



Síntese e Caracterização do

[Ni(en)₃]Cl₂·2H₂O

Objetivos

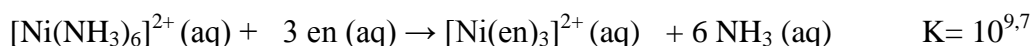
Realizar a síntese e caracterização qualitativa do [Ni(en)₃]Cl₂.

Introdução

Muitos complexos são reativos e trocam ligantes rapidamente – são chamados complexos lábeis. Outros só o fazem muito lentamente, sendo conhecidos como inertes. Os complexos de metais de transição são geralmente lábeis, com exceção dos formados com os íons Cr(III) e Co(III). A partir do estudo dos complexos inertes muitas informações sobre mecanismos de reação, isomeria, etc., foram obtidas, uma vez que estes compostos podem ser facilmente isolados.

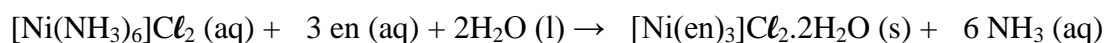
A labilidade dos complexos e a capacidade de formar isômeros *cis* e *trans* são resultados dos efeitos cinéticos existentes, mas efeitos termodinâmicos também podem orientar os produtos finais de uma reação. Um efeito importante é o efeito quelato, que diz respeito à maior estabilidade de complexos formados com ligantes que possuam dois ou mais sítios de coordenação disponíveis, quando comparada a dos formados com ligantes monodentados.

A etilenodiamina (en = H₂NCH₂CH₂NH₂) é um ligante bidentado e forma com o íon Ni(II) o complexo [Ni(en)₃]²⁺ que é 1010 vezes mais estável que o complexo [Ni(NH₃)₆]²⁺ apesar da basicidade dos átomos de nitrogênio da etilenodiamina e da amônia serem semelhantes. Assim a etilenodiamina desloca a amônia:



A razão para este fenômeno se deve ao fato de que a entropia do sistema aumenta mais no caso da etilenodiamina coordenada do que no da amônia.

A obtenção de [Ni(en)₃]Cl₂·2H₂O pode ser feita pela reação entre a etilenodiamina concentrada e solução de cloreto de hexaaminoníquel(II). A equação da reação de obtenção pode ser descrita como:



A interpretação da coloração de íons complexos em solução constitui uma importante ferramenta para explicar aspectos estruturais, sendo extensamente usada no estudo de complexos de coordenação. Complexos de metais de transição apresentam bandas na região do visível que dependem do átomo doador e do íon metálico, por isto é óbvio que espectros no ultravioleta e visível são uma ferramenta apropriada



para esta análise, a qual, entretanto, somente será utilizada em disciplinas mais avançadas de Química Inorgânica.

1. Decomposição térmica dos complexos $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ e $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Como visto anteriormente, o processo de decomposição térmica feito de maneira controlada pode ser um auxiliar valioso na determinação da estequiometria de um produto.

A presença e o número de moléculas de água de hidratação podem ser comprovados com facilidade pela decomposição térmica do produto por aquecimento em um bico de gás.

O complexo $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$, aquecido na chama de um bico de gás, sofre desidratação completa e muda da cor verde para amarela (cor do sal anidro NiCl_2) e os resultados obtidos nessa experiência são comparáveis aos obtidos através das curvas TG/DTG.

A Figura 1 mostra as curvas TG/DTG do sal que se supunha ser $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. A análise dos resultados desta curva sugere a presença de apenas 5 moléculas de água de hidratação. As curvas TG/DTG para os 2 complexos preparados $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ e $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ estão mostradas nas Figuras 2 e 3.

Como NH_3 forma complexo menos estável que etilenodiamina ($\text{en} = \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) e aparentemente não tem molécula de água de hidratação, os picos observados abaixo de 300°C podem ser atribuídos à saída de moléculas de NH_3 . Para a etilenodiamina, um ligante bidentado, pode-se ver um pico abaixo de 200°C , atribuído à saída das moléculas de água.

