



EDUCAÇÃO A DISTÂNCIA

QUÍMICA INORGÂNICA EXPERIMENTAL II



José Danilo Ayala
Vito Modesto De Bellis

QUÍMICA INORGÂNICA
EXPERIMENTAL II

Belo Horizonte
2012



Sumário

Informações Gerais	4
Introdução	4
Funcionamento do Laboratório.....	5
Recomendações Gerais aos Alunos	5
Modelo de Relatório	6
Segurança no Laboratório	7
Síntese e Caracterização do $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	9
Síntese e Caracterização do $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	18
Síntese e Caracterização do $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	29
Síntese e Caracterização do $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	37
Síntese e Caracterização do $\text{trans-}[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	47
Síntese de um Composto Inorgânico	54
Modelo do Plano de Síntese	55
Modelo do Relatório da Síntese de um Composto Inorgânico	56
Síntese e Caracterização do $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	57
Síntese e Caracterização do $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	58
Síntese e Caracterização do $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	59
Síntese e Caracterização do $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	60
Síntese e Caracterização do $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	61
Síntese e Caracterização do $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	62
Síntese e Caracterização do $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{ox})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	63
Síntese e Caracterização do $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	64
Síntese e Caracterização do $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	66
Síntese e Caracterização do CoCO_3	67
Síntese e Caracterização do CuI	68
Síntese e Caracterização do MnPO_4	71



Informações Gerais

Introdução

As atividades propostas para a Disciplina Química Inorgânica Experimental II visam proporcionar ao aluno a oportunidade para trabalhar com autonomia e segurança em um laboratório de química. Procurar-se-á, para isto, não apenas desenvolver a habilidade no manuseio de reagentes e aparelhagens, mas também criar condições para uma avaliação crítica dos experimentos realizados.



As atividades das aulas práticas estão estruturadas maneira sequencial tal que, após uma etapa inicial onde o trabalho é desenvolvido em grupo, o aluno se encontra apto a realizar experiências individualmente, com a supervisão do tutor.

A dinâmica das aulas requer o cumprimento das seguintes etapas:

- leitura com antecedência, pelos alunos, do assunto a ser abordado na aula;
- assistir aos vídeos que tratam do experimento;
- discussão inicial, com o tutor ou professor, dos aspectos teóricos e práticos relevantes;
- execução pelos alunos dos experimentos utilizando guias práticos;
- interpretação e discussão dos resultados juntamente com o tutor;
- apresentação dos resultados de cada experimento em forma de relatório.

Naturalmente, o aproveitamento em uma aula prática depende de maneira geral do cumprimento destas etapas. Como trabalho complementar, os alunos são estimulados a responder aos exercícios referentes a cada um dos assuntos estudados, visando sedimentar os conhecimentos adquiridos.

Funcionamento do Laboratório

Considerando a estruturação das atividades, visando propiciar ao aluno autonomia e independência em um laboratório de química, os alunos não encontrarão as bancadas prontas para os experimentos, sendo estimulados a conhecer os estoques de materiais e selecioná-los segundo a especificidade de cada experimento.

Recomendações Gerais aos Alunos

O uso do material didático desta disciplina é imprescindível a partir da primeira aula.

O aluno deverá tomar conhecimento, a partir da primeira aula, das instalações do laboratório, bem como de suas normas de funcionamento.

É obrigatório, por razões de segurança, o uso de avental durante as aulas.

O material do laboratório deve ser usado sempre de maneira adequada. Usar somente aqueles reagentes e soluções especificadas.

Não é permitido fumar, comer ou beber nos laboratórios.

Todo o material usado deve ser lavado ao final de cada aula e organizado no local apropriado (mesas, bancadas ou armários).

A bancada de trabalho deve ser limpa ao final de cada atividade.

Após o uso, deixar os reagentes nos devidos lugares.

Devem ser evitadas conversas em voz alta, e sobre assuntos alheios à aula.

As normas de segurança relacionadas no texto "Segurança no Laboratório" devem ser lidas e seguidas atentamente.



Modelo de Relatório

Os relatórios devem ser redigidos pelos alunos considerando que outras pessoas, além do tutor, estão interessadas em obter e analisar as informações sobre os fatos observados. Estes leitores não conhecem *a priori* o procedimento e os resultados previstos de cada experiência e precisam, portanto, serem instruídos e convencidos da validade dos resultados e conclusões obtidos. Desta forma, é importante que todas as etapas do experimento sejam descritas e discutidas de modo claro e conciso.

O relatório deve conter:

Título da aula.

Identificação do aluno, especificando-se também a turma, Pólo, a data e o nome do tutor.

Introdução. Apresentação do assunto, procurando demonstrar sua importância e interesse. Aqui também devem ser incluídas as considerações gerais sobre as condições que os experimentos e análises teóricas devem ser seguidas.

Objetivo. Descrição sucinta dos objetivos da experiência.

Parte Experimental. Nesta etapa, o importante é organizar os eventos ocorridos durante a aula, não sendo uma cópia da parte experimental do roteiro. Deve-se descrever, de modo resumido, os procedimentos executados e as observações feitas. Os reagentes devem ser relacionados, colocando-se a marca e a concentração. Os materiais devem também ser listados, indicando-se o tipo e a capacidade de cada um, além da quantidade necessária para o experimento. Este item pode, por razões de clareza, ser dividido em duas partes:

- (a) Reagentes e Materiais e
- (b) Procedimentos.

Resultados. Tratamento dos dados obtidos, apresentados, sempre que conveniente, através de tabelas e/ou gráficos. A maneira como os cálculos foram realizados devem estar claramente indicados. No caso das sínteses dos compostos, por exemplo, é preciso colocar sempre os resultados referentes aos rendimentos teórico e prático. As mudanças macroscópicas observadas (mudança de cor, evolução de gás e/ou formação de precipitado) devem ser relatadas. As reações químicas devem ser descritas na forma de equações químicas balanceadas, onde figurem os estados físicos dos reagentes e dos produtos.

Discussão dos resultados. Os resultados quantitativos devem ser analisados tanto em relação à precisão quanto à exatidão (peculiaridades do sistema estudado, limitações do método empregado, erros operacionais, qualidade dos aparelhos de medida, concordância com os valores teóricos ou esperados, etc.). Os resultados qualitativos devem ser explicados baseando-se nos conhecimentos teóricos (leis, propriedades físicas e químicas, equações químicas, etc.).

Conclusão. A conclusão deve ser uma apreciação global dos experimentos, avaliando se os objetivos propostos foram alcançados.

Bibliografia. Relação de todas as fontes (artigos, livros, apostilas, páginas da web com data da consulta, etc.) consultadas para escrever o relatório.



Segurança no Laboratório

É muito importante que todas as pessoas que lidam em um laboratório tenham uma noção bastante clara dos riscos existentes e de como diminuí-los. Nunca é demais repetir que o melhor combate aos acidentes é a sua prevenção. O descuido de uma única pessoa pode por em risco todos os demais no laboratório. Por esta razão, as normas de segurança descritas abaixo terão seu cumprimento exigido. Acima de tudo, espera-se, porém, que todos tomem consciência da importância de se trabalhar em segurança, do que só resultarão benefícios para todos.

1. Será exigido de todos os estudantes e tutores o uso de avental ou guarda-pó no laboratório. A não observância desta norma gera roupas furadas por agentes corrosivos, queimaduras, etc.
2. Os alunos não devem tentar nenhuma reação não especificada pelo tutor. Reações desconhecidas podem causar resultados desagradáveis.
3. É terminantemente proibido fumar em qualquer laboratório. Quem não puder esperar até o fim do horário deve sair para o corredor.
4. É proibido trazer comida ou bebida para o laboratório, por razões óbvias. Da mesma forma, não se deve provar qualquer substância do laboratório, mesmo que aparentemente inofensiva.
5. Não se deve cheirar um reagente diretamente. Os vapores devem ser abanados em direção ao nariz, enquanto se segura o frasco com a outra mão.
6. Não usar sandálias no laboratório. Usar sempre algum tipo de calçado que cubra todo o pé.
7. Nunca acender um bico de gás quando alguém no laboratório estiver usando algum solvente orgânico. Os vapores de solventes voláteis, como éter etílico, podem se deslocar através de longas distâncias e se inflamar facilmente.
8. Não deixar livros, blusas, etc., jogadas nas bancadas. Ao contrário, colocá-los longe de onde se executam as operações.
9. Nunca despejar água num ácido ou base, mas sim o ácido ou base sobre a água. Além disso, o ácido ou base deve ser adicionado lentamente, com agitação constante. Discutir a razão desta norma com o tutor.
10. Comunicar imediatamente ao tutor qualquer acidente ocorrido.
11. Identifique a localização e aprenda a utilizar o extintor de incêndio existente no corredor.
12. Certas iniciativas, em caso de pequenos acidentes, podem ser úteis. Exemplos :
 - I. queimaduras por agentes corrosivos como ácidos ou álcalis : lavar a área atingida repetidas vezes com bastante água de torneira e depois com solução de bicarbonato de sódio (para neutralizar ácidos) ou ácido acético (para neutralizar bases). Esta última etapa deve ser suprimida se a queimadura for muito severa, pois o calor da reação resultante poderá piorar a situação. Neste caso, usar apenas água e chamar o tutor. Sugere-se aos portadores de lentes de contato que não as usem no laboratório, devido ao perigo de, num acidente, ocorrer a retenção de líquido corrosivo entre a lente e a córnea;
 - II. todas as vezes em que ocorrer um acidente com algum aparelho elétrico (centrífuga, por exemplo), puxar imediatamente o pino da tomada;
 - III. ao cortar um tubo de vidro ou tentar inseri-lo numa rolha de borracha, enrolar ambos num pedaço de pano a fim de evitar cortes;
 - IV. cuidado com mercúrio entornado (de termômetros quebrados, por exemplo). O mercúrio, além de corrosivo, é muito tóxico. Deve-se coletá-lo ou cobri-lo com enxofre ou zinco em pó;



- V. procurar conhecer a toxidez dos vários reagentes usados e tratá-los com a devida seriedade
 - VI. lembrar que em caso de incêndio, na ausência de um extintor, um avental pode servir como um cobertor para abafar as chamas.
13. Finalmente, a atenção adequada ao trabalho evita a grande maioria dos acidentes. É muito importante ter a certeza de que se sabe perfeitamente bem o que se está fazendo.



Síntese e Caracterização do

[Cu(NH₃)₄]SO₄·H₂O

Introdução

A molécula de amônia não é plana, apresenta geometria piramidal. Esta geometria ocorre devido à formação de orbitais híbridos sp³. Em solução aquosa se comporta como uma base transformando-se no íon amônio, NH₄⁺, com um átomo de hidrogênio em cada vértice do tetraedro.

Atualmente o processo de Haber-Bosch (cujo desenvolvimento valeu a Fritz Haber e a Carl Bosch o Prêmio Nobel da Química de 1918 e 1931, respectivamente) é o mais importante método de obtenção da amônia. Neste processo os gases nitrogênio e hidrogênio são combinados diretamente a uma pressão de 20 MPa e temperatura de 500°C, utilizando o ferro como catalisador: $N_{2(g)} + 3 H_{2(g)} \rightarrow 2 NH_{3(g)}$.

A reação é na realidade uma reação de equilíbrio químico altamente exotérmica na direção da produção de amônia. Para a produção da amônia, o nitrogênio é obtido do ar atmosférico previamente destilado fracionadamente e o hidrogênio produzido a partir do gás natural.

A amônia é facilmente biodegradável. As plantas a absorvem com muita facilidade, sendo um nutriente muito importante como fornecedor de nitrogênio para a produção de compostos orgânicos nitrogenados. Em concentrações muito altas, por exemplo, na água de consumo, pode causar danos graves, já que a amônia interfere no transporte do oxigênio pela hemoglobina, entre outros efeitos nefastos. Os organismos necessitam, nesse caso, de manter uma baixa concentração de amônia que, caso contrário, torna-se particularmente tóxico.

O cobre nativo, o primeiro metal usado pelo homem, era conhecido por algumas das mais antigas civilizações que se tem notícia e tem sido utilizado pelo menos há 10.000 anos - onde atualmente é o norte do Iraque foi encontrado um colar de cobre de 8700 a.C.; porém o descobrimento acidental do metal pode ter ocorrido vários milênios antes. Em 5000 a.C. já se realizava a fusão e refinação do cobre a partir de óxidos como a malaquita e azurita. Os primeiros indícios de utilização do ouro não foram vislumbrados até 4000 a.C. Descobriram-se moedas, armas, utensílios domésticos sumérios de cobre e bronze de 3000 a.C., assim como egípcios da mesma época, inclusive tubos de cobre. Os egípcios também descobriram que a adição de pequenas quantidades de estanho facilitava a fusão do metal e aperfeiçoaram os métodos de obtenção do bronze; ao observarem a durabilidade do material. Representaram o cobre com o *Ankh*, símbolo da vida eterna.

O cobre forma uma rica variedade de compostos com estados de oxidação de +1 e +2. Ele não reage com água, mas reage lentamente com o oxigênio atmosférico, formando uma



camada marrom escura de óxido de cobre. Uma camada verde de carbonato de cobre, chamado azinhavre, muitas vezes pode ser visto em construções antigas de cobre, como a Estátua da Liberdade, a maior estátua de cobre do mundo. O cobre reage com o sulfeto de hidrogênio formando sulfeto de cobre. Isto é observado no cotidiano, quando as superfícies metálicas de cobre são manchadas após a exposição ao ar que contém compostos de enxofre. O cobre dissolve lentamente em soluções contendo amônia para formar vários complexos solúveis em água. O cobre reage com uma combinação de oxigênio e ácido clorídrico para formar uma série de cloretos de cobre.

Todos os compostos de cobre deveriam ser tratados como se fossem tóxicos, uma quantidade de 30 g de sulfato de cobre é potencialmente letal em humanos.

O metal em pó é combustível, inalado pode provocar tosse, dor de cabeça e dor de garganta, recomenda-se evitar a exposição laboral e a utilização de protetores como óculos, luvas e máscaras. Os valores limites ambientais são de 0,2 mg/m³ para vapor de cobre e 1 mg/m³ para o pó e névoas. Reage com oxidantes fortes tais como cloratos, bromatos e iodatos, originando o perigo de explosões.

A água com conteúdo em cobre superiores a 1 mg/L pode contaminar as roupas e objetos lavados com ela, e conteúdos acima de 5 mg/L tornam a água colorida e com sabor desagradável. A Organização Mundial da Saúde (OMS) no *Guia para a qualidade da água potável* recomenda um nível máximo de 2 mg/L, mesmo valor adotado na União Europeia. Nos Estados Unidos a *Agência de Proteção Ambiental* tem estabelecido um limite de 1,3 mg/L.

Obtenção e Purificação

Técnica Original: Steven S. Clareen, Shireen R. Marshall, Kristin E. Price, Margaret B. Royall, Claude H. Yoder, and Richard W. Schaeffer, *J. Chem. Edu.* 77, 904 (2000).

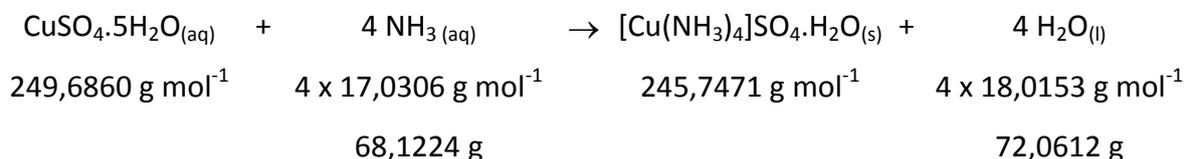
Preparation of $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

A 2.00 g sample of copper sulfate pentahydrate (Fisher, CAS 7758-98-7) was weighted into a 100 mL beaker. A 10 mL portion of distilled water was added and the mixture gently swirled to dissolve the copper sulfate. A 10 mL portion of concentrated ammonia (Fisher, CAS 1336-21-6) was added and the mixture stirred until the initial pale blue precipitate dissolved to form a deep blue-purple solution. A 10 mL portion of ethanol (Fisher, CAS 64-17-5) was added, and after cooling in an ice bath for about an hour, the dark purple-blue precipitate was suction filtered using a medium porosity glass-fritted filter crucible. The product was washed with 5 mL of ethanol and allowed to dry in the filter crucible for about 10 minutes before being placed in a desiccator for a week. Typical yields of 1.7 g correspond to a 90 % yield.



Cálculos a partir da Técnica Original:

A reação de síntese do $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ é dada pela seguinte equação química:



De acordo com a técnica original, os autores partiram de 2,00g de sulfato de cobre(II) pentahidratado e 10 mL de amônia concentrada (28 % m/m e $d = 0,9 \text{ g mL}^{-1}$), portando, deveremos calcular qual é o reagente em excesso ou se estão em quantidades estequiométrica.

