

Química Inorgânica Experimental

Experiência 3 - Caracterização de compostos de Coordenação. Medidas de Condutância, Espectroscopia eletrônica de absorção e reflectância difusa na região do UV-VIS e Espectroscopia vibracional

1. **Objetivo:** Estudar algumas propriedades químicas dos ligantes e conduzir experimentos de condutividade e espectroscopia para identificar/caracterizar compostos de coordenação de metais. Determinação qualitativa do número de íons existentes de determinado composto em solução. Medidas de condutividade de complexos em solução.

2. Procedimento Experimental

2.1. Determinação de Propriedades do ligante carbonato no complexo tetraamincarbonatocobalto(III), $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3$.

Teste 1. Adicione uma porção de nitrato de $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3$ sólido em um tubo de ensaio contendo uma solução diluída de ácido sulfúrico. Faça a mesma reação substituindo o complexo por carbonato de sódio sólido e compare. Verifique o que ocorre quando se aumenta a concentração do ácido nas soluções dos testes anteriores. Interprete e anote suas observações

Teste 2. Adicione uma solução do nitrato de $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3$ em um tubo de ensaio contendo uma solução de nitrato de bário (ou cloreto de bário). Repita o teste usando carbonato de sódio no lugar do complexo. Interprete e anote suas observações

2.2. Medidas de Condutância de Compostos de Coordenação

2.2.1. Introdução

A Condutivimetria (ou Condutometria) é um método para medir a Condutividade (ou Condutância) de eletrólitos em solução. Por esse meio é possível obter a relação entre a condutividade elétrica e a quantidade de eletrólitos em uma dada solução.

Eletrólitos são substâncias que produzem íons em solução, tornando a solução condutora de eletricidade. A condutância de uma solução eletrolítica pode ser medida por uma célula contendo eletrodos. Neste ponto é importante destacar que condutância é a propriedade de condução elétrica de soluções iônicas de íons não reativos, isto é, que não sofrem reações redox nos eletrodos. Desta forma, se dois eletrodos de platina são imersos numa solução iônica e alimentados por uma fonte de energia E, uma corrente elétrica I se desenvolve. A magnitude da corrente elétrica depende da voltagem aplicada e da resistência R da solução entre os eletrodos. Tal dependência pode ser expressa matematicamente pela lei de Ohm.

$$E = RI$$

Portanto, a lei de Ohm é a mesma para condutores metálicos ou soluções eletrolíticas.

A Resistência R de uma solução é proporcional a distância entre os eletrodos (d) e é inversamente proporcional a área dos eletrodos A, da mesma forma que um condutor metálico. Esta dependência pode ser expressa matematicamente pela relação:

$$R = \rho \frac{d}{A}$$

onde ρ é uma constante de proporcionalidade denominada **resistividade ou resistência específica** (com unidade ohm. cm), a qual depende da natureza do condutor metálico (suas propriedades) ou da natureza da solução eletrolítica.

No último caso, ρ , e, portanto R, dependem da concentração, carga e mobilidade dos íons em solução. Todos estes parâmetros são diferentes para diferentes íons. Para um condutor elétrico uniforme ou uma cela de condutância comercial a relação d/A é fixa. Isto é, esta razão é uma constante. No caso da célula de condutância esta relação recebe a

denominação de **constante da célula (K)**, cuja unidade é a recíproca de cm (cm^{-1}). Assim,

$$R = \rho K.$$

Condutância (L) e condutividade (κ)

Condutância (L) de uma solução é definida como a recíproca da Resistência (R) $L = 1/R$ e tem como unidade o ohm^{-1} (Ω^{-1}) ou S (siemens = $1/\text{ohm}^{-1}$).

$$\text{Condutância} = \frac{1}{\text{Resistência}} \quad L = \frac{1}{R}$$

A unidade de condutância é o ohm^{-1} , mas são também utilizadas as unidades: $\text{mS} = 10^{-3} \text{ohm}^{-1}$; $\mu\text{S} = 10^{-6} \text{ohm}^{-1}$

A condutividade dos eletrólitos é altamente dependente da temperatura e portanto seu valor deve estar muito bem determinado. Durante as medidas a solução não deve ser agitada.