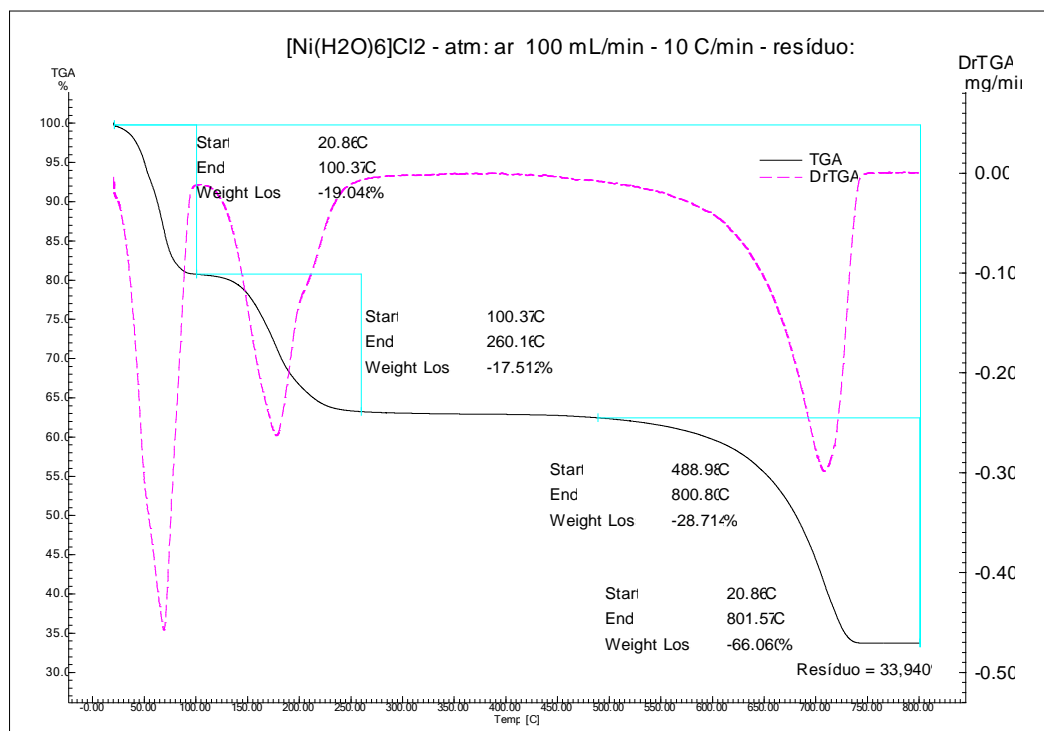


Figura 1 – Curvas TD/DTG do $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ sob atmosfera dinâmica de ar comprimido, razão de aquecimento de $10,0^\circ\text{C min}^{-1}$.

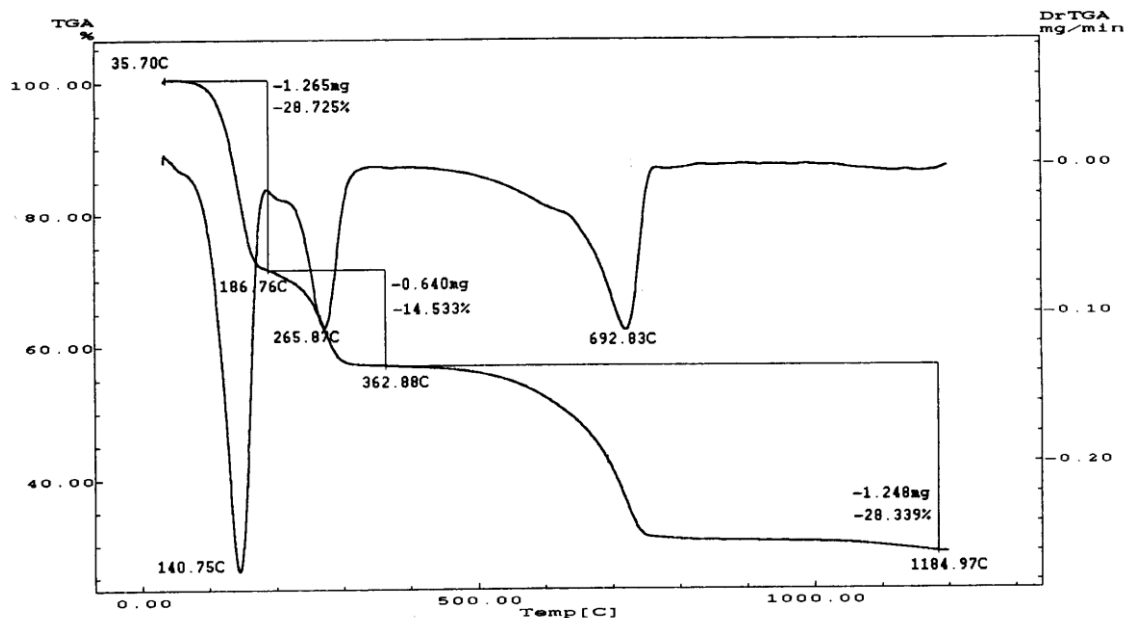


Figura 2 – Curvas TD/DTG do $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ sob atmosfera dinâmica de ar comprimido, razão de aquecimento de $10,0^\circ\text{C min}^{-1}$.