Cálculo do reagente em excesso:

Massa de amônia adicionada:

$$10 \text{ mL sol. NH}_3 \text{ conc.} \cdot \frac{0,9 \text{ g sol}}{\text{mL sol}} \cdot \frac{28 \text{ g NH}_3}{100 \text{ g sol}} = 2,52 \text{ g de NH}_3$$

Massa de amônia necessária para reagir completamente com os 2,00 g de sulfato de cobre(II) pentahidratado:

$$\frac{249,6860 \text{ g de CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}{68,1224 \text{ g NH}_3} = \frac{2,00 \text{ g de CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}{m_{\text{NH}_3}} \Rightarrow m_{\text{NH}_3} = 0,55 \text{ g}$$

Portanto, a massa de NH_3 necessária para reagir completamente com 2,00 g do sulfato de cobre pentahidratado é de 0,55 g, como foram adicionados 2,52 g, temos um excesso de 1,97g:

$$\begin{array}{rcl} \text{NH}_3 \text{ adicionado} & = & 2,52 \text{ g} \\ - \text{NH}_3 \text{ necessário} & = & 0,55 \text{ g} \\ \hline \text{NH}_3 \text{ em excesso} & = & 1,97 \text{ g} \end{array}$$

$$\frac{0,55 \text{ g NH}_3 \text{ necessário}}{100 \%} = \frac{1,97 \text{ g NH}_3 \text{ em excesso}}{\% \text{ em excesso}} \Rightarrow \% \text{ excesso} = 358\%$$

Cálculo do rendimento, segundo a técnica original:

Os autores obtiveram 1,7 g de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, de acordo com a massa do reagente limitante, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, o rendimento calculado deveria ser de:

$$\frac{249,6860 \text{ g de CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}{245,7471 \text{ g de } [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} = \frac{2,00 \text{ g de CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}{m_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}} \Rightarrow m_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 1,97 \text{ g}$$

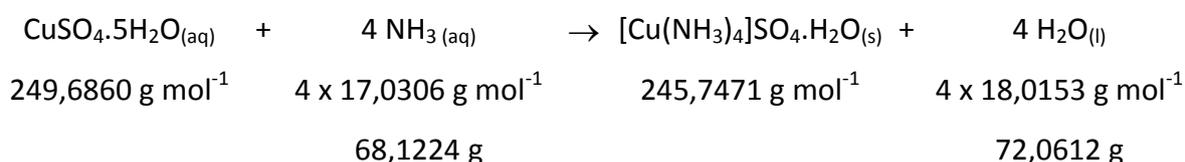


$$\frac{1,97 \text{ g de } [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O (massa calculada)}}{100\% \text{ de rendimento}} = \frac{1,7 \text{ g de } [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O (massa experimental)}}{\% \text{ de rendimento}}$$

Portanto, o rendimento desta reação, obtido pelos autores, foi de 86,3%.

Cálculos para a obtenção de 2,50 g do produto

Segundo a reação química:



Faremos os cálculos para a obtenção de 2,50 g de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, independente do rendimento descrito na técnica original, ou seja, 2,50 g é considerado como rendimento de 100%.

Cálculo da massa necessária de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:

$$\frac{245,7471 \text{ g de } [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}{249,6860 \text{ g de } \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = \frac{2,50 \text{ g de } [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}{m_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}} \Rightarrow m_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 2,54 \text{ g}$$

Cálculo do volume de água para dissolver o $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:

$$\frac{2,00 \text{ g de } \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}{10,0 \text{ mL H}_2\text{O}} = \frac{2,54 \text{ g de } \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}{V_{\text{H}_2\text{O para CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}} \Rightarrow V_{\text{H}_2\text{O para CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 12,7 \text{ mL}$$

Cálculo da massa necessária de NH_3 :

$$\frac{245,7471 \text{ g de } [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}{68,1224 \text{ g de } \text{NH}_3} = \frac{2,50 \text{ g de } [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}{m_{\text{NH}_3}} \Rightarrow m_{\text{NH}_3} = 0,69 \text{ g}$$

Como deve ser adicionado 358% de excesso de NH_3 , a massa final deste reagente será:

$$\frac{0,69 \text{ g de } \text{NH}_3}{100\%} = \frac{m_{\text{excesso de } \text{NH}_3}}{358\% \text{ excesso}} \Rightarrow m_{\text{excesso de } \text{NH}_3} = 2,47 \text{ g}$$

Massa total de NH_3 que deverá ser medida:



$$\begin{array}{rcl} \text{NH}_3 \text{ estequiométrico} & = & 0,69 \text{ g} \\ + \text{ NH}_3 \text{ em excesso} & = & 2,47 \text{ g} \\ \hline \text{NH}_3 \text{ a ser medido} & = & 3,16 \text{ g} \end{array}$$

Volume de solução de NH_3 concentrada que deverá ser medido:

$$3,16 \text{ g NH}_3 \cdot \frac{100 \text{ g solução}}{28 \text{ g NH}_3} \cdot \frac{1 \text{ mL solução}}{0,9 \text{ g solução}} \Rightarrow V_{\text{solução}} = 12,5 \text{ mL}$$

Cálculo do volume de etanol adicionado na síntese do $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$:

$$\frac{1,97 \text{ g de } [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}{10,0 \text{ mL EtOH}} = \frac{2,50 \text{ g de } [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}{V_{\text{EtOH}}} \Rightarrow V_{\text{EtOH}} = 12,7 \text{ mL}$$

Cálculo do volume de etanol para lavagem do $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$:

$$\frac{1,97 \text{ g de } [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}{5,0 \text{ mL EtOH}} = \frac{2,50 \text{ g de } [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}{V_{\text{EtOH}}} \Rightarrow V_{\text{EtOH}} = 6,3 \text{ mL}$$

Técnica Adaptada

Materiais e Reagentes:

Materiais

1. Balança;
2. Espátula;
3. Béquer de 50 mL e de 100 mL;
4. Proveta de 10 mL e de 50 mL;
5. Bastão de vidro;
6. Kitassato;
7. Papel de filtro;
8. Funil de Büchner;
9. Trompa d'água ou bomba de vácuo;
10. Tubos de ensaio;
11. Suporte para tubo de ensaio;
12. Conta-gotas;
13. Recipiente para banho de gelo;
14. Pisseta;
15. Gelo;



16. Frascos para guardar o produto

Reagentes e indicadores

1. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ p.a.;
2. NH_3 concentrada;
3. Etanol p.a.;
4. Solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH
5. Solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de AgNO_3 ;
6. Solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;
7. Solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de BaCl_2 ;
8. Solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
9. Papel de tornassol vermelho;
10. Papel de tornassol azul;

Procedimento da Síntese:

1. Em um becker de 100 mL, medir **2,54g de sulfato de cobre(II) pentahidratado**.
2. Adicionar **13,0 mL de água destilada** e com o auxílio de um bastão de vidro, agitar a solução até que todo o sólido seja dissolvido.
3. A esta solução, adicionar, lentamente e com agitação constante, **12,5 mL de amônia concentrada** ($d = 0,9 \text{ g mL}^{-1}$, 28% m/m).
4. Continuar a agitação até que todo o precipitado azul claro se dissolva, formando uma solução purpura.
5. Adicionar **13,0 mL de etanol**.
6. Deixar o becker, contendo a solução do complexo, em banho de gelo por aproximadamente 30 minutos.
7. Separar os cristais utilizando filtração a vácuo.
8. Lavar os cristais com **6,5 mL de etanol GELADO**.
9. Secar os cristais o máximo possível no próprio funil, deixando o sistema de vácuo funcionando. Se necessário, deixar os cristais no dessecador por 30 minutos com a bomba de vácuo ligada.
10. Depois de secos, medir a massa dos cristais. Anotar o resultado.
11. Calcular o rendimento experimental e comparar com o calculado. Justificar.

Para uma secagem mais eficiente de um sólido podem ser usados vários processos, dependendo da natureza do sólido, do líquido que impregna o sólido e de eventuais impurezas



voláteis que devam ser removidas, bem como de fatores como tempo e equipamentos disponíveis. Nos casos mais gerais, a substância é colocada em uma cápsula de porcelana ou vidro de relógio e é submetida a secagem por aquecimento, em banhos ou em estufa. O sistema é aquecido a uma temperatura apropriada (por exemplo, 5 a 10° C acima da temperatura de ebulição do líquido que impregna o sólido). Após o aquecimento, a substância é colocada em um dessecador para que volte à temperatura ambiente, sem absorver umidade do ar. O dessecador é um aparelho de vidro *pyrex*, grosso e resistente, capaz de suportar baixas pressões internas. A Figura abaixo mostra um dessecador e a maneira correta de abri-lo.



Figura 1. Dessecador

Para manter uma atmosfera com baixo teor de umidade, o dessecador deve conter um agente desidratante na sua parte inferior e só deve ser aberto quando houver necessidade. Os secantes mais usados para dessecadores são sílica-gel e cloreto de cálcio anidro.

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

Preparar uma solução aquosa do produto (que será a solução estoque), dissolvendo 0,4g de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em 25 mL de água destilada morna, para a caracterização dos componentes do produto. Em cada tubo de ensaio, adicionar 5 gotas da solução estoque e fazer as reações indicadas a seguir:

Caracterização da H_2O de cristalização:

Em um tubo de ensaio, limpo e seco, colocar um pouco do sólido e aquecer, suavemente, na chama do bico de gás. Observar e anotar o resultado.

Caracterização do íon Cu^{2+} :

1. $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$
2. $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuS}_{(s)} + \text{S}_{(s)} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{SO}_4^{2-}$
3. $2 \text{Cu}^{2+} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightarrow \text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{(s)}$

Caracterização do íon sulfato:

1. $\text{SO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{BaSO}_{4(s)}$
2. $\text{SO}_4^{2-} + \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{CaSO}_{4(s)}$



Caracterização da NH_3

Colocar 5 gotas da solução estoque do composto em um tubo de ensaio e aquecer cuidadosamente em banho-maria. Aproximar à boca do tubo de ensaio uma tira de papel tornassol vermelho umedecida com água destilada.

Decomposição Térmica do Complexo $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

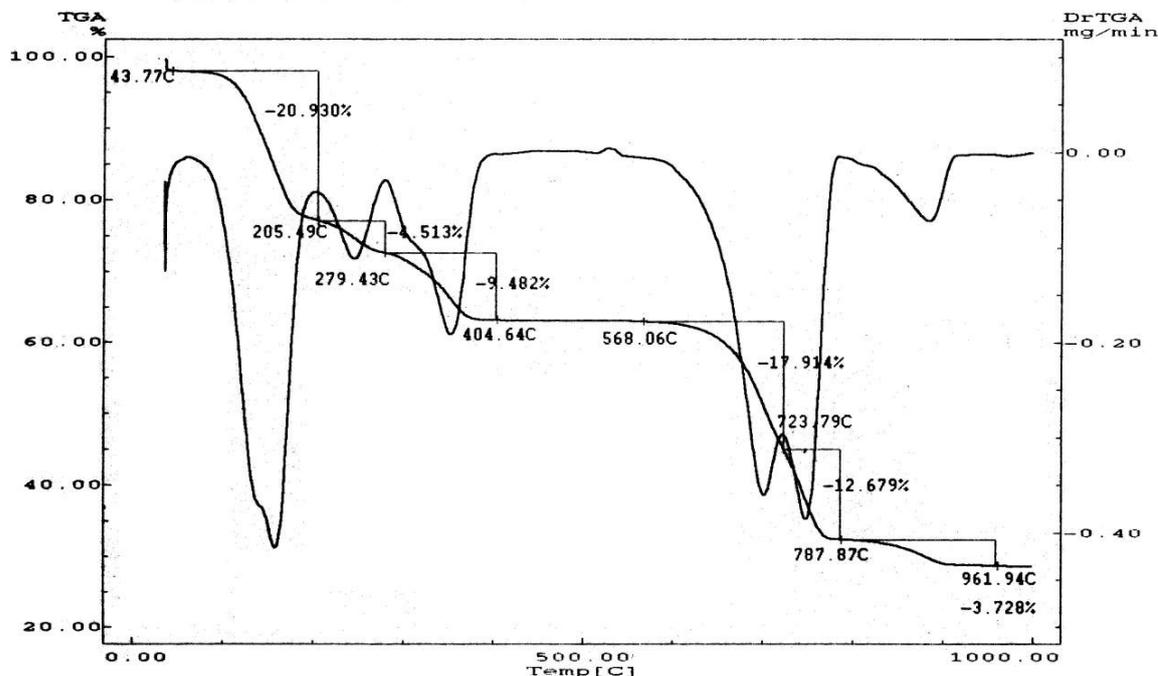
1. Anotar a massa de um tubo de ensaio limpo e seco na chama do bico de gás.
2. Adicionar, a este tubo de ensaio, cerca de 0,5 g de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
3. Anotar a massa do tubo de ensaio com o composto.
4. Calcular a diferença entre a massa do tubo de ensaio vazio e a do tubo de ensaio com a amostra, esta será a massa inicial do composto (m_i).
5. Aqueça o tubo de ensaio diretamente na **chama redutora** do bico de gás (janela da entrada de ar fechada, produzindo uma chama amarela – temperatura de aproximadamente 550°C) por cerca de 3 a 4 minutos, tomando cuidado para não projetar sólidos. Elimine, por aquecimento, produtos que tenham sido condensados na proximidade da boca do tubo.
6. Deixar o tubo de ensaio esfriar até a temperatura ambiente;
7. Medir a massa do tubo de ensaio acrescida do resíduo;
8. Calcular a massa do resíduo (m_r).
9. Guarde o resíduo em frasco apropriado. Não jogar na pia ou no lixo.
10. Calcule a variação de massa em gramas ($m_i - m_r$) e em %.
11. Comparar o resultado com os dados da Curva TG/DTG do composto $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. – Figura abaixo, obtido em atmosfera dinâmica de nitrogênio e razão de aquecimento de 10°min^{-1} .
12. Propor um mecanismo de decomposição na faixa de temperatura de 40°C a 550°C . Qual é o composto a 550°C ?



Laboratório de Análise Térmica - Depto. de Química - ICEx/UFMG

File Name: CUNHSO4B.D60
Detector Type: Shimadzu TGA-50H
Acquisition Date: 99/09/27
Acquisition Time: 12:47:49
Sample Name: [Cu(NH3)4]SO4.H2O em N2
Weight: 11.98[mg]
Cell: Alumina
Atmosphere: Nitrogen
Rate Flow: 100.0[ml/min]
Operator: Irene

Temp Program
Rate [C/min] 10.0
Hold Temp [C] 1000.0
Hold Time [min] 0.0



Bibliografia:

1. Alexeyev, V.; Analyse Qualitative. Moscou, Mir, 1970.
2. Vogel, A.I.; Química Analítica Qualitativa. Trad. A. Gimero. São Paulo, Mestre Jou, 1981.
3. Clareen, S.S; Marshall, S.R.; Price, K.E.; Royall, M.B.; Yoder, C.H. & Schaeffer, R.W.; J. Chem. Edu., **77**, 904 (2000).
4. <http://pt.wikipedia.org/wiki/Amon%C3%ADaco> – visitado em 12/08/2011.
5. <http://pt.wikipedia.org/wiki/Cobre> - visitado em 12/08/2011.



Síntese e Caracterização do

$K_3[Fe(ox)_3] \cdot 3H_2O$

Obtenção e Purificação:

Técnica Original: John Olmsted.; "Preparation and analysis of potassium tris(oxalato)ferrate(III)trihydrate: A general chemistry experiment"; J. Chem. Educ., 61(12), 1098 (1984).

PREPARATION OF POTASSIUM TRIS(OXALATE)FERRATE(III) TRIHYDRATE



Material:

$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ or $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$; $K_2C_2O_4$; $H_2C_2O_4$; HNO_3 ; ethanol.

Procedure:

Dissolve 35g of $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ in 100 mL of warm water and add slowly diluted HNO_3 (1:1) to oxidize Fe^{2+} . Add $NH_3(aq)$ to the solution until the precipitation of $Fe(OH)_3$ is completed.

Let the precipitate settle and decant the liquid.

Filter out the precipitate and wash it with hot water.

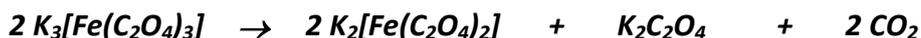
Prepare a hot solution of 44g of KHC_2O_4 (calculate it as a mixture of $K_2C_2O_4$; $H_2C_2O_4$) in 100 mL H_2O . Add precipitate of $Fe(OH)_3$ in small portions to this solution.

Filter the resulting solution and evaporate it on a steam bath to crystallization.

Filter out and wash the crystals on the Büchner funnel with ethanol / water 1:1 and finally with acetone.

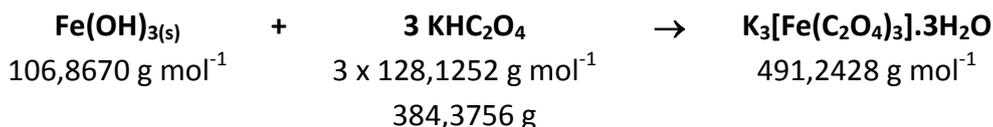
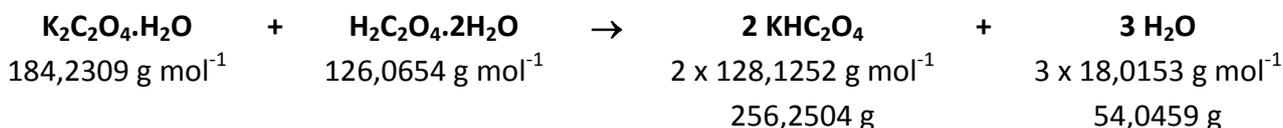
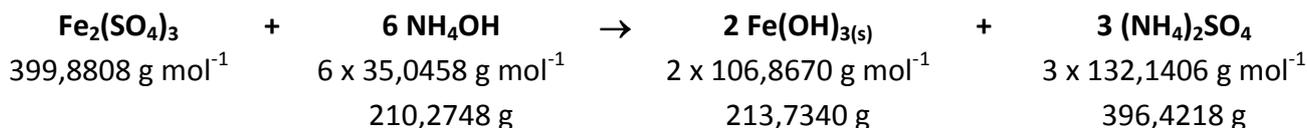
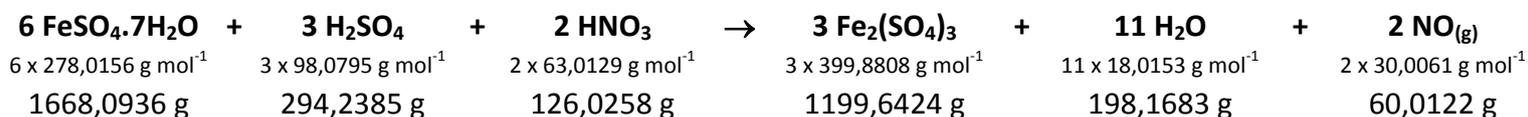
Transfer the product to a dry filter paper and let it dry in air.