Usa-se para as soluções:

Boa condutora → células com constante grande

Má condutora → células com constante pequena

Analogamente, condutividade (κ) é definida como a recíproca da resistividade.

$$\text{Condutividade: } \kappa = 1/\rho.$$

Agora, sabendo que:

$$R = \rho K$$

podemos escrever que $1/\rho = (1/R) K$. Finalmente, usando as definições de condutância e condutividade, obtemos a relação abaixo para a condutividade, sendo sua unidade $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$:

$$\kappa = L K$$

Importante ter em mente que L depende aditivamente da concentração iônica e da contribuição de cada íon para a condução elétrica. Esta contribuição específica é denominada condutância iônica equivalente (λ). Assim, L também pode ser expressa pela relação $L = \frac{A}{d} \sum_i c_i \lambda_i$, da qual entendemos que esta grandeza não é específica e reflete a contribuição aditiva de todos os íons em solução. Como a e d são expressos em cm, deve-se expressar a concentração por cm^3 . Se expressarmos a concentração em normalidade N (equivalente por litro), é necessário usar a relação $N = 1000 c$. Combinando esta última relação com a relação anterior para L, obtemos que $L = \frac{\sum_i c_i \lambda_i}{1000 K}$, onde K é a constante da célula.

A grandeza **condutividade (κ)** é mais apropriada para a comparação de propriedades condutoras de diferentes soluções eletrolíticas. A constante K é normalmente fornecida pelo fabricante da célula.

Entretanto, K pode ser medido experimentalmente (em outras palavras, a célula pode ser experimentalmente calibrada) usando a relação $\kappa = L K$ para uma solução com condutividade conhecida. Por exemplo, a condutividade de uma solução $1 \times 10^{-2} \text{mol.L}^{-1}$ de cloreto de potássio a 25°C tem o valor de $0,002765 \text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Medindo-se a condutância desta solução é possível calcular o valor da constante da célula usada. A mobilidade iônica varia com a temperatura, portanto, medidas experimentais de condutância e condutividade de soluções devem ser realizadas com temperatura controlada. Normalmente são realizadas a 25°C , mas qualquer temperatura é aceitável desde que controlada.

Condutividade molar e a relação de condutividade molar com a concentração iônica.

Como antecipado, a condutividade de eletrólitos depende da concentração. Desta forma, especialmente para fins de comparação da condutividade dos diferentes eletrólitos é conveniente definir a condutividade molar (Λ) como $\Lambda = \kappa / c$, onde c é a concentração em

mol por m³ ou cm³. Desta forma Λ tem unidade de $\text{ohm}^{-1} \text{m}^2 \text{mol}^{-1}$ ou $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$. Um aspecto considerado na comparação de condutividade entre os eletrólitos é a carga dos íons. É preferível, portanto, comparar Λ de soluções com quantidades de íons que produzem o mesmo número de cargas. Por exemplo, é melhor comparar Λ de um mol de cloreto de sódio com 1/2 mol de ZnSO₄. Através de comparações com dados na literatura é possível avaliar o número de íons presentes em soluções qualitativamente. Sneed e Maynard¹¹ fornecem a tabela abaixo que relaciona o número de íons presentes em uma solução com o respectivo valor da condutividade molar.

Tabela 1: Correlação qualitativa entre condutividade molar e número de íons em solução

Número de íons	Λ ($\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$)
2	118 – 131
3	235 – 273
4	408 – 435
5	560*

* O número de valores de condutância compilados para compostos com cinco ou mais íons é pequeno e não permite estabelecer uma faixa adequada de valores.

Para um eletrólito forte a condutividade molar diminui com o aumento da concentração de forma, isto é, a condutividade molar aumenta com a diluição da solução eletrolítica. A forma mais conveniente e usual de expressar este comportamento é através de um gráfico de Λ em função do decréscimo da concentração. Este gráfico lembra uma curva hiberbólica crescente tendendo a um valor limite máximo para a condutividade molar com a diminuição da concentração (no limite da diluição infinita). Este valor máximo é conhecido como condutividade molar limite (Λ^∞) ou condutância equivalente a diluição infinita. Com uma compilação de muitos dados desta natureza é possível determinar a condutância específica λ para diluição infinita para os diferentes íons individualmente (λ_0),

tabela 2. Estes dados fornecem importante informação sobre a mobilidade iônica em solução aquosa. Observem que H⁺ e OH⁻ apresentam condutâncias específicas muito maiores, o que está provavelmente relacionado com a possibilidade de protonação e desprotonação de moléculas de água.