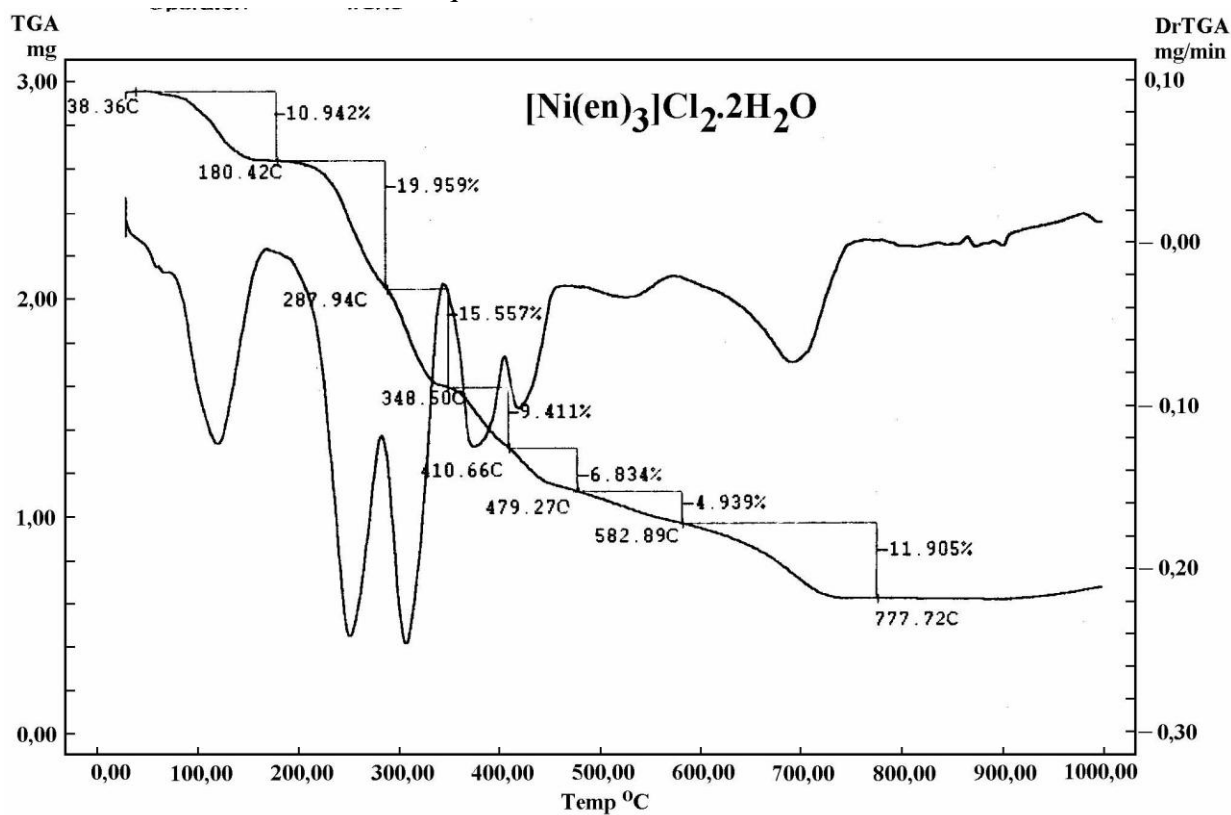


Figura 3 – Curvas TD/DTG do $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sob atmosfera dinâmica de ar comprimido, razão de aquecimento de $10,0^\circ\text{C min}^{-1}$.



2. As Cores dos Complexos

Uma das principais características dos complexos dos metais de transição é o fato de serem geralmente coloridos, ou seja, possuem bandas de absorção da radiação eletromagnética na região do visível. O comprimento de onda da radiação absorvida depende tanto do átomo doador quanto do íon metálico.