$K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ – green crystals, photosensitive and decomposes due to influence of light:



**Cálculos a partir da Técnica Original:**

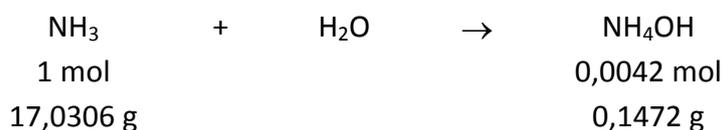
A reação de síntese do $K_3[Fe(ox)_3].3H_2O$ é dada pelas seguintes equações químicas:



Informações sobre alguns reagentes (verificar as propriedades dos reagentes disponíveis no Laboratório, caso não sejam as mesmas mencionadas abaixo, refazer os cálculos com as propriedades encontradas):

	Concentração (% m/m)	Densidade (g mL ⁻¹)
Ácido sulfúrico concentrado	98,5	1,84
Ácido nítrico concentrado	25	1,147
Hidróxido de amônio concentrado	28	0,91

Para cada 1 mol de amônia em 1,00 L de água temos:



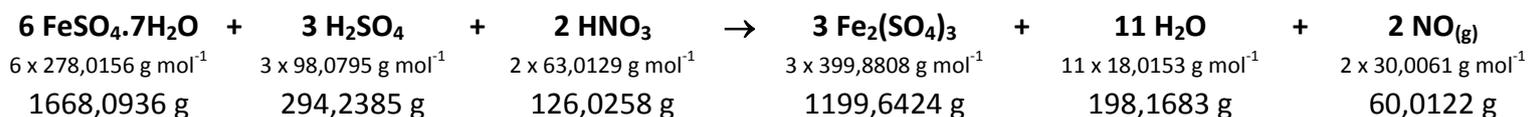
Observações sobre o roteiro da síntese do $K_3[Fe(C_2O_4)_3].3H_2O$

- I. Para que ocorra a oxidação do íon Fe(II) para Fe(III), o meio deve ser acidificado, por este motivo deve-se adicionar ácido nítrico;
- II. A cor marrom que se forma é do complexo instável de $[Fe(NO)]SO_4$;
- III. O $Fe(OH)_3$ é um sólido marrom-avermelhado que é insolúvel no excesso de hidróxido de amônio.



Cálculos a partir do roteiro original

1 – Oxidação do íon Fe(II) para Fe(III)



1.1 – Volume de ácido sulfúrico:

$$\frac{1668,0936 \text{ g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{294,2385 \text{ g H}_2\text{SO}_4} = \frac{35 \text{ g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \Rightarrow m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 6,1737 \text{ g}$$

$$V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 6,1737 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{100 \text{ g solução}}{98,5 \text{ g H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1 \text{ mL solução}}{1,84 \text{ g solução}} \Rightarrow V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3,41 \text{ mL}$$

1.2 – Volume de ácido nítrico:

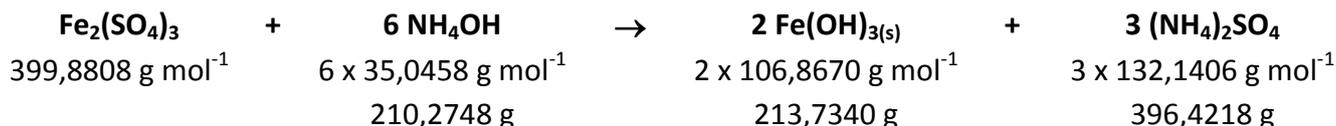
$$\frac{1668,0936 \text{ g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{126,0258 \text{ g HNO}_3} = \frac{35 \text{ g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{m_{\text{HNO}_3}} \Rightarrow m_{\text{HNO}_3} = 2,6443 \text{ g}$$

$$V_{\text{HNO}_3} = 2,6443 \text{ g HNO}_3 \cdot \frac{100 \text{ g solução}}{25 \text{ g HNO}_3} \cdot \frac{1 \text{ mL solução}}{1,147 \text{ g solução}} \Rightarrow V_{\text{HNO}_3} = 9,22 \text{ mL}$$

1.3 – Massa de sulfato de ferro(III) formada:

$$\frac{1668,0936 \text{ g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{1199,6424 \text{ g Fe}_2(\text{SO}_4)_3} = \frac{35 \text{ g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{m_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3}} \Rightarrow m_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3} = 25,1709 \text{ g}$$

2 – Formação do hidróxido de ferro(III)



2.1 – Massa de hidróxido de ferro(III) formada:

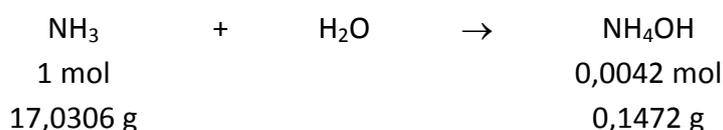
$$\frac{399,8808 \text{ g Fe}_2(\text{SO}_4)_3}{213,7340 \text{ g Fe}(\text{OH})_3} = \frac{25,1709 \text{ g Fe}_2(\text{SO}_4)_3}{m_{\text{Fe}(\text{OH})_3}} \Rightarrow m_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 13,4537 \text{ g}$$



2.2 – Volume necessário de hidróxido de amônio:

$$\frac{399,8808 \text{ g } Fe_2(SO_4)_3}{210,2748 \text{ g } NH_4OH} = \frac{25,1709 \text{ g } Fe_2(SO_4)_3}{m_{NH_4OH}} \Rightarrow m_{NH_4OH} = 13,2360 \text{ g}$$

Deveremos calcular o volume mínimo e volume máximo de NH_4OH necessário para precipitar todo o íon $Fe(III)$ na forma de hidróxido. Para isto, deveremos lembrar que:



Para o cálculo do volume mínimo, supomos que o íon $Fe(III)$ ao reagir com os íons OH^- , deslocará o equilíbrio da reação para a direita, ou seja, toda amônia será convertida em hidróxido de amônio:

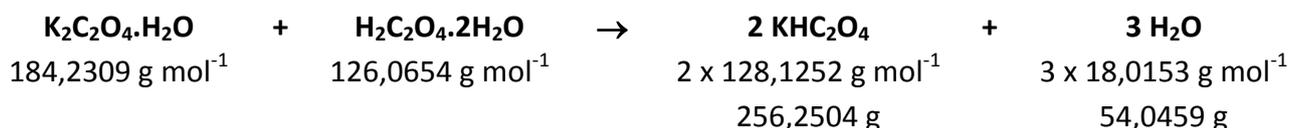


$$V_{NH_3(conc)} = 13,2360 \text{ g } NH_4OH \cdot \frac{100 \text{ g solução}}{28 \text{ g } NH_3} \cdot \frac{1 \text{ mL solução}}{0,91 \text{ g solução}} \Rightarrow V_{NH_3(conc)} = 51,95 \text{ mL}$$

Para o volume máximo, supomos que não ocorre o deslocamento da reação para a direita, e que somente os íons OH^- iniciais irão reagir com o $Fe(III)$:

$$\begin{aligned} V_{NH_3(conc)} &= 13,2360 \text{ g } NH_4OH \cdot \frac{17,0306 \text{ g } NH_3}{0,1472 \text{ g } NH_4OH} \cdot \frac{100 \text{ g solução}}{28 \text{ g } NH_3} \cdot \frac{1 \text{ mL solução}}{0,91 \text{ g solução}} \Rightarrow V_{NH_3(conc)} \\ &= 6010,07 \text{ mL} \end{aligned}$$

3 – Massa de oxalato de potássio e ácido oxálico:



3.1 – Massa de oxalato de potássio:

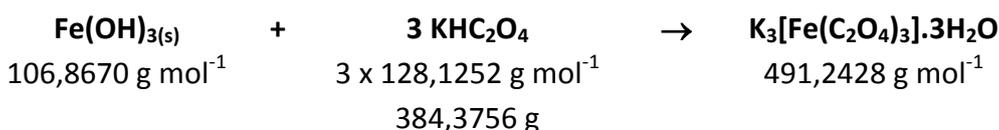
$$\frac{256,2504 \text{ g } KHC_2O_4}{184,2309 \text{ g } K_2C_2O_4 \cdot H_2O} = \frac{44 \text{ g } KHC_2O_4}{m_{K_2C_2O_4 \cdot H_2O}} \Rightarrow m_{K_2C_2O_4 \cdot H_2O} = 31,6337 \text{ g}$$



3.2 – Massa de ácido oxálico:

$$\frac{256,2504g \text{ KHC}_2\text{O}_4}{126,0654g \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{44g \text{ KHC}_2\text{O}_4}{m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}} \Rightarrow m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 21,6463g$$

4 – Cálculo do reagente em excesso:



4.1 – Massa de KHC₂O₄ necessária para reagir com todo o íons Fe(III):

$$\frac{106,8670g \text{ Fe(OH)}_3}{384,3756g \text{ KHC}_2\text{O}_4} = \frac{13,4537g \text{ Fe(OH)}_3}{m_{\text{KHC}_2\text{O}_4}} \Rightarrow m_{\text{KHC}_2\text{O}_4} = 48,3898g$$

Como, no roteiro original, os autores adicionaram apenas 44g de KHC₂O₄, este reagente é o limitante.

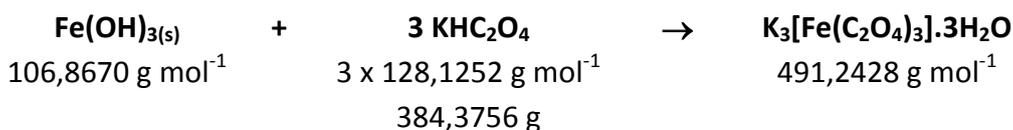
4.2 – Cálculo do excesso de íons Fe(III):

$$\frac{106,8670g \text{ Fe(OH)}_3}{384,3756g \text{ KHC}_2\text{O}_4} = \frac{m_{\text{Fe(OH)}_3}}{44g \text{ KHC}_2\text{O}_4} \Rightarrow m_{\text{Fe(OH)}_3} = 12,2332g$$

$$\begin{array}{r} 13,4537g \text{ Massa de Fe(OH)}_3 \text{ proveniente de 35g de FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \\ - 12,2332g \text{ Massa de Fe(OH)}_3 \text{ necessária para reagir com todo o KHC}_2\text{O}_4 \\ \hline 1,2205g \text{ Massa de Fe(OH)}_3 \text{ em excesso} \end{array}$$

$$\frac{12,2332g \text{ Fe(OH)}_3}{100\%} = \frac{1,2205g \text{ Fe(OH)}_3}{\% \text{ excesso}} \Rightarrow \% \text{ excesso} = 9,98\%$$

5 – Cálculo do rendimento da reação:



Como o reagente limitante é o KHC₂O₄, deveremos fazer os cálculos usando a massa deste reagente:

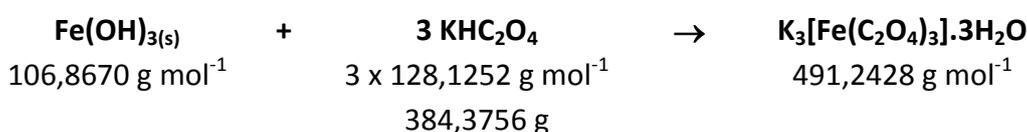


$$\frac{384,3756g \text{ KHC}_2\text{O}_4}{491,2428g \text{ K}_3[\text{Fe}(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}} = \frac{44g \text{ KHC}_2\text{O}_4}{m_{\text{K}_3[\text{Fe}(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}}} \Rightarrow m_{\text{K}_3[\text{Fe}(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}} = 56,2332g$$

Como os autores não mencionaram o rendimento, a massa total (supondo rendimento de 100%) do complexo deve ser de 56,2332g partindo-se de 35g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 44g de KHC_2O_4 .

Cálculos para obtenção de 2,00g de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

6 – Cálculo das massas de hidróxido de ferro(III) e KHC_2O_4 :



6.1 – Massa de hidróxido de ferro(III):

$$\frac{491,2428g \text{ K}_3[\text{Fe}(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{106,8670g \text{ Fe}(\text{OH})_3} = \frac{2,00g \text{ K}_3[\text{Fe}(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{m_{\text{Fe}(\text{OH})_3}} = m_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 0,4351g$$

Como o hidróxido de ferro(III) está em excesso de 9,98%:

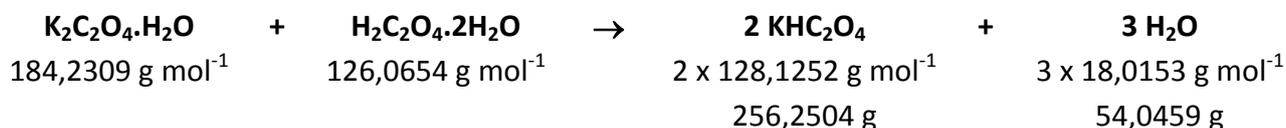
$$\frac{0,4351g \text{ Fe}(\text{OH})_3}{100\%} = \frac{m_{\text{Fe}(\text{OH})_3}}{9,98\% \text{ excesso}} \Rightarrow m_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 0,0434g$$

0,4351g	Quantidade estequiométrica de $\text{Fe}(\text{OH})_3$
+ 0,0434g	Massa do excesso de $\text{Fe}(\text{OH})_3$
0,4785g	Quantidade total de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ necessária para a síntese

6.2 – Massa de KHC_2O_4 :

$$\frac{491,2428g \text{ K}_3[\text{Fe}(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{384,3756g \text{ KHC}_2\text{O}_4} = \frac{2,00g \text{ K}_3[\text{Fe}(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{m_{\text{KHC}_2\text{O}_4}} = m_{\text{KHC}_2\text{O}_4} = 1,5649g$$

7 – Cálculo das massas de ácido oxálico dihidratado e oxalato de potássio monohidratado:





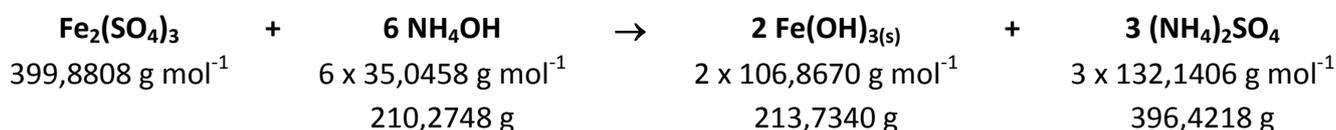
7.1 – Massa de ácido oxálico dihidratado:

$$\frac{256,2504g \text{ KHC}_2\text{O}_4}{126,0654g \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{1,5649g \text{ KHC}_2\text{O}_4}{m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}} \Rightarrow m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 0,7699g$$

7.2 – Massa de oxalato de potássio monohidratado:

$$\frac{256,2504g \text{ KHC}_2\text{O}_4}{184,2309g \text{ K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} = \frac{1,5649g \text{ KHC}_2\text{O}_4}{m_{\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}} \Rightarrow m_{\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 1,1251g$$

8 – Cálculo das massas dos reagentes para a formação do hidróxido de ferro(III):



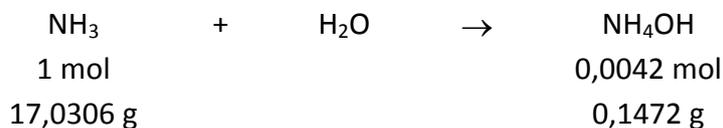
8.1 – Massa de sulfato de ferro(III) necessária:

$$\frac{399,8808 \text{ g } \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3}{213,7340 \text{ g } \text{Fe}(\text{OH})_3} = \frac{m_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3}}{0,4785 \text{ g } \text{Fe}(\text{OH})_3} \Rightarrow m_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3} = 0,8952 \text{ g}$$

8.2 – Massa de hidróxido de amônio:

$$\frac{213,7340 \text{ g } \text{Fe}(\text{OH})_3}{210,2748 \text{ g } \text{NH}_4\text{OH}} = \frac{0,4785 \text{ g } \text{Fe}(\text{OH})_3}{m_{\text{NH}_4\text{OH}}} \Rightarrow m_{\text{NH}_4\text{OH}} = 0,4708 \text{ g}$$

9 – Volume máximo e volume mínimo de hidróxido de amônio concentrado:



9.1 – Volume mínimo:

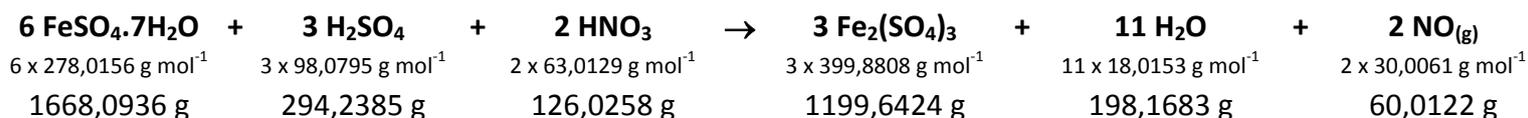
$$V_{\text{NH}_3(\text{conc})} = 0,4708 \text{ g } \text{NH}_4\text{OH} \cdot \frac{100 \text{ g solução}}{28 \text{ g } \text{NH}_3} \cdot \frac{1 \text{ mL solução}}{0,91 \text{ g solução}} \Rightarrow V_{\text{NH}_3(\text{conc})} = 1,85 \text{ mL}$$



9.2 – Volume máximo:

$$V_{NH_3(conc)} = 0,4708g NH_4OH \cdot \frac{17,0306g NH_3}{0,1472g NH_4OH} \cdot \frac{100g solução}{28g NH_3} \cdot \frac{1 mL solução}{0,91g solução} \Rightarrow V_{NH_3(conc)} = 213,78 mL$$

10 – Massa de sulfato de ferro(II) e volumes dos ácidos sulfúrico e nítrico:



10.1 – Massa de sulfato de ferro(II) heptahidratado:

$$\frac{1668,0936 g FeSO_{4.7H_2O}}{1199,6424 g Fe_2(SO_4)_3} = \frac{m_{FeSO_{4.7H_2O}}}{0,8952g Fe_2(SO_4)_3} \Rightarrow m_{FeSO_{4.7H_2O}} = 1,2448 g$$

10.2 – Volume de ácido sulfúrico:

$$\frac{1199,6424 g Fe_2(SO_4)_3}{294,2385 g H_2SO_4} = \frac{0,8952g Fe_2(SO_4)_3}{m_{H_2SO_4}} \Rightarrow m_{H_2SO_4} = 0,2196 g$$
$$V_{H_2SO_4} = 0,2196 g H_2SO_4 \cdot \frac{100g solução}{98,5g H_2SO_4} \cdot \frac{1 mL solução}{1,84g solução} \Rightarrow V_{H_2SO_4} = 0,12 mL$$

10.3 – Volume de ácido nítrico:

$$\frac{1199,6424 g Fe_2(SO_4)_3}{126,0258 g HNO_3} = \frac{0,8952g Fe_2(SO_4)_3}{m_{HNO_3}} \Rightarrow m_{HNO_3} = 0,0941 g$$
$$V_{HNO_3} = 0,0941 g HNO_3 \cdot \frac{100g solução}{25g HNO_3} \cdot \frac{1 mL solução}{1,147g solução} \Rightarrow V_{HNO_3} = 0,33 mL$$

11 – Volume de água para solubilizar os reagentes:

11.1 – Volume de água para solubilizar o FeSO₄·7H₂O:

$$\frac{35g FeSO_4}{100 mL H_2O} = \frac{1,2448g FeSO_4}{V_{H_2O}} \Rightarrow V_{H_2O} = 3,56 mL$$



11.2 – Volume de água para preparar o KHC_2O_4 :

$$\frac{44g KHC_2O_4}{100 mL H_2O} = \frac{1,5649g KHC_2O_4}{V_{H_2O}} \Rightarrow V_{H_2O} = 3,56 mL$$

TÉCNICA ADAPTADA PARA A SÍNTESE DO $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$

Materiais e Reagentes:

Materiais

1. Balança;
2. Espátula;
3. Béquer de 50 mL;
4. Proveta de 5 mL;
5. Bastão de vidro;
6. Kitassato;
7. Papel de filtro;
8. Funil coum;
9. Funil de Büchner;
10. Trompa d`água ou bomba de vácuo;
11. Tubos de ensaio;
12. Suporte para tubo de ensaio;
13. Conta-gotas;
14. Pisseta;
15. Frascos para guardar o produto

Reagentes e indicadores

1. $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ p.a.;
2. $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$;
3. $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$
4. H_2SO_4 concentrado;
5. HNO_3 concentrado;
6. Etanol p.a.;
7. Acetona;
8. Solução concentrada de amônia;
9. $Na_3[Co(NO_2)_6]$;
10. Solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $K_4[Fe(CN)_6]$;
11. Solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NH_4SCN
12. Solução alcoólica $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido tartárico;
13. Solução alcoólica $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de hidogenotartarato de sódio;
14. Solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $CaCl_2$;
15. Solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $AgNO_3$;



16. Solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de BaCl_2 ;
17. Solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KMnO_4 ;
18. Solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido clorídrico.

Técnica Adaptada:

1. Em um Becker de 50 mL, medir **1,2448g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$** ;
2. Solubilizar o $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em **4,0 mL de água destilada a 70°C** ;
3. Adicionar, **lentamente**, à solução de FeSO_4 , **0,2 mL de H_2SO_4 concentrado**;
4. Em outro Becker ou proveta, preparar uma solução 1:1 de ácido nítrico. Para isto, medir 0,4 mL água destilada e juntar **0,4 mL de ácido nítrico concentrado**;
5. Adicionar, **lentamente**, a solução 1:1 de ácido nítrico à solução de FeSO_4 para oxidar o Fe(II) a Fe(III);
6. Agitar a solução, caso necessário, resfriar o Becker. Trabalhar dentro da capela, pois ocorrerá o evolução de $\text{NO}_{(g)}$;
7. Adicionar, **lentamente**, entre 2,0 mL e 214,0 mL de hidróxido de amônio concentrado para que ocorra a precipitação do $\text{Fe}(\text{OH})_3$;
8. Deixar em repouso para que ocorra a deposição do precipitado;
9. Efetuar uma **filtração comum**, para separar o $\text{Fe}(\text{OH})_3$ da solução mãe;
10. Lavar o precipitado com água quente. Quatro porções de 5 mL cada;
11. Colocar o papel de filtro contendo o $\text{Fe}(\text{OH})_3$ em um vidro de relógio e secar a 80°C , na estufa, por 30 a 40 minutos;
12. Medir a massa de $\text{Fe}(\text{OH})_3$;
13. Caso a massa de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ **seja menor que 0,4785g**, rever os cálculos das massas de **$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$** e **$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$** em função da massa de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ obtida;
14. Supondo que a massa de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, obtida após secagem, seja maior ou igual a 0,4785g;
15. Preparar **4,0 mL de uma solução, a 70°C , de 1,5649g de KHC_2O_4** . Para o preparo desta solução:
 - I. solubilizar, em **2,0 mL de água destilada, a 70°C , 1,1251g de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$** ;
 - II. solubilizar, em **2,0 mL de água destilada, a 70°C , 0,7699g de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$** ;
 - III. misturar as duas soluções e agitar vigorosamente, mantendo a solução a 70°C .
16. Adicionar, com agitação constante, pequenas porções do $\text{Fe}(\text{OH})_3$ à solução de KHC_2O_4 ;
17. Como o Fe(III) se encontra em excesso, parte do hidróxido deste íon não reagirá com o KHC_2O_4 , portanto, fazer uma **filtração comum** para separar a solução do complexo do $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$;
18. Evaporar a solução do complexo em banho-maria para que ocorra a cristalização do complexo;
19. Fazer uma **filtração a vácuo** para separar os cristais do complexo da solução;
20. Lavar os cristais do complexo com 5 mL de etanol;
21. Lavar os cristais do complexo com 5 mL de acetona;



22. Transferir o papel de filtro, com os cristais, para um vidro de relógio e deixar secar ao ar;
23. Medir a massa do complexo e calcular o rendimento da reação;
24. Guardar o complexo em frasco apropriado.

Caracterização do $K_3[Fe(ox)_3].3H_2O$

Preparar uma solução aquosa do produto (que será a solução estoque), dissolvendo 0,4g de $K_3[Fe(ox)_3].3H_2O$ em 25 mL de água destilada morna, para a caracterização dos componentes do produto. Fazer, em tubo de ensaio, as reações indicadas a seguir:

Caracterização da H_2O de cristalização:

Em um tubo de ensaio, limpo e seco, colocar um pouco do sólido e aquecer, suavemente, na chama do bico de gás. Observar e anotar o resultado.

Caracterização do íon Fe^{3+} :

- a. $Fe^{3+} + 6SCN^- \rightarrow [Fe(SCN)_6]^{3-}$
- b. $Fe^{3+} + [Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow Fe[Fe(CN)_6]^-$

Caracterização do íon K^+ :

- a. $3 K^+ + [Co(NO_2)_6]^{3-} \rightarrow K_3[Co(NO_2)_6]_{(s)}$
- b. $K^+ + H_2C_4H_4O_6 \rightarrow KHC_4H_4O_6_{(s)} + H^+$ (solução alcoólica de ácido tartárico)
- c. $K^+ + NaHC_4H_4O_6 \rightarrow KHC_4H_4O_6_{(s)} + Na^+$ (solução alcoólica de hidogenotartarato de sódio)

Caracterização do íon oxalato:

- a. $C_2O_4^{2-} + Ca^{2+} \rightarrow CaC_2O_4_{(s)}$
- b. $C_2O_4^{2-} + 2 Ag^+ \rightarrow Ag_2C_2O_4_{(s)}$
- c. $C_2O_4^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaC_2O_4_{(s)}$
- d. $5 C_2O_4^{2-} + 2 MnO_4^{2-} + 16 H^+ \rightarrow 2 Mn^{2+} + 8 H_2O + 10 CO_{2(g)}$

Bibliografia:

1. ALEXEYEV, V. Analyse Qualitative. Moscou, Mir, 1970.
2. OLMSTED, J.; "Preparation and analysis of potassium tris(oxalato)ferrate(III)trihydrate: A general chemistry experiment"; J. Chem. Educ., **61(12)**, 1098 (1984).
3. ROCHOW, E.G. (ed). Inorganic Syntheses, Vol VI, McGraw Hill, New York, pg.1 (1960).
4. VOGEL, A. I. Química Analítica Qualitativa. Trad. A. Gimero. São Paulo, Mestre Jou, 1981.



Síntese e Caracterização do

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

Objetivos

Realizar a síntese e caracterização de $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$

Estudo do comportamento térmico do $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$

Introdução

O metal níquel é dúctil e resistente à corrosão. Ocorre na natureza em combinação com arsênio, antimônio e enxofre. Apresenta condutividade elétrica e térmica elevadas. Em solução aquosa o estado de oxidação +2 é o mais importante, sendo pouco comuns as reações de oxidação de +2 para +3.

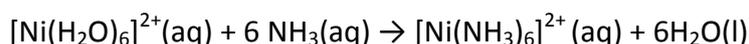
Como outros íons metálicos, o íon Ni(II) em solução acha-se coordenado a moléculas de água, em uma geometria octaédrica, formando o íon complexo $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, de cor verde.

Em muitos casos, a formação de outros complexos ocorre através de reações de substituição das moléculas de água por outros ligantes (moléculas neutras: NH_3 , etilenodiamina, etc., ou ânions: Cl^- , OH^- , etc.). Esses complexos são encontrados nas geometrias, octaédrica, tetraédrica e quadrado planar.

Muitos compostos de Ni(II) são paramagnéticos, devido à presença de 2 elétrons não emparelhados em cada centro metálico, ao passo que os complexos com geometria quadrado planar são diamagnéticos.

Reações usando $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ podem ser usadas para formar complexos de coordenação de níquel porque as moléculas de água são, rápida e facilmente, deslocadas por amônia, amina, e outras moléculas capazes de formar complexos mais estáveis que o íon hexaidratado.

A reação de formação do complexo cloreto de hexaaminoníquel(II), por exemplo, resulta da troca das moléculas de água por moléculas de amônia:



O cloreto de hexaaminoníquel(II), $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, é um sólido de cor azul-violeta, com estrutura cristalina cúbica, paramagnético, solúvel em água e em solução aquosa de amônia, mas insolúvel em amônia concentrada, álcool etílico e éter. Embora seja solúvel em água, neste meio o íon complexo sofre hidrólise, podendo resultar na formação de um precipitado de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, conforme mostra a equação da reação inicial deste processo:





Por esta razão, as soluções aquosas do complexo devem ser adicionadas de amônia para evitar que esta hidrólise ocorra. Isto, no entanto, não pode ser feito quando o objetivo é caracterizar a presença de NH_3 no complexo. Por outro lado, quando se aquece uma solução do complexo, a reação de hidrólise é acelerada.

Parte Experimental

Materiais

1. Balança;
2. Bastão de vidro;
3. Béquer de 50 mL e de 100 mL;
4. Bureta 50 mL;
5. Conta-gotas;
6. Erlenmeyer 250 mL;
7. Espátula;
8. Filme plástico para embalagem, tipo Magipack®;
9. Frascos para guardar o produto
10. Funil de Büchner;
11. Gelo;
12. Kitassato;
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 bureta;
18. Suporte para tubo de ensaio;
19. Trompa d'água ou bomba de vácuo;
20. Tubos de ensaio;
21. Vidro de relógio;

Reagentes e indicadores

1. $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ p.a.;
2. NH_4Cl p.a.
3. NH_3 concentrada;
4. Murexida
5. NaCl p.a.
6. Álcool etílico;
7. Éter etílico;
8. Solução alcoólica de dimetilglioxima 1% m/v;
9. Solução padrão de edta $0,0100 \text{ ml L}^{-1}$



10. Solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de AgNO_3 ;
11. Solução 3 mol L^{-1} de HNO_3 ;
12. Papel de tornassol vermelho;
13. Papel indicador de pH.

Procedimento de Síntese

Obtenção

1. Preparar a solução amoniacal de NH_4Cl da seguinte forma:
 - I. medir 5,0 mL de NH_4OH conc. e colocar em um béquer;
 - II. dissolver NH_4Cl pouco a pouco até saturar a solução;
 - III. transferir para uma proveta e completar o volume para 10,0 mL com NH_4OH concentrado.
 - IV. deixar esta solução em repouso até o momento do uso. Tampar a proveta com filme plástico para embalagem.
2. Medir 5,0g de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, colocar em um béquer pequeno e adicionar água destilada gota a gota com agitação, em quantidade mínima, até dissolver todo o sal.
3. Adicionar gradualmente 25,0 mL de solução concentrada de amônia. Neste ponto, a cor da solução deve mudar para azul.
4. Resfriar a solução em água corrente e adicionar 10,0 mL de solução amoniacal de NH_4Cl , preparada no início da aula. Deixar em repouso por 20 minutos em banho de gelo.
5. Separar os cristais obtidos utilizando filtração à vácuo. Lavar os cristais, primeiro com uma porção de 5,0 mL de NH_3 concentrada, seguida de pequenas porções de etanol e finalmente de éter etílico, usando as pissetas nesta operação.
6. Explicar porque se pode lavar com estes solventes e porque os solventes devem ser usados nesta ordem.
7. Secar os cristais o máximo possível no próprio funil, deixando o sistema de vácuo funcionando.
8. Depois de secos, medir a massa dos cristais obtidos. Anotar o resultado.
9. Calcular o rendimento teórico para a massa de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ que foi usada. Comparar o rendimento experimental da obtenção com o rendimento teórico (esperado). Anote seus resultados e justificativas.

Para uma secagem mais eficiente de um sólido podem ser usados vários processos, dependendo da natureza do sólido, do líquido que impregna o sólido e de eventuais impurezas voláteis que devam ser removidas, bem como de fatores como tempo e equipamentos disponíveis. Nos casos mais gerais, a substância é colocada em uma cápsula de porcelana ou vidro de relógio e é submetida a secagem por aquecimento, em banhos ou em estufa. O sistema é



aquecido a uma temperatura apropriada (por exemplo, 5 a 10° C acima da temperatura de ebulição do líquido que impregna o sólido). Após o aquecimento, a substância é colocada em um dessecador para que volte à temperatura ambiente, sem absorver umidade do ar. O dessecador é um aparelho de vidro *pyrex*, grosso e resistente, capaz de suportar baixas pressões internas. A Figura abaixo mostra um dessecador e a maneira correta de abri-lo.



Figura 1. Dessecador

Para manter uma atmosfera com baixo teor de umidade, o dessecador deve conter um agente desidratante na sua parte inferior e só deve ser aberto quando houver necessidade. Os secantes mais usados para dessecadores são sílica-gel e cloreto de cálcio anidro.

Caracterização do complexo em solução

Preparar uma solução aquosa do complexo (cerca de 0,05 mol L⁻¹) para caracterizar os componentes do produto obtido e faça, em tubos de ensaio, as reações indicadas a seguir. Anote seus resultados e justificativas no Caderno de Laboratório.

Caracterização do Ni²⁺(aq)

- Aquecer cuidadosamente 10 gotas da solução estoque do composto, esfriar e verificar se o meio está básico, com papel tornassol vermelho. Adicionar 3 gotas de solução alcoólica de dimetilglioxima. Observar e anotar o resultado no Caderno de Laboratório e justifique suas observações.
- Adicione gotas de solução 3 mol L⁻¹ de HNO₃ à solução anterior até observar o desaparecimento do precipitado rosa. Adicionar solução de NH₃ concentrada. Anote o resultado no Caderno de Laboratório e justifique suas observações.

Caracterização do Cl⁻(aq)

- Colocar 5 gotas da solução estoque do composto em um tubo de ensaio e adicionar 3 gotas de solução de AgNO₃ 0,10 mol L⁻¹. Observar e anotar o resultado.
- Centrifugar, desprezar o sobrenadante e adicionar ao resíduo 10 gotas de NH₃ concentrada. Anotar o resultado no Caderno de Laboratório e justificar suas observações.