Tabela 2: Condutância específica de cátions e ânions (25°C)

Cations	λ_0 (ohm^{-1})	ânions	λ_0 (ohm^{-1})
H ⁺	349,8	OH ⁻	198,6
K ⁺	73,5	1/4 [Fe(CN) ₆] ⁴⁻	110,5
NH ₄ ⁺	73,5	1/3 [Fe(CN) ₆] ³⁻	101,5
Ag ⁺	61,9	Br ⁻	78,1
1/2 Ca ²⁺	59,5	I ⁻	76,8
1/2 Cu ²⁺	53,6	Cl ⁻	76,4
1/2 Fe ²⁺	54,0	NO ₂ ⁻	71,4
1/2 Mg ²⁺	53,1	1/2 CO ₃ ²⁻	67,4
1/2 Zn ²⁺	52,8	HCO ₃ ⁻	44,5
Na ⁺	50,1	ClO ₄ ⁻	67,3

2.2.2. Procedimento: (tempo previsto 1 h)

Determinação da constante da célula (K) :

Prepare 100 mL de uma solução de cloreto de potássio $1,0 \times 10^{-2} \text{mol.L}^{-1}$. Separe uma porção da solução em um Becker e mergulhe a célula na solução. Anote o valor de condutância observada. Repita essas medidas usando novas porções da solução. Lave a célula com água destilada múltiplas vezes antes e entre as medidas.

Determinação da condutividade das soluções dos complexos de cobalto preparados

Prepare 100 mL de uma solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3$, $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ e de $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. Separe uma porção de cada solução dos complexos em Beckers e mergulhe a célula na solução de cada composto. Anote o valor de condutância observada. Repita essas medidas usando novas porções de soluções (5). Lave a célula com água destilada múltiplas vezes antes e entre as medidas. *Obs. Não descarte as soluções preparadas. Elas serão utilizadas nos experimentos de espectroscopia na Região do UV-VIS.*

2.2.3. Interpretação dos Resultados e questões para analisar

2.2.3a. Calcule o valor da constante da célula (c) utilizada.

2.2.3b. Determine o valor da condutividade específica e condutividade molar das soluções dos complexos.

2.2.3c. Determine o número de íons presentes em cada uma das soluções.

2.2.3d. Fazer uma conclusão dos resultados obtidos com relação a estrutura dos complexos.

2.3. Tratamento de resíduos (Será realizado pelo técnico)

As soluções utilizadas na realização das medidas contém íons Co^{3+} e devem ser tratadas antes do descarte final. Ajustar o pH entre 9 e 10 com algumas gotas de NaOH 13 mol.L^{-1} e realizar a precipitação dos íons Co^{3+} na forma de sulfeto utilizando-se *por volta de* 3 mL de uma solução saturada de Na_2S . Verificar se a precipitação foi quantitativa. O resíduo deve ser descartado em um frasco previamente designado pelo técnico sendo que posteriormente o sólido será separado do sobrenadante o qual será tratado com NaOCl para eliminar o excesso de Na_2S e então será descartado em esgoto comum.

2.4. Espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-VIS

2.4.1. Introdução

Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível em solução e por reflectância difusa no estado sólido. A espectroscopia eletrônica na região do UV-vis ($10.000 - 50.000 \text{ cm}^{-1}$ ou 1000 a 200 nm) está relacionada com transições eletrônicas e fornece informações sobre as propriedades magnéticas e estrutura eletrônica e física (geometria e simetria) dos complexos metálicos. Uma combinação de estudos eletrônicos e magnéticos muitas vezes permite inclusive que a estereoquímica do complexo seja determinada. A teoria sobre este assunto é complexa e difícil; é assumido que o estudante possui pelo menos conhecimento elementar sobre termos espectroscópicos e seus símbolos para que progresso na compreensão destas propriedades seja satisfatório.

Em complexos metálicos, bandas de diferentes natureza aparecem frequentemente. São elas: i) bandas internas dos ligantes. Muitos ligantes apresentam transições eletrônicas na região do UV-vis enquanto livres e estas bandas estão presentes nos complexos contendo estes ligantes. São de fácil interpretação por simples comparação entre complexo e ligantes livres ainda que em alguns poucos casos elas sejam afetadas levemente pela coordenação no metal; ii) Bandas do contra-íon. Similar as de ligantes; iii) Bandas de transferência de carga. Aparecem quando existem transições entre orbitais com contribuição predominante do metal para orbitais com contribuição predominante do ligante (transferência de carga metal-ligante) ou vice-versa (transferência de carga ligante-metal). São bandas permitidas e muito intensas; iv) bandas internas do metal ou de campo ligante. São bandas entre orbitais com contribuição significativa dos orbitais d do metal. São estas bandas que estamos mais interessados e que fornecem as informações relacionadas acima.