A região do visível constitui uma pequena parte do espectro eletromagnético, indo desde 400 a 700 nm. A absorção de radiação visível pelos complexos de metais de transição depende da presença de elétrons nos orbitais d no íon metálico (no mínimo 1 e no máximo 9 elétrons) e da existência de grupos ou ligantes que provoquem a repulsão destes elétrons, com o desdobramento dos orbitais d .

A luz visível ou branca é considerada como sendo constituída de 3 cores primárias (vermelho, amarelo e azul). Essas cores primárias podem ser misturadas para produzir 3 cores secundárias (laranja, verde e violeta). Laranja é uma mistura de vermelho com amarelo, verde é a mistura de amarelo com azul e violeta resulta de azul com vermelho.

Quando a radiação da luz visível incide sobre a solução de um complexo de metal de transição, parte desta radiação é absorvida. A cor desta solução é dada então pela radiação complementar, que é transmitida. A Tabela 1 mostra a relação entre radiações absorvidas e as cores que são percebidas pelos sensores do olho humano.

Melhor que o olho, pode-se utilizar um espectrofotômetro que é um instrumento que faz passar um feixe de luz monocromática através de uma solução, e mede o comprimento de onda e a quantidade de luz que foi absorvida por essa solução. Para obter o feixe de luz monocromática, um prisma separa a luz em feixes com diferentes comprimentos de onda (tal como acontece no arco-íris com a separação das cores da luz branca). Pode-se assim fazer passar através da amostra um feixe de luz monocromática (de um único comprimento de onda, ou quase).

Tabela 1. Cores absorvidas e Observadas

Faixa de radiação absorvida (em nm)	Cor da radiação absorvida	Cor observada (cor complementar)
400 - 435	violeta esverdeado	amarelo esverdeado
435 - 480	azul	amarelo
480 - 490	verde-azulado	alaranjado
490 - 500	azul esverdeado	vermelho
500 - 560	verde	púrpura
560 - 575	amarelo esverdeado	violeta
575 - 590	amarelo	azul
590 - 605	alaranjado	verde azulado
605 - 730	vermelho	azul esverdeado
730 - 760	púrpura	verde



Na Figura 4 está esquematizado um espectrofotômetro de feixe duplo: neste uma fonte de luz emite radiação policromática, a qual atravessa primeiro uma rede de difração que separa os diversos λ da radiação policromática, produzindo uma radiação monocromática (λ definido). Esta incide sobre um disco rotatório que a dirige num instante para uma cubeta contendo a amostra e no instante seguinte, mediante um espelho para uma cubeta contendo o mesmo solvente que dissolveu a amostra (cubeta de referência). As radiações que atravessam as duas cubetas são então encaminhadas, através de espelho e disco rotatório, para o detector que é controlado por um microcomputador, que além disto armazena os dados.

Na realidade, é feita uma comparação entre a radiação que incide na amostra (I_0) e a radiação que a atravessou ou é transmitida (I). Num determinado valor de λ , quando $I < I_0$, significa que a amostra absorveu parte da radiação que nela incidiu.

É definido então que, para cada λ , $A = -\log \frac{I}{I_0}$, onde A = absorvância (uma quantidade adimensional)

Um espectro de absorção corresponde a um registro da absorção de radiação em função do comprimento de onda. Caracteriza-se por possuir valores máximos em determinados valores de λ , que são então denominados λ_{\max} , em geral medido em nm ($= 10^{-7}$ cm). Os comprimentos de onda dos máximos de absorção das bandas observadas podem ainda ser convertidos para “número de onda”, diretamente relacionado com a energia da radiação, usando-se a relação: $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$, sendo o valor de λ expresso em “nm” e o número de onda, $\tilde{\nu}$, expresso em cm^{-1} .