- c. Acidular a solução do item anterior com HNO_3 3 mol L^{-1} , verificando a acidez com papel tornassol azul. Anotar o resultado no Caderno de Laboratório e justificar suas observações.

Caracterização da NH_3

Colocar 5 gotas da solução estoque do composto em um tubo de ensaio e aquecer cuidadosamente em banho-maria. Aproximar à boca do tubo de ensaio uma tira de papel tornassol vermelho umedecida com água destilada. Anotar o resultado no Caderno de Laboratório e justifique suas observações.

Decomposição Térmica dos Complexos $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ e $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$

- Anotar a massa de um tubo de ensaio limpo e seco na chama do bico de gás.
- Adicionar, a este tubo de ensaio, cerca de 0,4 g de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
- Anotar a massa do tubo de ensaio com o composto.
- Calcular a diferença entre a massa do tubo de ensaio vazio e a do tubo de ensaio com a amostra, esta será a massa inicial do composto (m_i).
- Aqueça o tubo de ensaio diretamente na chama do bico de gás por cerca de 3 a 4 minutos, tomando cuidado para não projetar sólidos. Elimine, por aquecimento, produtos que tenham sido condensados na proximidade da boca do tubo.
- Deixar o tubo de ensaio esfriar até a temperatura ambiente;
- Medir a massa do tubo de ensaio acrescida do resíduo;
- Calcular a massa do resíduo (m_r).
- Guarde o resíduo em frasco apropriado. Não jogar na pia ou no lixo.
- Calcule a variação de massa em gramas ($m_i - m_r$) e em %.
- Comparar o resultado com os dados da Curva TG/DTG do composto $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$. – Figura 2.
- Repetir os procedimentos (do item *a* até *j*), usando o complexo $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ e comparar com os dados da Figura 3.

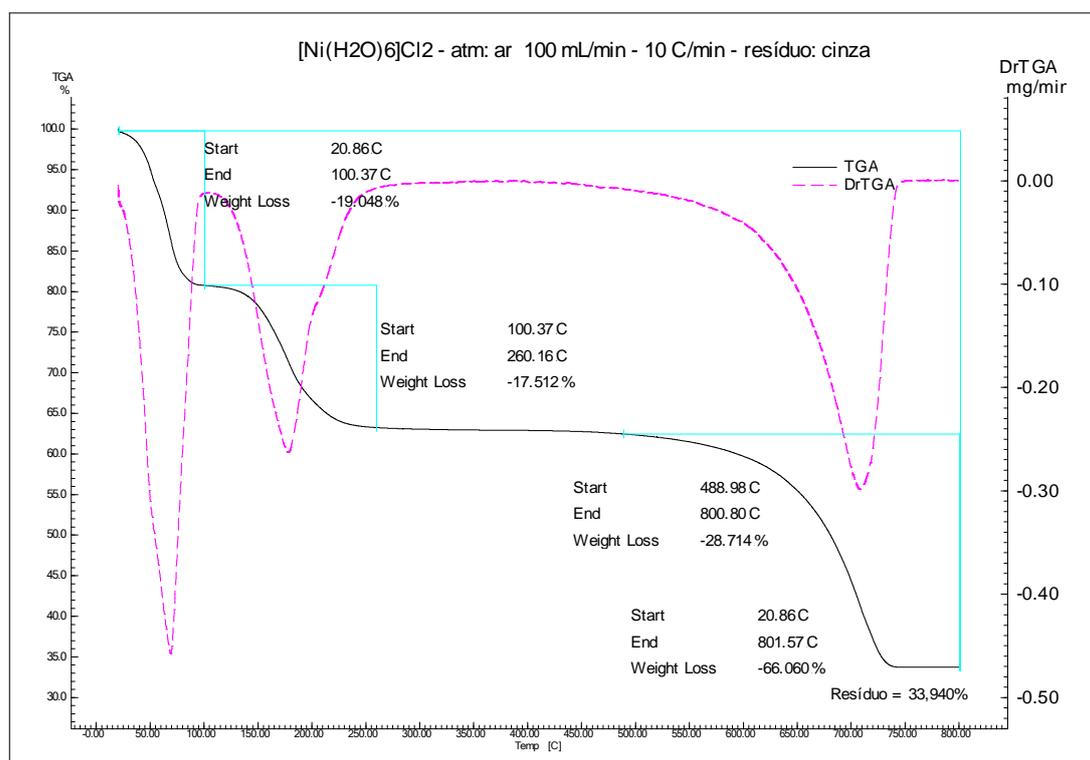


Figura 2 – Curvas TG/DTG do complexo [Ni(H₂O)₆]Cl₂ sob atmosfera dinâmica de ar.

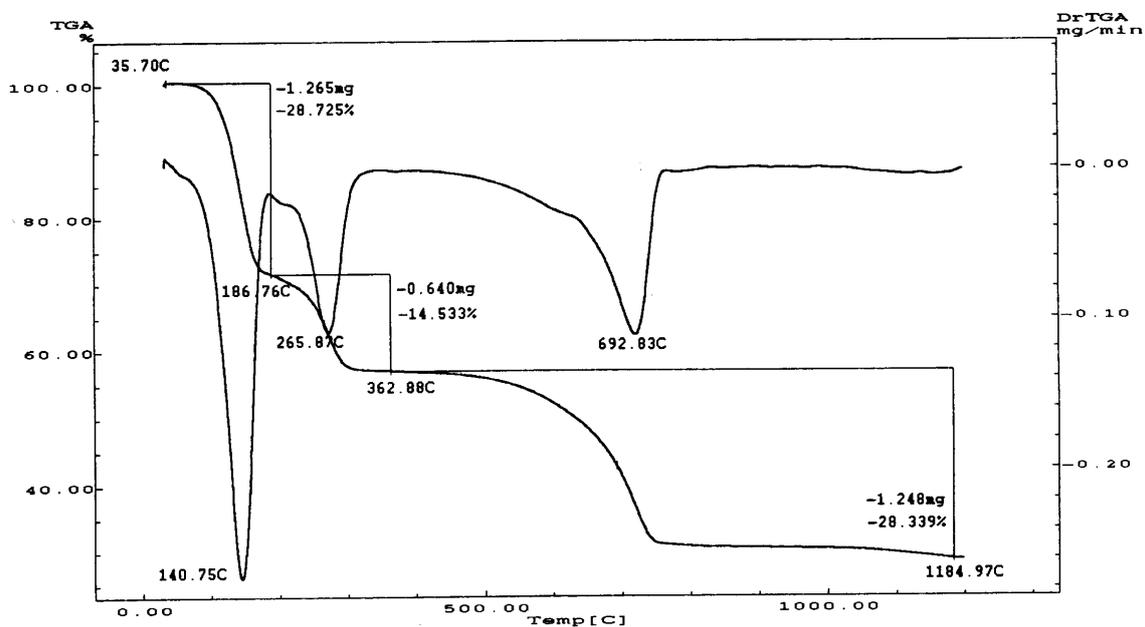


Figura 3 - Curvas TG/DTG do complexo [Ni(NH₃)₆]Cl₂ sob atmosfera dinâmica de ar comprimido, razão de aquecimento de 10,0°C min⁻¹.



Determinação Quantitativa do Teor de Ni²⁺ nos Complexos

Procedimento

- Medir 3 amostras, em uma balança analítica, de aproximadamente 30mg cada, do complexo $[\text{Ni}((\text{NH}_3)_6)\text{Cl}_2]$, diretamente no erlenmeyer de 125 mL.
- Rotular corretamente os 3 erlenmeyer com as devidas massas.
- No primeiro erlenmeyer, acrescentar 60 mL de água destilada
- Adicionar aproximadamente 5 mg da mistura de murexida com cloreto de sódio (1:10).
- Agitar a solução.
- Adicionar, então, 10 mL da solução de NH_4Cl 1,0 mol L⁻¹ e 2 gotas de uma solução concentrada de amônia. O pH deve estar por volta de 7, indicado pela cor amarela da solução.
- Titular com uma solução padrão de edta 0,0100 mol L⁻¹ até aproximar-se o ponto final;
- Tornar, então, a solução fortemente alcalina por adição de 10 mL de uma solução concentrada de amônia e continuar a titulação até que a cor mude do amarelo para o violeta. O pH da solução final deverá ser 10; em valores mais baixos, desenvolve-se uma cor alaranjada e deve-se adicionar mais amônia até que a cor fique amarela.
- Anotar o volume de *edta* gasto.
- Repetir o processo para os outros dois erlenmeyer contendo o $[\text{Ni}((\text{NH}_3)_6)\text{Cl}_2]$.
- Calcular a porcentagem e a quantidade de matéria de Ni²⁺ na amostra e comparar com os dados teóricos.

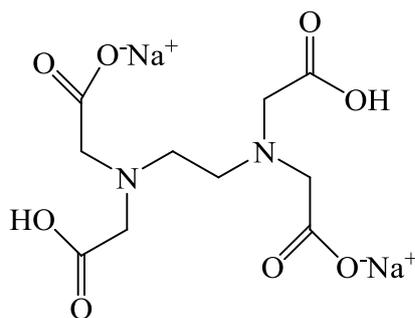
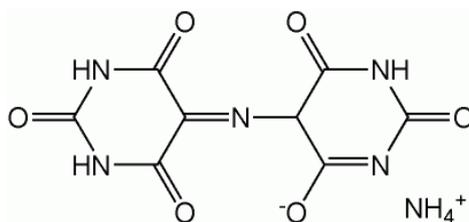


Figura 4 - Estrutura do *edta* dissódico (1 mol de *edta* = 1 mol de Ni²⁺)

**Murexida:**

A **murexida** (ou **purpurato de amônio**, sal de amônio do ácido purpúrico), ($\text{NH}_4\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_5\text{O}_6$, ou $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_5\text{O}_6 \cdot \text{NH}_3$), é um indicador para análise de metais em complexometria.

A temperatura ambiente se apresenta como um sólido marrom escuro inodoro, levemente solúvel em água, e visto que em solução este indicador é instável, é utilizado em mistura sólida pulverizada com cloreto de sódio. A viragem é assinalada pela troca da cor de vermelho, para a forma ligada ao metal, na titulação, para o violeta. Sua coloração em solução também varia com o pH, do amarelo em fortes solução ácidas passando por púrpura-avermelhado em fracas soluções ácidas a azul-púrpura em soluções alcalinas.

É um indicador geralmente utilizado na análise quantitativa complexométrica de cádmio, cobalto, níquel, cobre, tório e metais "terras-raras". Graças as pequenas quantidades necessárias para este propósito, é frequentemente usado em uma mistura 1:250 com sulfato de potássio ou cloreto de sódio.

Murexida é também usada como um reagente colorimétrico para a medição de cálcio e terras-raras; para cálcio, o pH requerido é 11.3, a faixa de detecção situa-se entre 0.2-1.2 ppm, e a absorbância máxima se dá no comprimento de onda de 506 nm.

Fonte: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Murexida>

Bibliografia

1. ALEXEYEV, V. Qualitative Analysis. Moscou, Mir, 1970.
2. CANNON, R. D.; BOCHMANN, M. IN Inorganic Experiments, cap.1.1, p.7-9. J. D. Woollins (ed) VCH, 1994.
3. ROCHOW, E. G. Inorganic Syntheses, v. 6. McGraw-Hill, New York. 1960.
4. VOGEL, A. I. Química Analítica Qualitativa. São Paulo, Mestre Jou, 1981.
5. VOGEL, A.I.; BASSETT, J. Análise Inorgânica Quantitativa : incluindo análise instrumental elementar. 4a ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1981. 690p.



Síntese e Caracterização do

$[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Objetivos

Realizar a síntese e caracterização qualitativa do $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$.

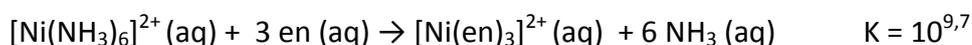
Determinação qualitativa dos valores de $10Dq$ e verificação da Série Espectroquímica.

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.

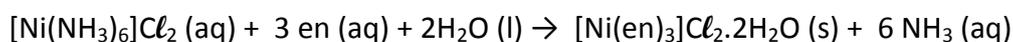
A labilidade dos complexos e a capacidade de formar isômeros *cis* e *trans* são resultados dos efeitos cinéticos existentes, mas efeitos termodinâmicos também podem orientar os produtos finais de uma reação. Um efeito importante é o efeito quelato, que diz respeito à maior estabilidade de complexos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

A etilenodiamina ($\text{en} = \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) é um ligante bidentado e forma com o íon Ni(II) o complexo $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ que é 1010 vezes mais estável que o complexo $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 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 $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 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.

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.

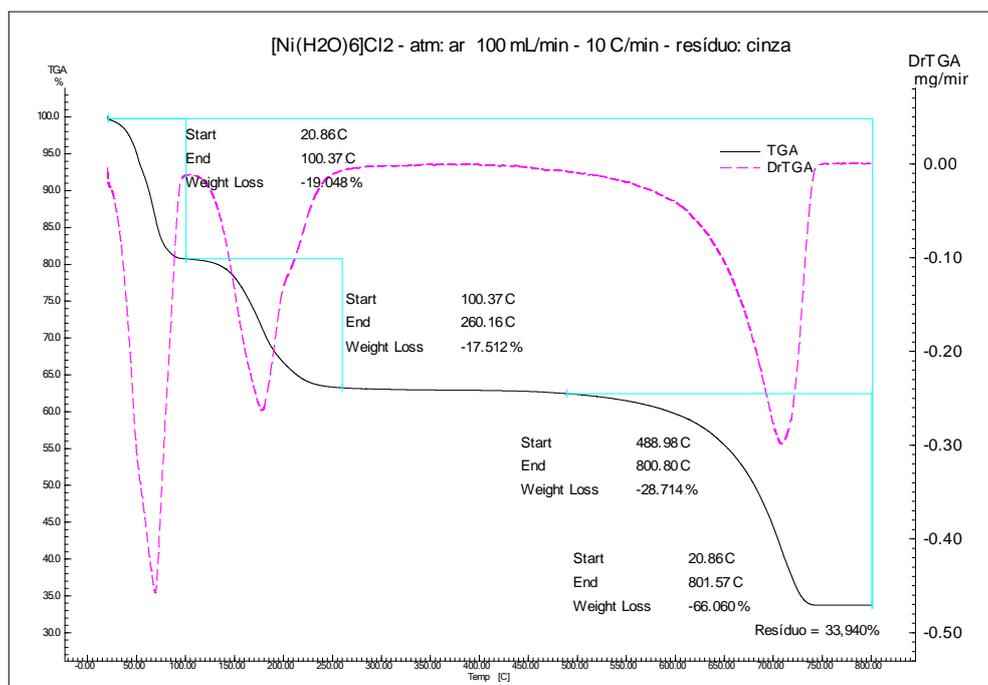


Figura 1 – Curvas TD/DTG do $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ sob atmosfera dinâmica de ar comprimido, razão de aquecimento de $10,0^\circ\text{C min}^{-1}$.

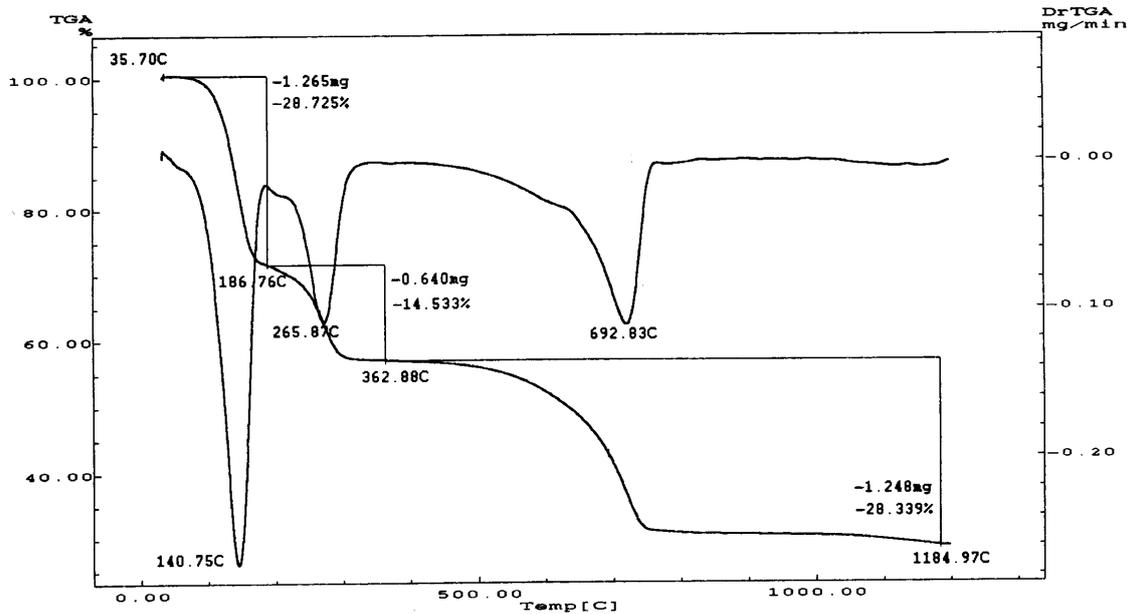


Figura 2 – Curvas TD/DTG do $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ sob atmosfera dinâmica de ar comprimido, razão de aquecimento de $10,0^\circ\text{C min}^{-1}$.