2.4.2. Objetivo

Investigar a estrutura eletrônica e simetria dos complexos de cobalto (III) preparados usando diagramas de Tanabe-Sugano.

2.4.3. Procedimento (1 hora)

2.4.3a. Espectroscopia eletrônica em solução.

Use as soluções já preparadas para os experimentos de condutividade molar. Transferir 3 mL das soluções para as cubetas e registre o espectro eletrônico na região de UV-vis. Se necessário, faça diluições apropriadas. Salve os espectros em uma mídia removível (leve seu *pendrive*) em formato de texto (.CSV). *Ao final do experimento descarte as soluções no frasco de descarte para cobalto que estará disponível.*

2.4.3b. Espectroscopia eletrônica no estado sólido (Reflectância difusa).

Os experimentos serão conduzidos pelos membros do grupo juntamente com o técnico responsável. Leve os frascos contendo os três complexos preparados para a bancada com o equipamento. Aproxime a fibra ótica em Y do sólido e registre o espectro em formato de texto (.CSV).

2.4.3c. Interpretação dos Resultados

Faça a atribuição das bandas contidas nos espectros dos complexos de cobalto usando os diagramas de Tanabe-Sugano.

Use sua atribuição e discuta as diferenças dos espectros eletrônicos dos complexos $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ e $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. Sugira uma forma de distinguir os dois complexos usando espectroscopia eletrônica?

2.5. Espectroscopia na região do Infra-Vermelho dos complexos de cobalto(III).

2.5.1. Objetivo

Obter informações estruturais dos complexos a partir dos níveis vibracionais associados as ligações químicas.

2.5.2. Procedimento (1 hora)

2.5.2.1. Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho.

Use os compostos de coordenação no estado sólido, estes deverão ser diluídos em KBr em proporções próximas a 100 mg de KBr para 1 mg de complexo. Esta mistura será preparada na forma de pastilhas e analisadas num espectrômetro de IV Salve os espectros em uma mídia removível (leve seu *pendrive*) em formato de texto (.CSV).

3. Referências Bibliográficas

- 1) Basolo, F., and Johnson, R. C. – “Química de los Compuestos de Coordinación”. Editorial Reverté, 1967.
- 2) Adams, D. M., and Rainor, J. B. “Advanced Practical Inorganic Chemistry”, J. Wiley, 1965.
- 3) Felicissimo, M. P., et al., “Experiências de Química: Técnicas e Conceitos Básicos. PEQ – Projetos de Ensino de Química”, Ed. Moderna / Ed. USP, 1979, São Paulo.
- 4) Vogel, A. I., “Química Analítica Qualitativa”, Editorial Kapelusz, Buenos Aires, 1969 .
- 5) Nicholls, D. “Complexes and First-row Transition Elements”, McMillan, London, 1974.
- 6) Geary, W.J., Coord. Chem. Rev., 7, 81, (1971).
- 7) Orgel, L. E., “Introdução à Química dos Metais de Transição”, Ed. Edgar Blücher, 1970.
- 8) Jolly W. L., “Modern Inorganic Chemistry”, 2nd Ed. McGraw-Hill, Singapore, 1991.
- 9) Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; Langford, C. H., “Inorganic Chemistry”, 2ndEd., Oxford University Press, Oxford, 1994.

- 10) Huheey, J. E. "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and reactivity". 3rd Ed. New York, Harper & Row, 1983
- 11) Sneed, M., and Maynard, J., "General Inorganic Chemistry", Van Nostrand, New York, 1942.
- 12) Willard, H. H., Merritt, Jr., L. L. and Dean, J. A., "Instrumental Methods of Analysis", 5th Ed., Van Nostrand, New York, 1974.
- 13) Angelici, R. J., "Synthesis and Techniques in Inorganic Chemistry", W. B. Saunders, 1969.
- 14) Giesbrecht, E. (Coord.), "Experiências de Química: Técnicas e conceitos básicos", EDUSP, São Paulo, 1982.
- 15) Armour, M.A.; "Hazardous Laboratory Chemicals Disposal Guide", 2nd Ed, Lewis Publishers, Florida, 1996.