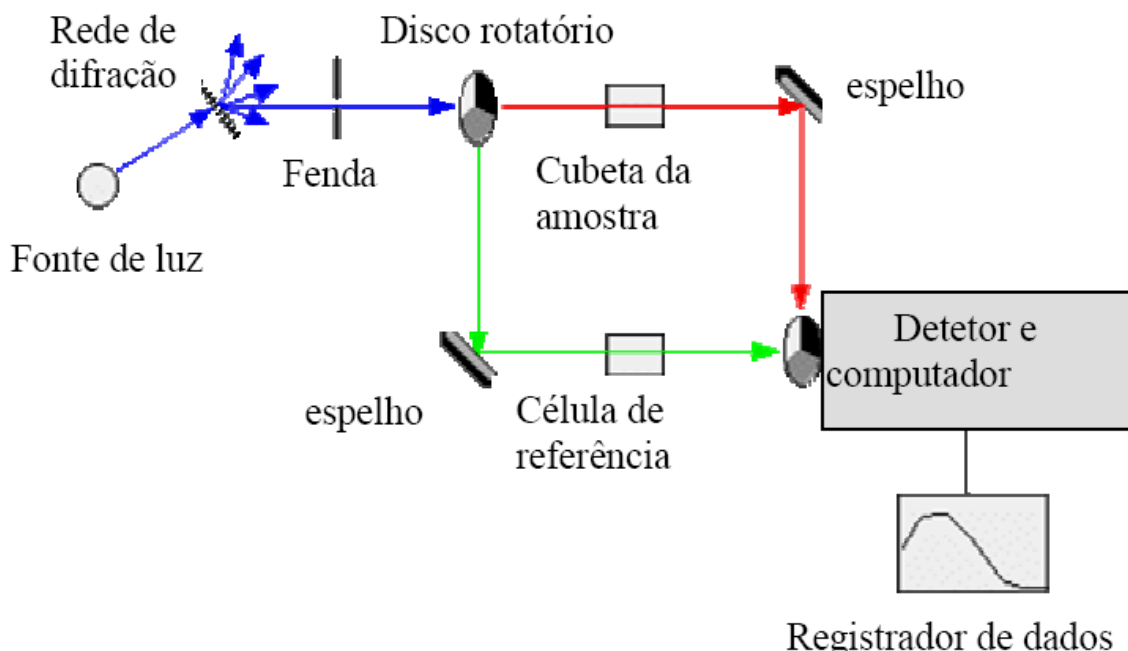
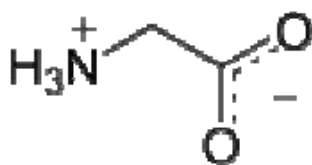


Figura 4 - Esquema de um espectrofotômetro de feixe duplo

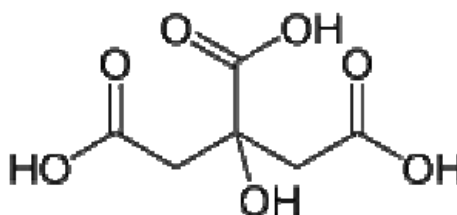


Na Figura 5 estão mostrados os espectros das soluções de 1: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, 2: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ e 3: $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$, 4: $[\text{Ni}(\text{glicinato})_3]^-$ e 5: $[\text{Ni}(\text{citrato})(\text{H}_2\text{O})_3]^-$.

Os íons glicinato e citrato são derivados da glicina e do ácido cítrico, mostrados a seguir. A glicina, mostrada na sua forma zwitteriônica, perde o H^+ ligado ao $-\text{NH}_2$ ao formar o ligante glicinato. Este, portanto, é um ligante bidentado com grupos doadores diferentes ($-\text{NH}_2$ e $-\text{COO}^-$). Já o citrato é resultante da desprotonação dos 3 grupos $-\text{COOH}$ do ácido cítrico, sendo portanto um ligante tridentado.



Glicina



Ácido cítrico

Nos espectros da Figura 5, na região do visível (400 a 800 nm), são observados os seguintes máximos de absorção: espectro 1: 658 nm, espectro 2: 570 nm, espectro 3: 542 nm, espectro 4: 604 nm e espectro 5: 634 nm.

Além disso, todos estes espectros apresentam três máximos, um na região do ultravioleta ($\lambda < 400$ nm), um segundo, conforme já visto na região do visível e um terceiro na região do infravermelho próximo ($\lambda > 800$ nm). O espectro 4 mostra uma absorção muito intensa abaixo de 400 nm, que é devida ao excesso do ligante.

A existência destas 3 bandas de absorção é uma característica de complexos paramagnéticos de Ni^{2+} , um íon com configuração $3d^8$, quando possui geometria octaédrica.

Já o complexo $\text{Ni}(\text{dmg})_2$, (dmg = dimetilglioxima) utilizado na caracterização do íon Ni^{2+} , é também colorido, mas difere destes três complexos porque é diamagnético, o que indica que possui geometria quadrado-planar.