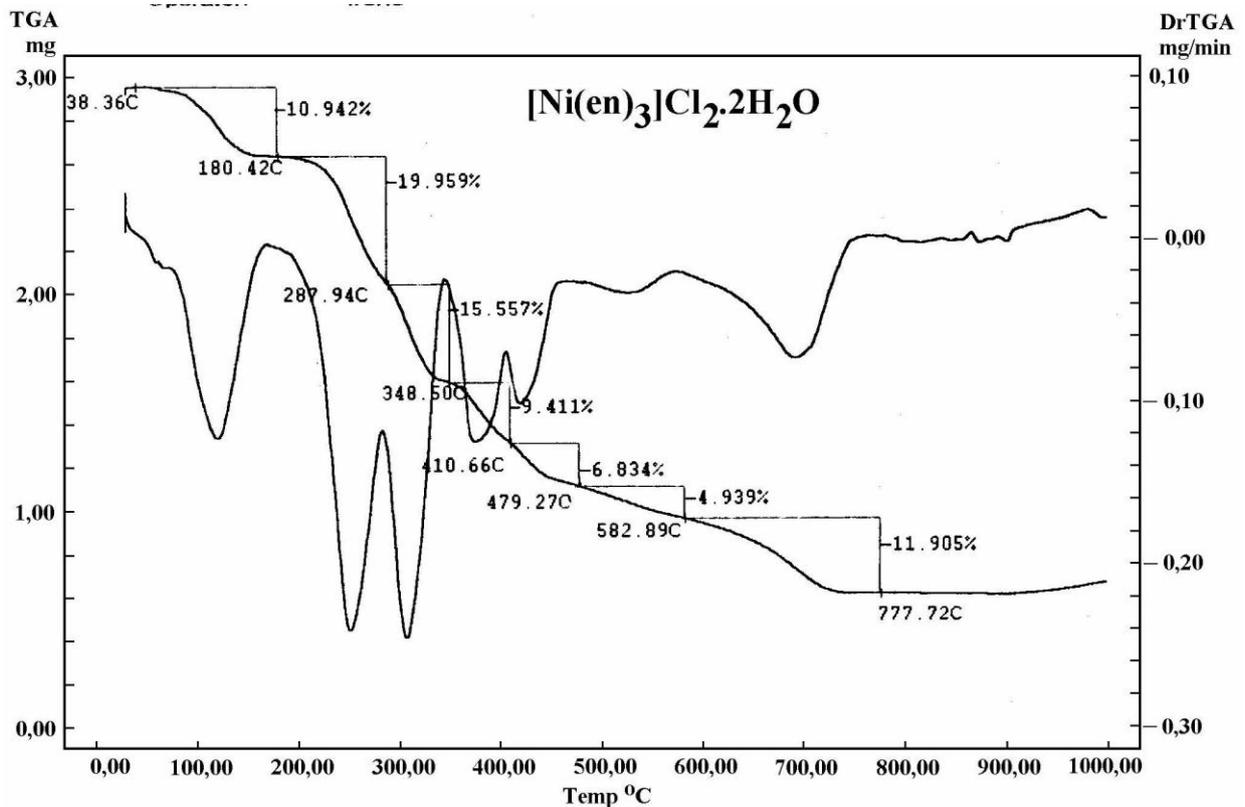


Figura 3 – Curvas TD/DTG do $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sob atmosfera dinâmica de ar comprimido, razão de aquecimento de $10,0^\circ\text{C min}^{-1}$.



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_o) e a radiação que a atravessou ou é transmitida (I). Num determinado valor de λ , quando $I < I_o$, significa que a amostra absorveu parte da radiação que nela incidiu.

É definido então que, para cada λ , $A = \log_{10} \frac{I_o}{I}$, 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: $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \times 10^7$, sendo o valor de λ expresso em “nm” e o número de onda, $\bar{\nu}$, expresso em cm^{-1} .

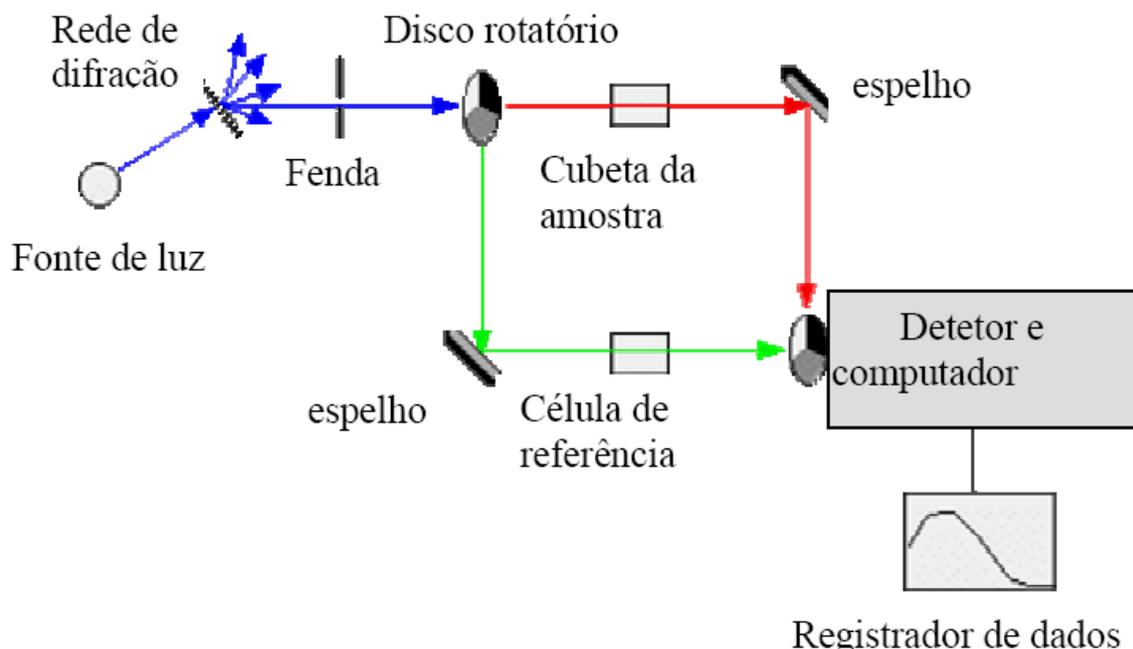
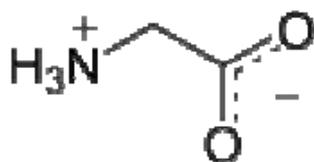


Figura 4 - Esquema de um espectrofotômetro de feixe duplo

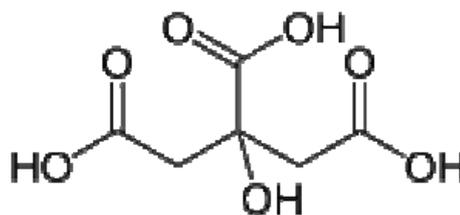


Na Figura 5 estão mostrados os espectros das soluções de 1: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, 2: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ e 3: $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$, 4: $[\text{Ni}(\text{glicinato})_3]^-$ e 5: $[\text{Ni}(\text{citrato})(\text{H}_2\text{O})_3]^-$.

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 = dimetilgloxima) 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.

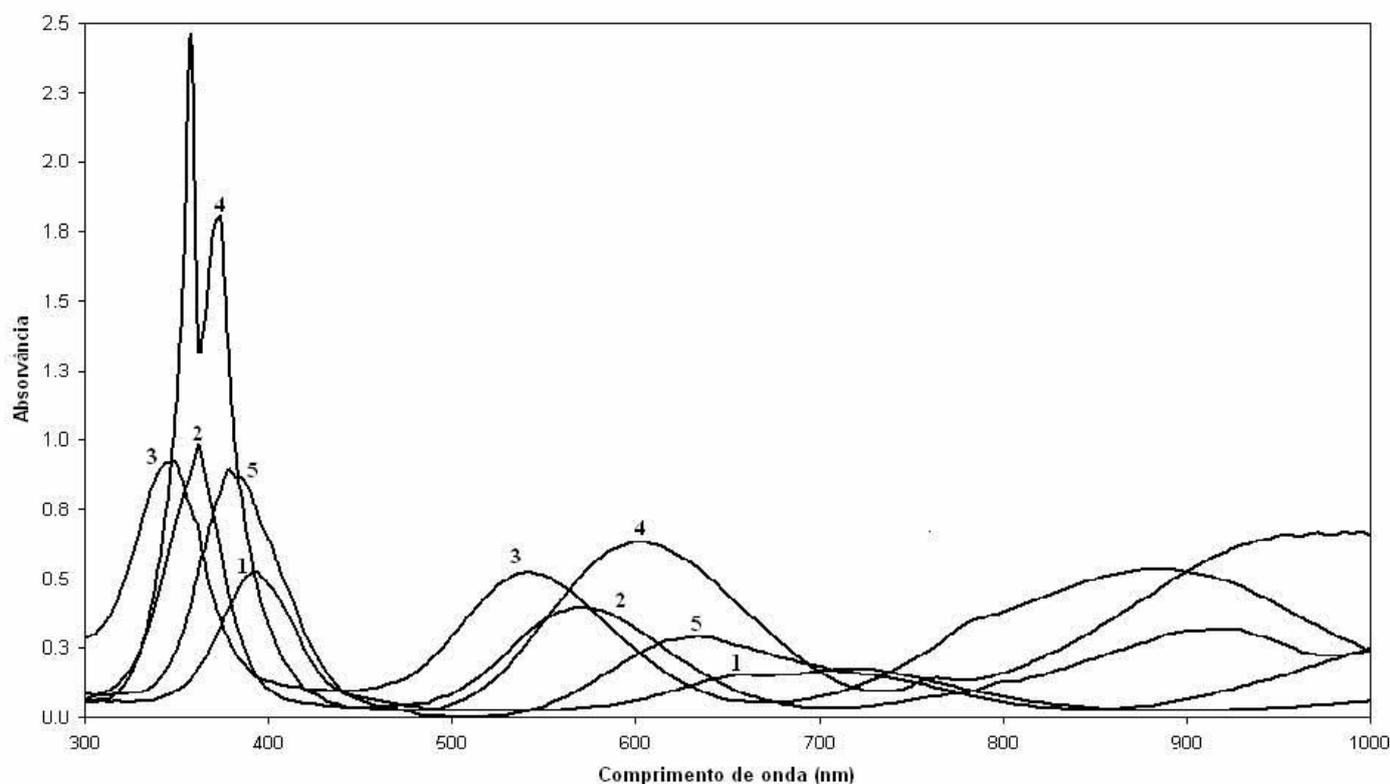


Figura 5 - Espectros dos íons complexos: (1) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, (2) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, (3) $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$, (4) $[\text{Ni}(\text{glicinato})_3]^-$ e (5) $[\text{Ni}(\text{cit})(\text{H}_2\text{O})_3]^-$. Nos 5 espectros a concentração de Ni^{2+} é sempre $0,08 \text{ mol.L}^{-1}$ e a relação ligante/metal 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.

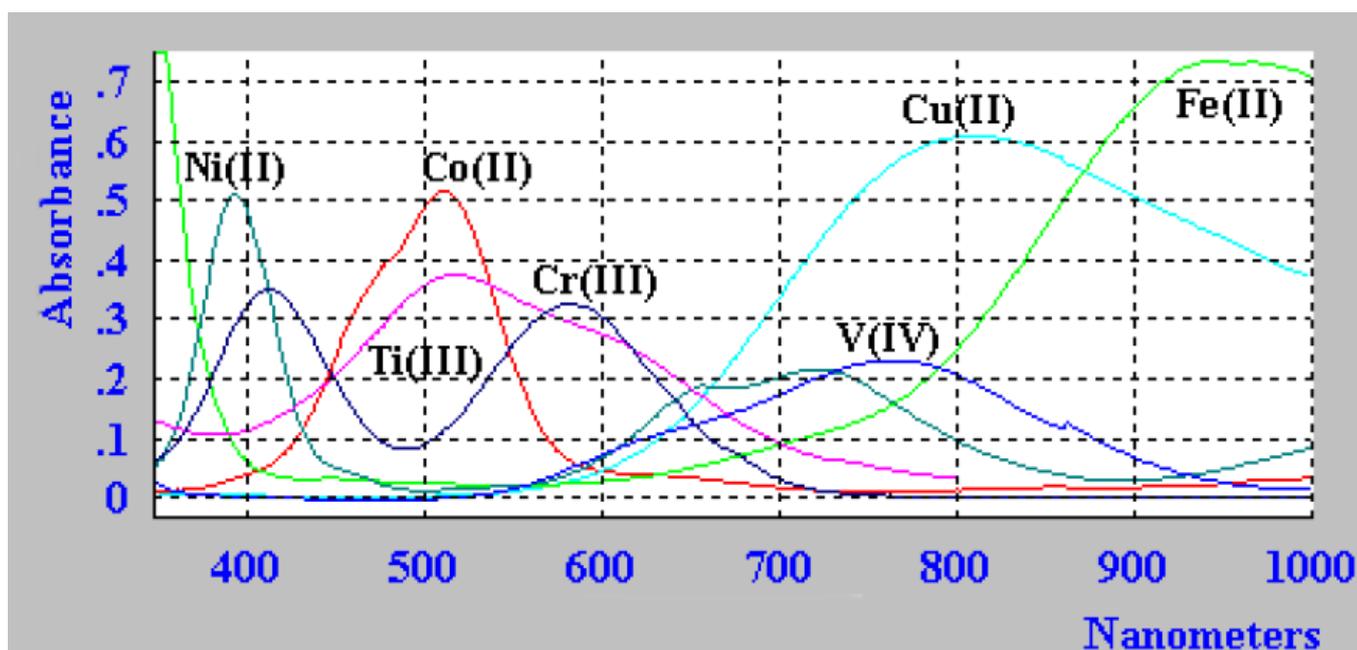


Figura 6 - Espectros eletrônicos dos complexos $[M(H_2O)_5]^{n+}$

Parte Experimental

Materiais

1. Balança;
2. Banho-maria;
3. Bastão de vidro;
4. Béquer de 50 mL 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 mL, de 50 mL e de 100 mL;
16. Recipiente para banho de gelo;
17. Suporte para tubo de ensaio;
18. Trompa d'água ou bomba de vácuo;
19. Tubos de ensaio;
20. Vidro de relógio;



Reagentes e Indicadores

1. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$;
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 **amoniacoal** 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. ROCHOW, E. G. *Inorganic Syntheses*, v. 6. McGraw-Hill, New York. 1960.
3. VOGEL, A. I. *Química Analítica Qualitativa*. São Paulo, Mestre Jou, 1981.
4. VOGEL, A.I.; BASSETT, J. *Análise Inorgânica Quantitativa : incluindo análise instrumental elementar*. 4a ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1981. 690p.



Síntese e Caracterização do

trans - $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Objetivos

Ilustrar a preparação de isômeros geométricos do diclorobis(etilenodiamina)cobalto(III) e verificar experimentalmente algumas de suas propriedades

Introdução

O metal cobalto pertence ao grupo 9 da Tabela Periódica e está intimamente ligado ao desenvolvimento da química de coordenação. Ocorre na natureza em combinação com arsênio e enxofre. Pode apresentar estados de oxidação de +1 a +6, sendo que os mais importantes são +2 e +3. Íons de Co^{2+} são muito estáveis, sendo encontrados em compostos simples do tipo CoCl_2 ou CoSO_4 e seus sais hidratados mostram coloração rósea devido ao íon complexo $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Apesar da oxidação do íon $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ocorrer facilmente, este íon é pouco estável, na ausência de outros ligantes, sendo reduzido pela água ao íon $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ conforme a equação:



Na presença de ligantes contendo nitrogênio como amônia, aminas ou amidas, o íon Co^{2+} forma complexos que apresentam os 6 ligantes dispostos em um arranjo octaédrico, com a possibilidade de arranjos diferentes dos ligantes em relação ao átomo central. Estes complexos são lábeis, ou seja, podem trocar seus ligantes rapidamente.

O estado de oxidação +3 pode ser estabilizado pela substituição das moléculas de água por ligantes contendo nitrogênio, como é o caso de etilenodiamina. Uma vez coordenado a estes ligantes, o íon Co^{3+} tem pouca tendência a oxidar a água.

Em solução, esses íons complexos podem sofrer reações de substituição muito mais lentamente do que complexos formados com outros íons metálicos de transição. Isto favoreceu o estudo dos complexos octaédricos em geral, sendo que o conhecimento relativo aos complexos octaédricos deriva de estudos de complexos de Co^{3+} .

Em complexos formados com 2 ligantes diferentes como acontece no complexo formado com etilenodiamina ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ - ligante bidentado) e íons Cl^- , (ligante monodentado) existem duas possibilidades para agrupar os ligantes em relação ao átomo central. É possível, portanto, formar isômeros geométricos, mantendo os dois ligantes Cl^- adjacentes (isômero *cis*) ou então em lados opostos (isômero *trans*), como mostra a Figura 1.

