN⁻ < Cl⁻ < NO₃⁻ < N₃⁻ < F⁻ < OH⁻ < CO₃²⁻ < C₂O₄²⁻ = H₂O₂ < NCS⁻ < CH₃CN < py < NH₃ < en < bipy < phen < NO₂⁻ < PPh₃ < CN⁻ = CO (desdobramento maior)

Exercícios de Aprendizado: resolver os exercícios da apostila do uv-vis!