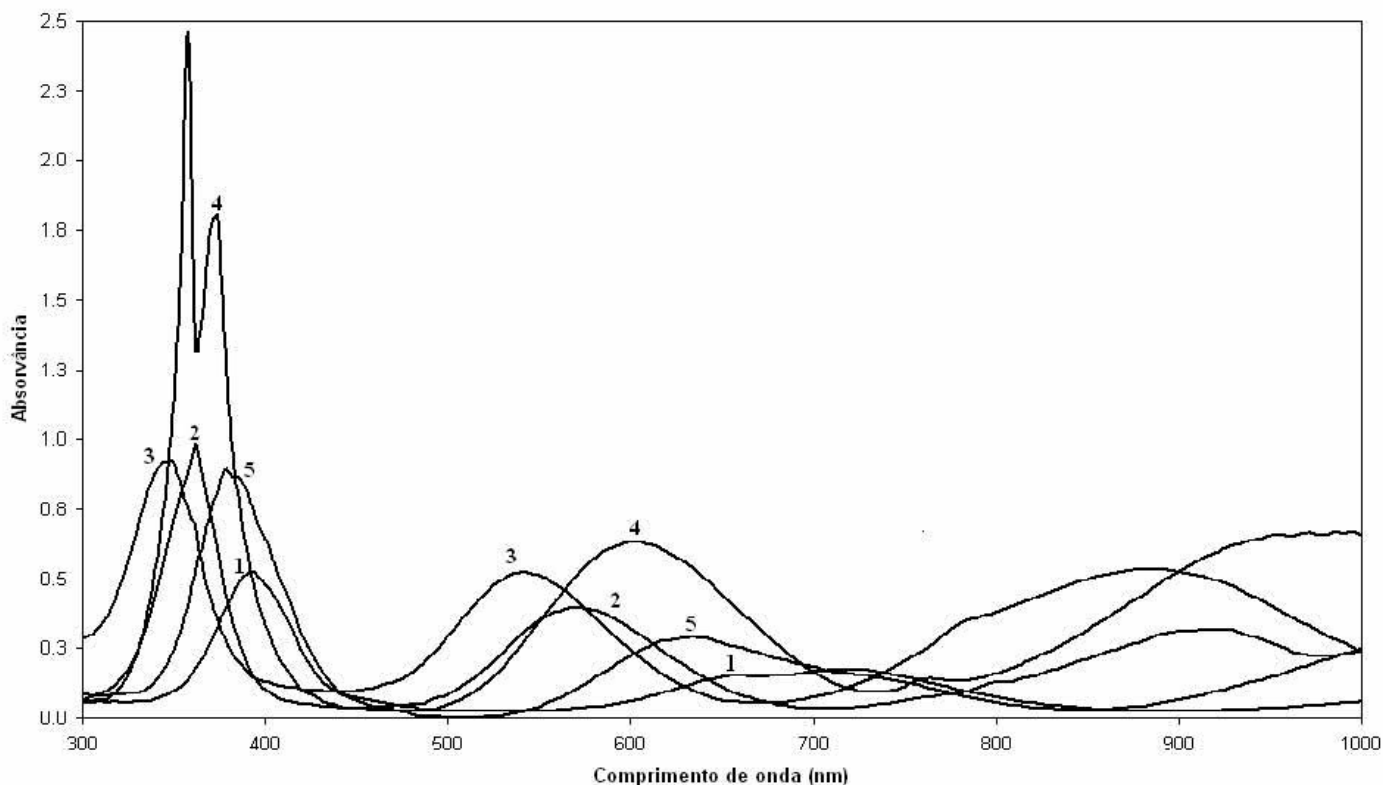


Figura 5 - Espectros dos íons complexos (1) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, (2) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, (3) $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$, (4) $[\text{Ni}(\text{glicinato})_3]^-$ e (5) $[\text{Ni}(\text{cit})(\text{H}_2\text{O})_3]^-$. Nos 5 espectros a concentração de Ni^{2+} é sempre $0,08 \text{ mol.L}^{-1}$ e a relação Ligante/metálica igual a 5, exceto no espectro 2 em que se utilizou como solvente amônia concentrada

Na Figura 6 são mostrados os espectros das soluções dos seguintes íons hexahidratados, ou seja $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$: Ti^{3+} , íon $3d^1$; V^{4+} (na realidade íon VO_2^+), íon $3d^2$; Cr^{3+} , íon $3d^3$; Mn^{2+} , íon $3d^5$; Fe^{2+} , íon $3d^6$; Co^{2+} , íon $3d^7$; Ni^{2+} , íon $3d^8$; Cu^{2+} , íon $3d^9$. Todas as soluções são $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$, exceto as de Mn^{2+} (1 mol.L^{-1}) e de Fe^{2+} ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) que são muito mais concentradas que as demais. Estas duas soluções precisam ser mais concentradas porque são menos coloridas porque as suas transições eletrônicas são proibidas, apesar de ocorrerem.