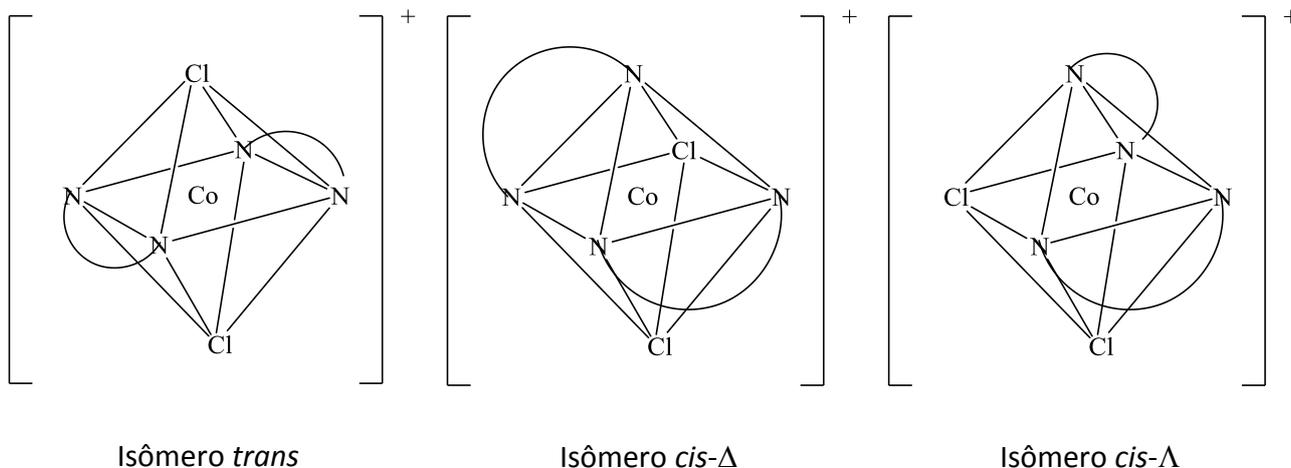
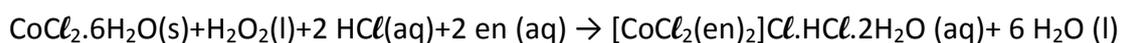


Figura 1: Isômeros do íon diclorobis(etilenodiamino)cobalto(III).

As propriedades físicas e químicas desses compostos são diferentes, o que permite sua separação e identificação. Não há um método geral para a síntese dos isômeros. Em algumas sínteses os dois isômeros são obtidos ao mesmo tempo e a separação pode ser bem complicada. Para cada caso foram desenvolvidos métodos específicos. Um dos processos consiste em partir de um complexo de configuração já conhecida. É possível usar também as diferenças existentes nas propriedades desses isômeros, como a solubilidade, para obter isolar os isômeros.

Neste experimento será preparado primeiro o isômero *trans*-[CoCl₂(en)₂]Cl. O isômero *cis* é opticamente ativo e é obtido a partir do isômero *trans*.

A equação da reação é:



A síntese do isômero *trans*, como será feita nesta aula, foi descrita pela primeira vez em 1912, por Vera Tupizina, na sua tese de doutorado (Zurique). A conversão do isômero *trans* em *cis* foi feita antes por Jörgensen em 1898. A separação dos isômeros ópticos foi primeiro feita por Bailar e Auten, em 1934. Entretanto, os isômeros ópticos são completamente racemizados em solução, à temperatura ambiente, em 24 horas. Durante esta mudança, a cor da solução torna-se vermelho brilhante.

Também o isômero *trans* reage lentamente com água (uma reação conhecida como aquação) substituindo os íons Cl[⊖] e formando o aquo e um pouco de diaquo complexos. A Figura 2 mostra a transformação no espectro, à medida que esta reação ocorre, de uma solução do íon complexo *trans*-[CoCl₂(en)₂]⁺, que é verde, ou seja, absorve fortemente nas regiões do vermelho.

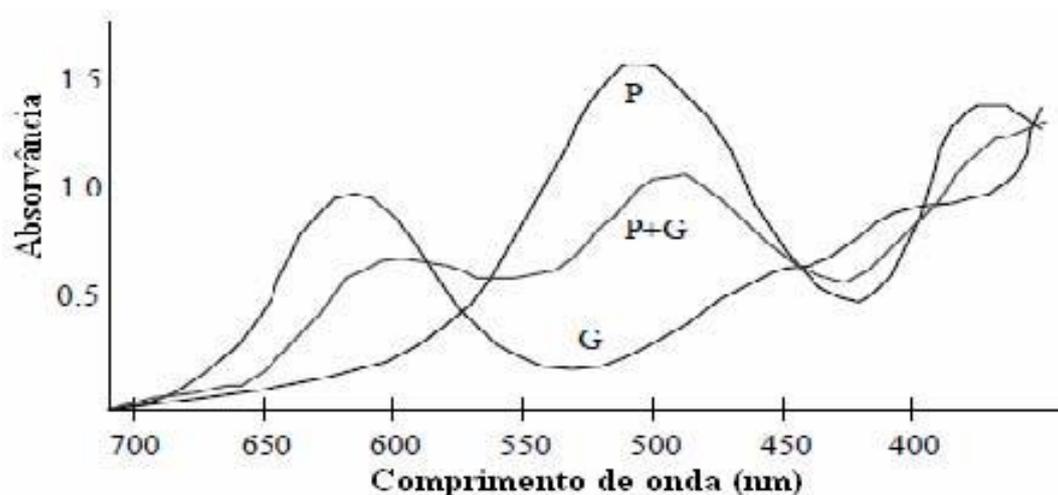


Figura 2: Espectros de absorção de soluções aquosas do $trans\text{-}[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$ (G), e do $[\text{CoCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_2]^{2+}$ (P) e de uma mistura dos dois compostos (P+G)

Parte Experimental

Materiais

1. Balança;
2. Banho-maria;
3. Bastão de vidro;
4. Béqueres de 50 mL, 100 mL e 500 mL ;
5. Bico de gás;
6. Cápsula de porcelana pequena;
7. Centrífuga;
8. Conta-gotas;
9. Espátula;
10. Frascos para guardar o produto
11. Funil de Büchner;
12. Gelo;
13. Kitassato;
14. Papel de filtro;
15. Pisseta;
16. Provetas de 10 mL e de 50 mL;
17. Recipiente para banho de gelo;
18. Suporte para tubo de ensaio;
19. Tripé e tela de amianto;
20. Trompa d'água ou bomba de vácuo;
21. Tubos de ensaio;
22. Vidro de relógio;



Reagentes e Indicadores

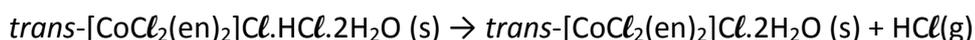
1. Cloreto de cobalto(II) hexaidratado;
2. H_2O_2 30 volumes;
3. H_2SO_4 concentrado;
4. NH_3 concentrada;
5. Solução de AgNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$;
6. Solução de etilenodiamina a 10%;
7. Solução de HCl 6 mol L^{-1} ;
8. Solução de HCl concentrada;
9. Solução de HNO_3 3 mol L^{-1} ;
10. Solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$;
11. Solução de Na_2SO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$;
12. Solução de NaOH 6 mol L^{-1} ;
13. Solução saturada de NaNO_2 ;

Procedimento de síntese do complexo *trans*

1. Coloque cerca de 2,5 g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em uma cápsula de porcelana pequena.
2. Junte à capsula, 10 mL de solução aquosa de etilenodiamina a 10%.
3. Agite, com o bastão de vidro, até dissolver todo o sólido.
4. Adicione à solução castanha, gota a gota, ou seja, **LENTAMENTE**, 2 mL de água oxigenada 30 volumes.
5. Coloque a cápsula de porcelana em um banho-maria e agite a mistura com o bastão de vidro, durante o aquecimento, mantido à temperatura próxima de 70°C até terminar a liberação de oxigênio (cerca de 30-40 minutos).
6. Transfira a cápsula contendo a solução vermelho-escuro para a capela e junte 7,5 mL de HCl concentrado.
7. Volte a cápsula de porcelana, contendo a mistura, para o banho-maria até que o volume seja reduzido a $1/3$, note a formação de uma crosta na superfície.
8. Continue o aquecimento por mais 10 minutos.
9. Retire a cápsula de porcelana do banho-maria e deixe esfriar até a temperatura ambiente.
 - I. Se a solução não ficar verde, continue o aquecimento, agitando até que uma camada fina de cristais seja formada.
 - II. Adicione mais 1 mL de HCl concentrado, com agitação, antes de resfriar novamente em banho de gelo.
10. Resfrie a mistura em banho de gelo.
11. Os cristais verdes são do composto *trans*- $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl} \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Separe os cristais por filtração em um funil de Büchner.
12. Lave os cristais, ainda no funil de Büchner, com cerca de 5 mL de HCl 6 mol L^{-1} e misture os cristais suavemente com um bastão de vidro, evitando cortar o papel de filtro.



13. Transfira os cristais úmidos do $trans\text{-}[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}\cdot\text{HCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ para um vidro de relógio seco.
14. Seque o material no banho de vapor. Com o aquecimento ocorre desprendimento de HCl, conforme a equação:



15. Transfira o produto seco, $trans\text{-}[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O} (\text{s})$, para um frasco previamente tarado.
16. Determine a quantidade do produto e calcule o rendimento experimental.

Procedimento de conversão do isômero *trans* em *cis*

1. Em uma cápsula de porcelana pequena, dissolva cerca de 300 mg do complexo verde ($trans\text{-}[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) na menor quantidade possível de água.
2. Deixe em repouso por 10 minutos antes de prosseguir.
3. Aqueça a solução verde sobre um banho-maria até a cor mudar para violeta, cor do isômero $cis\text{-}[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
4. Aqueça até quase a secura, quando deve ocorrer a formação de um material violeta.
5. Adicione novamente outra porção de água destilada.
6. Evapore até a formação de uma solução viscosa.
7. Resfrie a cápsula de porcelana em banho de gelo e observe o que vai acontecer. Se a conversão não for completa, dissolva o material outra vez, com a menor quantidade de água e aqueça novamente.

Caracterização dos complexos em solução

Os dois isômeros geométricos são solúveis em água, mas insolúveis nos solventes orgânicos comuns.

Para caracterizar os componentes do produto obtidos, prepare uma solução estoque aquosa do complexo. Para isso, dissolva uma pequena quantidade do $trans\text{-}[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (cerca de 0,04 g) em 10mL de água em um béquer.

Caracterização do íon $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$

- a. Separe 6 tubos de ensaio pequenos e coloque 10 gotas (cerca de 0,5 mL) da solução estoque do $trans\text{-}[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
- b. Ao primeiro tubo, adicione 1 gota de NaOH 6 mol L⁻¹. Registre o resultado observado. Proponha uma reação para justificar sua observação e escreva a equação correspondente.



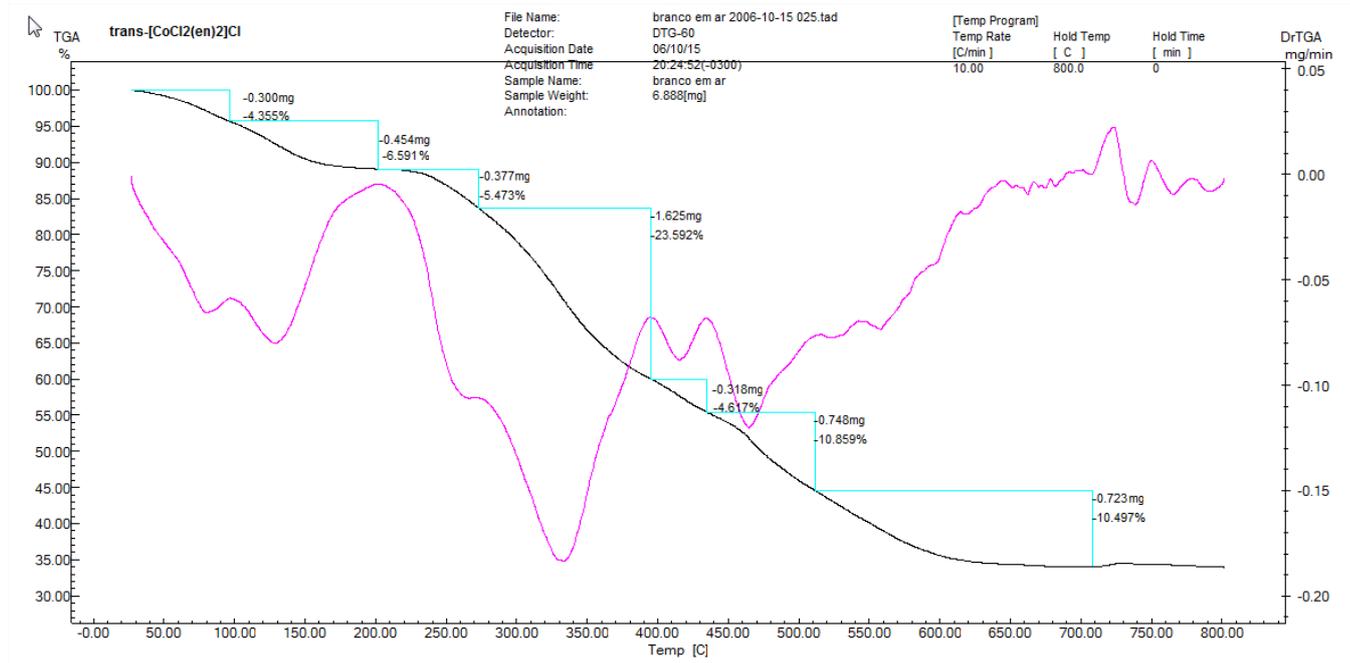
- c. Ao segundo tubo, adicione 10 gotas de solução saturada de NaNO_2 . Registre o resultado observado. Proponha uma reação para justificar sua observação e escreva a equação correspondente.
- d. Ao terceiro tubo, adicione 10 gotas de Na_2SO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Registre o resultado observado. Proponha uma reação para justificar sua observação e escreva a equação correspondente.
- e. Ao quarto tubo, adicione 10 gotas de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Registre o resultado observado. Proponha uma reação para justificar sua observação e escreva a equação correspondente.
- f. Ao quinto tubo, adicione 3 gotas de H_2SO_4 concentrado. Registre o resultado observado. Proponha uma reação para justificar sua observação e escreva a equação correspondente.
- g. Ao sexto tubo, adicione 2 gotas de solução concentrada de NH_3 . Registre o resultado observado. Proponha uma reação para justificar sua observação e escreva a equação correspondente.

Caracterização do íon cloreto

- a. Coloque 5 gotas da solução estoque do *trans*- $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em um tubo de ensaio e adicione 3 gotas de solução de AgNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Registre o resultado observado. Proponha uma reação para justificar sua observação e escreva a equação correspondente.
- b. Centrifugue, despreze o sobrenadante e adicione ao resíduo 10 gotas de NH_3 concentrado. Registre o resultado observado. Proponha uma reação para justificar sua observação e escreva a equação correspondente.
- c. Adicione HNO_3 3 mol L^{-1} gota a gota, verificando a acidez com papel de tornassol azul. Registre o resultado observado. Proponha uma reação para justificar sua observação e escreva a equação correspondente.

Comportamento Térmico

Com base nas curvas TG/DTG, abaixo, proponha um mecanismo de decomposição do complexo *trans*- $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



Bibliografia

1. ALEXEYEV, V. *Qualitative Analysis*. Moscou, Mir, 1970
2. GIESBRECHT, E. (ed) *Experiências de Química: técnicas e conceitos básicos*. Editora Moderna/USP – São Paulo, 1979. p. 188.
3. MOURA, A. O. et al. *Química Nova* 29 (2006) 385-387.
4. VOGEL, A. I. *Química Analítica Qualitativa*. São Paulo, Mestre Jou, 1981.
5. VOGEL, A.I.; BASSETT, J. *Análise Inorgânica Quantitativa : incluindo análise instrumental elementar*. 4a ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1981. 690p.



Síntese de um Composto Inorgânico

Objetivos

As atividades propostas nesta parte da disciplina constam da elaboração do Plano de Síntese, Síntese e Caracterização de um composto inorgânico e redação de uma Relatório Final, a partir de dados coletados da literatura, para tanto, é necessário:

- a. Ler atentamente o procedimento proposto pelos autores;
- b. Escrever todas as equações químicas devidamente balanceadas;
- c. Fazer os cálculos das quantidades de reagentes e produtos fornecidos pelos autores;
- d. Calcular a existência ou não de algum reagente em excesso e sua porcentagem;
- e. Fazer os cálculos para a obtenção de 2,00g (supondo rendimento de 100%) do composto inorgânico;
- f. Elaborar um Plano de Síntese para o composto inorgânico proposto, conforme modelo proposto;
- g. Fazer a síntese do composto inorgânico;
- h. Elaborar um relatório da síntese do composto inorgânico, conforme modelo proposto.

A síntese e caracterização do composto serão executadas, permitindo a avaliação da desenvoltura do aluno no manuseio dos materiais de laboratório e também de sua habilidade para modificar e adaptar as técnicas aprendidas.



MODELO DO PLANO DE SÍNTESE

O plano de síntese a ser desenvolvido nesta disciplina é bastante simplificado e deve conter o seguinte:

Título do plano de síntese

- Síntese e caracterização do

Identificação do autor

- Nome do aluno, turma, Pólo e data

Introdução

- Apresentação do assunto do plano de síntese incluindo: nomes, fórmulas e massa molar dos reagentes e produtos esperados.
- Propriedades físicas dos reagentes e produtos esperado: cor, forma dos cristais, ponto de fusão, solubilidade, etc.
- Importância e as aplicações industriais, farmacêuticas, etc. do composto a ser obtido (se encontrados em dicionários de química, enciclopédias, The Merck Index, etc.).

Obtenção e Purificação

- Técnica original (colar fotocópia ou copiar).
- Cálculo do rendimento teórico e de excessos. Rendimento prático descrito na técnica original se houver.
- Tabela de solubilidade dos reagentes e dos produtos (quantitativa de preferência).
- Técnica adaptada para a síntese atual. Devem ser relatadas as novas quantidades dos reagentes e solventes e outras alterações efetuadas. Devem ser incluídas as equações químicas das reações a serem realizadas e o cálculo das quantidades para obtenção de 2,00 g do produto, supondo rendimento de 100%.