Outra observação é que alguns destes íons hidratados, como o Cr^{3+} , possuem mais de uma absorção na região do visível, enquanto outros não possuem (caso do Fe^{2+}). Embora todos sejam hexahidratados e provavelmente tenham geometria octaédrica, a diferença nos espectros é obviamente devida às diferentes configurações eletrônicas.

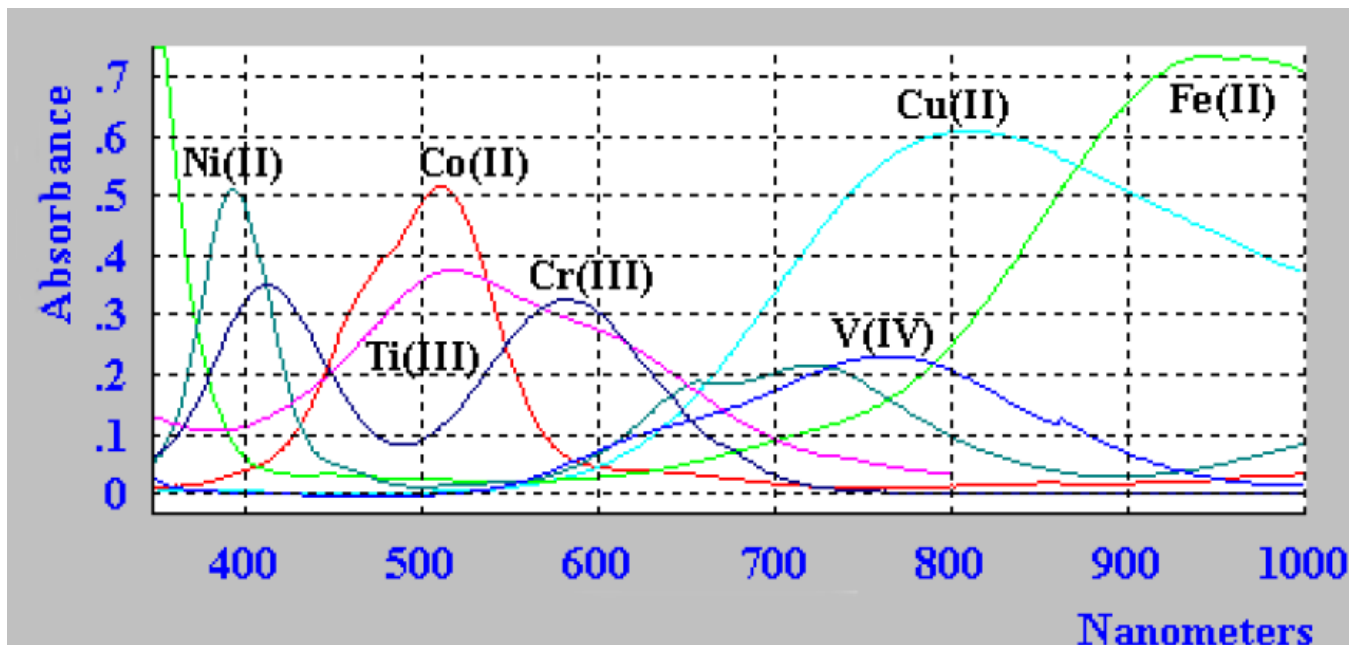


Figura 6 - Espectros eletrônicos dos complexos $[M(H_2O)_5]^{2+}$

Parte Experimental

Materiais

- 1) Balança;
- 2) Banho-maria;
- 3) Bastão de vidro;
- 4) Béquer de 50 e de 100 mL;
- 5) Capsula de porcelana;
- 6) Conta-gotas;
- 7) Erlenmeyer 250 mL;
- 8) Espátula;
- 9) Frascos para guardar o produto;
- 10) Funil de Büchner;
- 11) Gelo;
- 12) Kitasato;
- 13) Papel de filtro;
- 14) Pisseta;
- 15) Proveta de 10, de 50 e de 100 mL;
- 16) Recipiente para banho de gelo;
- 17) Suporte para tubo de ensaio;

- 18) Trompa d'água;
- 19) Tubos de ensaio;
- 20) Vidro de relógio;

Reagentes e Indicadores

- 1) $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$;
- 2) NH_3 concentrada ($d = 0,91 \text{ g.mL}^{-1}$, 25 a 28 % em massa) ;
- 3) Etanol;
- 4) Etilenodiamina comercial (98 % em massa) ;
- 5) Papel tornassol azul.
- 6) Papel tornassol vermelho;
- 7) Solução de HNO_3 3 mol.L^{-1} ;
- 8) Solução alcoólica de dimetilglioxima 1% m/v.



Procedimento da Síntese

- 1) Em uma cápsula de porcelana, medir cerca de 1,5 g de $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ (com todo o rigor que a balança disponível permitir), anote a massa e dissolva em 5 mL de água destilada.
- 2) À solução do cloreto de hexaminoníquel(II) adicione, lentamente e com resfriamento em banho de gelo e agitação constante, com bastão de vidro, 2,0 mL de etilenodiamina 98%.
- 3) Para assegurar que a reação se complete, levar a cápsula de porcelana ao banho-maria e deixar evaporar até obter aproximadamente 5 mL de solução.
- 4) Adicionar 1 gota de etilenodiamina 98%.
- 5) Resfriar a solução à temperatura ambiente.
- 6) Colocar a cápsula de porcelana, com a solução de $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, em um banho de gelo.
- 7) Adicionar 10 mL de etanol **GELADO** para iniciar a cristalização.
- 8) Manter a cápsula de porcelana, no banho de gelo, por cerca de 15 minutos.
- 9) Filtre os cristais púrpura formados, utilizando filtração com redução da pressão, e lave os cristais com duas pequenas porções de etanol **GELADO**.
- 10) Seque os cristais o máximo possível no próprio funil, deixando o sistema de vácuo funcionando.
- 11) Depois de secos, medir a massa do produto. Anote o resultado.
- 12) Calcule o rendimento experimental e discuta seu resultado.

Caracterização do complexo em solução

Para caracterizar os componentes do produto, prepare 10 mL de uma solução aquosa cerca de $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ do complexo e faça, em tubos de ensaio, as reações indicadas a seguir.

Caracterização do íon Ni^{2+} (aq)

- 1) Aqueça cuidadosamente 10 gotas da solução estoque do composto, deixe esfriar e verifique se o meio está básico, com papel tornassol vermelho. Adicione 3 gotas de solução alcoólica de dimetilglioxima. Anote o resultado e justifique suas observações.
- 2) Adicione gotas de solução 3 mol.L^{-1} de HNO_3 à solução anterior até observar o desaparecimento do precipitado rosa. Adicione solução de NH_3 concentrado até o reaparecimento do precipitado. Anote o resultado e justifique suas observações.

Caracterização do íon Cl^- (aq)

- 1) Coloque 5 gotas da solução estoque do composto em um tubo de ensaio e adicione 3 gotas de solução de AgNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Observe e anote o resultado. Centrifugue, despreze o sobrenadante e adicione ao resíduo 10 gotas de NH_3 concentrada. Anote o resultado e justifique suas observações.
- 2) Acidule a solução do item anterior com HNO_3 3 mol.L^{-1} , verificando a acidez com papel tornassol azul. Observe e anote o resultado.

**Série Espectroquímica**

- 1) Preparar 10,0 mL de solução aquosa aproximadamente $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$;
- 2) Preparar 10,0 mL de solução **amoniacal** aproximadamente $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$;
- 3) Preparar 10,0 mL de solução aquosa aproximadamente $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Ni}(\text{en})_3\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- 4) Usando o colorímetro, fazer a leitura de absorção com os filtros de 660 nm, 620 nm, 530 nm, 470 nm e 420 nm.
- 5) Completar a Tabela abaixo;
- 6) Ordenar os ligantes, na ordem crescente, de força de desdobramento do campo cristalino.

Valores de absorção dos complexos de Ni(II)

	660 nm	620 nm	530 nm	470 nm	420 nm
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$					
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$					
$\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}$					

Bibliografia

- 1) ALEXEYEV, V. *Qualitative Analysis*. Moscou, Mir, 1970.
- 2) VOGEL, A. I. *Química Analítica Qualitativa*. São Paulo, Mestre Jou, 1981.
- 3) VOGEL, A.I.; BASSETT, J. *Análise Inorgânica Quantitativa : incluindo análise instrumental elementar*. 4a ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1981. 690p.
- 4) ROCHOW, E. G. *Inorganic Syntheses*, v. 6. McGraw-Hill, New York. 1960.