Caracterização

- Identificação dos constituintes:
- Preparação da solução para a caracterização dos constituintes por via úmida (aquosa a 4%. Se o produto for insolúvel em água, especificar qual o solvente).
- Técnicas utilizadas para a caracterização dos constituintes com as equações químicas balanceadas (três para cada constituinte).

Materiais e reagentes

- Relação dos materiais (especificar as capacidades dos equipamentos).
- Relação dos reagentes. Fornecer os dados do rótulo, tais como: pureza, fabricante, etc.

Bibliografia



MODELO DO RELATÓRIO DA SÍNTESE DE UM COMPOSTO INORGÂNICO

Título do plano de síntese

- Síntese e caracterização do

Identificação do autor

- Nome do aluno, turma, Pólo e data.

Objetivos

Obtenção e purificação

- Descrição resumida da obtenção, purificação e secagem do produto.
- Modificações do procedimento proposto no Plano de Síntese, se houver.
- Quantidades utilizadas em relação ao plano original da síntese e as adaptações que se fizeram necessárias.
- Rendimento prático e rendimento percentual.

Caracterização

- Descrição do produto obtido. Indique os aspectos qualitativos, como: estado físico, cor, tipo de cristais, etc.
- Descrição da preparação da solução para caracterização por via úmida dos constituintes do composto formado.
- Resultados dos testes de caracterização. Dê as evidências, fórmulas químicas, equações químicas balanceadas, etc.

Conclusão

- Avaliação da identidade e da pureza da substância obtida, baseada na comparação dos resultados obtidos com os da literatura.
- Avaliação do rendimento. Havendo uma grande discrepância, sugerir as causas de erros prováveis.

Bibliografia



Síntese e Caracterização do

$(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Obtenção e Purificação

Técnica Original: SISLER, H. H.; STEWART, J. J.; LIPPINCOTT, W. T. A Systematic Laboratory Course in General Chemistry. New York, The McMillan Company, 1961.

FERROUS AMMONIUM SULFATE (MOHR'S SALT) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Dissolve 100g of commercial ferrous sulphate (copperas) in 400cc. of water to which has been added 1 or 2 cc. of sulphuric acid and then add an equimolecular weight of ammonium sulphate, remembering that the formula for ferrous sulphate is $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

It is well to add a bright iron nail and keep the solution hot for a time to reduce any ferric sulphate which may be present.

Bring the solution to crystallization, avoiding the formation of crystal masses. The salt crystallizes in the monoclinic system, forming large, clear crystals of a somewhat lighter shade of green than the crystals of ferrous sulphate.

The salt should be carefully air dried, avoiding efflorescence, and its solution should give no test for ferric iron with potassium thiocyanate.

It is used as a standard in volumetric analysis, since it is not easily oxidized, can be secured in good, weighable form, and happens to contain a convenient fraction of its weight in iron, (viz., one-seventh), which simplifies calculations somewhat.



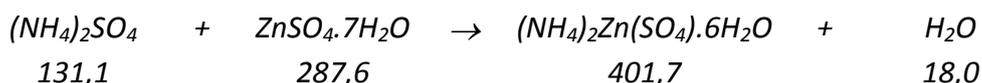
Síntese e Caracterização do

$\text{Zn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Obtenção e Purificação

Técnica Original: BRAUER, G. (ed.). Química Inorganica Preparativa. Trad. J. M. Coronas. Barcelona, Ed. Reverté, 1958.

AMMONIUM ZINC SULFATE $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



A solution of 45.2g of $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and 20.8g of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ is prepared in 75 mL of boiling H_2O . The solution is filtered through a jacketed funnel heated with hot water.

The crystals precipitating from the filtrate are separated from the mother liquor and dried in vacuum over anhydrous ammonium zinc sulfate or H_2SO_4 .

Yield 50g.

Properties:

Water-clear, efflorescent, monoclinic crystals. Solubility of the anhydrous salt (0°C) 7.3g; (20°C) 12.6g; (85°C) 46.2g per 100 mL H_2O . d 1.93. Space group C_{2h} .



Síntese e Caracterização do

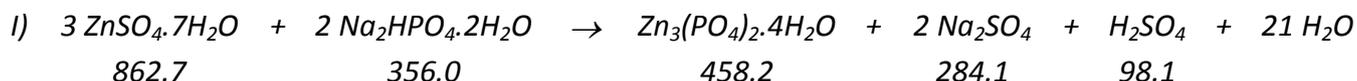
Zn₃(PO₄)₂·4H₂O

Obtenção e Purificação

Técnica Original: BRAUER, G. (ed.). Química Inorganica Preparativa. Trad. J. M. Coronas. Barcelona, Ed. Reverté, 1958.

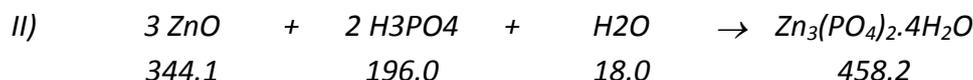
ZINC PHOSPHATE

Zn₃(PO₄)₂·4H₂O



A solution of 5.8g of ZnSO₄·7H₂O in 400 mL of H₂O is stirred at the boiling point with a solution of 2.5g of Na₂HPO₄·2H₂O in 100 mL of H₂O.

The crystalline precipitate which forms immediately is analytically pure.



A 69% solution of H₃PO₄ (d 1.52, 100g) is saturated at the boiling point (121°C) with ZnO (about 42g), taking care to replenish the evaporated water.

The solution is then cooled to room temperature and finally in ice.

Ten parts (by volume) of ice-cold water is added with vigorous stirring and the solution is filtered into a porcelain dish, in which it is heated (with stirring) on a steam bath.

The transparent lamellae of the tetrahydrate precipitate after a short time; they are suction-filtered, washed with boiling water, and dried on a clay plate. Yield 16g.

Properties:

Colorless crystals, needle-shaped and tabular. Solubility in H₂O decreases with increasing temperature; can be recrystallized only from solutions containing phosphoric acid. Soluble in dilute acids and dilute ammonia. Loses two moles of H₂O at 100°C, a third mole at 190°C; the anhydrous salt is obtained at about 250°C. d 3.109. Hardness 2-3. Crystal structure: orthorhombic.

References:

- I) E. Thilo and J. Schulz, Z. Anorg. Allg. Chem., **265**, 201 (1951).
- II) N.E. Eberly, C.V. Gross and W.S. Crowell, J. Am. Chem. Soc., **42**, 1432 (1920).



Síntese e Caracterização do

$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

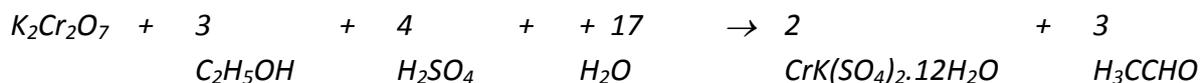
Obtenção e Purificação

Técnica Original: RIESENFELD, E. Practicas de Quimica Inorganica. 2ª ed. Trad. J. M. Pla Jani. Barcelona, Labor, 1943.

PREPARACIÓN DEL SULFATO CRÓMICO-POTÁSICO (ALUMBRE DE CROMO)

Se obtiene este alumbre, cuya fórmula es $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ por reducción del bicromato potásico por el alcohol, en presencia del ácido sulfúrico.

En esta reacción, el alcohol etílico, ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$) se oxida, transformándose en aldehído ($\text{H}_3\text{C}-\text{CHO}$). La reacción que da lugar a la formación del alumbre es:



Desarróllese esta igualdad.

En una capsula de porcelana de 200 cc se disuelven 10g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ finamente pulverizado en 100 cc de agua, calentando en caso necesario y se agrega a la disolución 1,5 veces la cantidad calculada de H_2SO_4 concentrado: esta adición se ha de hacer con cuidado, gota a gota, y agitando continuamente, estando la cápsula rodeada de hielo. Se espera a que la temperatura del líquido sea inferior a 10°C , y por medio de un embudo de llave se va agregando, a gotas, 1,5 veces la cantidad teórica de alcohol; el líquido se calienta mucho por la reacción y hay que regularizar la adición del alcohol, de modo que la temperatura no pase nunca de 40°C ; terminada la reacción se deja enfriar el líquido.

El alumbre se cromos cristaliza en octaedros de color violeta oscuro, que se purifican por cristalización en agua cuya temperatura no pase de 40°C (*), de lo contrario, la sal tardaría algunas semanas en cristalizar.

El tratamiento subsiguiente de los cristales es el mismo que se ha indicado para el sulfato de zinc.

(*) Por encima de 40°C la disolución contiene principalmente la sal compleja $\text{K}[\text{Cr}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ que se forma con arreglo al equilibrio:



En tanto mayor proporción levanto más elevada es la temperatura.



Síntese e Caracterização do

$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

Obtenção e Purificação

Técnica Original: GRUBITSCH, H. Química Inorganica Experimental. Trad. M. T. Toral. Madrid, Aguilar, 1959.

ALUMBRE ALUMINICO-POTÁSICO



PM 474,38; p.f. 90 – 92oC; d_{20}^{15} 1,757

Se mezclan soluciones de sulfato de aluminio y sulfato potásico en proporciones estequiometricas y en concentraciones tales que den lugar a la formación de una solución de alumbre saturada en caliente, y se deja que esta solución cristalice por enfriamiento.

Se disuelven, p. ej., 66,7g (1/10 moles) $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ en 500 mL de agua caliente y se agrega a 80oC una solución de 17,4g (1/10 moles) K_2SO_4 en 100 mL de agua y se deja cristalizar.

Dejando engrosar los cristales (métodos de enfriamiento y de dilución) se obtienen magníficos octaedros o formas combinadas del octaedro con caras cúbicas y de rombododecaedros. La forma del cristal puede variarse muy considerablemente por cebado de la solución; así se obtienen cubos (alumbre romano) en presencia de $Ca(OH)_2$, Cu, Zn, Mg, Al, etc., en forma de sulfatos.

La hipótesis de la constitución como $K[Al(H_2O)_{12}](SO_4)_2$, según la cual el agua del hidrato está colocada en la misma forma espacial, se halla en contradicción con las investigaciones de la estructura por rayos Röntgen. Según éstas, los alumbres corresponden a la fórmula $K[Al(H_2O)_6](SO_4)_2 \cdot 6H_2O$; las 6 moléculas de H_2O , que se eliminan fácilmente por deshidratación, se encuentran formando un octaedro en torno al potasio, distribuidas a una distancia muy grande (enlace muy lábil – agua de red).

En los alumbres se puede sustituir el metal monovalente por Na, K, Rb, Cs, NH_4^+ , Tl, el metal trivalente por Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Al, Ga, In, Rh.



Síntese e Caracterização do

$K_2[Cu(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$

Obtenção e Purificação

Técnica Original: RIESENFELD, E. Practicas de Quimica Inorganica. 2ª ed. Trad. J. M. Pla Jani. Barcelona, Labor, 1943.

PREPARACIÓN DEL SULFATO CÚPRICO-POTÁSICO

Se disuelven 25g de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ finamente pulverizado en 25 cc de agua y se filtra el líquido hirviendo sobre una cápsula de porcelana en la cual se encuentra la cantidad calculada de K_2SO_4 en disolución saturada y caliente (100 cc de agua disuelven a $100^\circ C$ 25g de K_2SO_4).

Se calienta de nuevo esta mezcla hasta la ebullición agitando, se le deja enfriar para que cristalice y se separan por filtración los cristales del agua madre; se evapora esta y se la deja también cristalizar.

Se reúnen todos los cristales y se les purifica por cristalización en agua caliente. De este modo se obtienen cristales monoclínicos de color azul pálido de $K_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, que si se calientan pierden agua de cristalización reduciéndose a polvo blanco.



Síntese e Caracterização do

$K_2[Cu(ox)_2] \cdot 2H_2O$

Obtenção e Purificação

Técnica Original: ROCHOW, E.G. (ed). Inorganic Syntheses, Vol VI, McGraw Hill, New York, p..1 (1960).

The oxalate anion is capable of acting as a bidentate chelating agent ^[1] and form five-membered rings with many metal ions. A simple, rapid preparation resulting in a high yield of the potassium salt of a copper(II) complex containing this chelating anion is presented which is a modification of a method used for the sodium salt ^[2].

All the chemicals used were of reagent quality.

Procedure:

A solution of 12.5g (0.005 mol) of copper(II) sulfate 5-hydrate dissolved in 25 mL of water is heated to 90° and is added rapidly and with vigorous stirring to a solution of 36.8g (0.2 mol) of potassium oxalate 1-hydrate in 100 mL of water is at 90°.

The solution is then cooled to 10° in an ice-water bath and the resulting precipitate is filtered, washed rapidly with 25 mL of cold water, and dried in an oven at 50° for 12 hours.

The yield is 17.1g (97%).

Anal. Calcd for $K_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$: C 13.58; H 1.14; K 22.10. Found: C 13.78; H 1.05; K 22.48.

Properties:

The compound is soluble in warm water but begins to decompose slowly into copper(II) oxalate, which precipitates shortly after dissolution of the complex. The decomposition is hastened by the addition of strong acid.

The materials is only very slightly soluble in the common organic solvents such as acetone, benzene, carbon tetrachloride, chloroform, ethanol, and methanol.

The blue crystals lose water rapidly above 150° and the resulting compound decomposes at 260°.

References:

1. A.E. Martell and M. Calvin; "Chemistry of the Metal Chelate Compounds"; p. 68, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J., 1952.
2. H.L. Riley; J. Chem. Soc.; **129**, 1307.



Síntese e Caracterização do

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

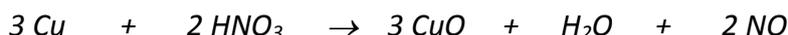
Obtenção e Purificação

Técnica Original: BLANCHARD, A. A., PHELAN, J.W. & DAVIS, A.R. Synthetic Inorganic Chemistry . 5a ed. John Wiley & Sons New York, 1936.

CRYSTALLIZED COPPER SULPHATE – $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ BLUE VITRIOL

On account of the fact that copper has not the power of displacing hydrogen from acids, it is not possible to dissolve it directly in dilute sulphuric acid. But although the metal itself is so difficult to attack with non-oxidizing acids, nevertheless copper oxide is readily dissolved by all acids; and the problem is to convert copper into its oxide.

The cheapest source of oxygen is the atmosphere, and on the commercial scale, the usual method of obtaining copper sulphate from scrap copper is to allow dilute sulphuric acid to drip slowly over the latter, to which air is given free access. Since, however, this method would be too time-consuming for the laboratory, nitric acid instead of air will be employed as the oxidizing agent.



Materials:

Copper tunings, 64g (1 F.W)

6N HNO_3

6N H_2SO_4

Apparatus:

6-inch iron sand bath

8-inch porcelain dish

suction filter and trap bottle

8-inch crystallizing dish with glass plate

iron ring and ring stand

Bunsen burner



Procedure:

Heat the copper turning in an iron pan until all oily matter is burned off and the metal has become coated with oxide.

In an 8-inch porcelain dish treat the ignited copper turnings with the calculated volume of 6N H_2SO_4 and 6N HNO_3 .

Warm in the hood for 20 minutes; if any metallic copper remains undissolved, pour the solution off from it and treat it with a few cubic centimetres of fresh nitric acid and twice as much sulphuric acid. If the solution is not perfectly clear, filter it while still at the boiling temperature; then cool as rapidly as possible, stirring to get a crystal meal.

Separate the meal from the mother liquor, using the suction filter.

Evaporate the mother liquor somewhat, and obtain a second crop of crystals, discarding the mother liquor from this crystallization.

Dissolve all the damp product by adding its own weight of water and warming; place the warm solution in the crystallizing dish, and some seed crystals when the temperature is about $35^\circ C$, cover the dish, wrap it with towels, and leave it to cool very slowly.

Remove the crystals, and leave the saturated solution in the crystallizing dish uncovered to evaporate slowly and deposit more crystals. Spread the entire product on paper towels to dry, and hand in the preparation in an 8-ounce cork-stoppered bottle.



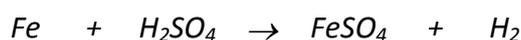
Síntese e Caracterização do

FeSO₄·7H₂O

Obtenção e Purificação

Técnica Original: RIESENFELD, E. Practicas de Química Inorganica. 2ª ed. Trad. J. M. Pla Jani. Barcelona, Labor, 1943.

El sulfato ferroso FeSO₄ se obtiene por disolución del hierro en H₂SO₄:



En un matriz de 1/4 de litro se introducen 5g de alambre fino de hierro (el mejor es el que sirve para montar flores artificiales), cortado en trozos de unos 10 cm de largo, y se agrega la cantidad necesaria para su disolución de ácido sulfúrico 2N.

Se calienta al baño maría, se filtra (si el liquido contiene copos negros de carbón) por un gran filtro de pliegues y se evapora en una cápsula de porcelana hasta que empiece a formarse película cristalina.



Síntese e Caracterização do

CoCO_3

Obtenção e Purificação

Técnica Original: ROCHOW, E. G. (ed.). Inorganic Syntheses, vol. VI. New York, McGraw Hill, 1960.

Procedure:

Fifty grams (0.42 mol) of pure cobalt(II) carbonate is prepared by slowly adding a saturated solution of an equivalent quantity of the chloride, nitrate or sulfate to a hot solution of 60g (0.57 mol) of anhydrous sodium carbonate in 600 mL of water. Some effervescence takes place.

The mixture is next digested at the boiling point for 15 minutes with continuous stirring and then suction-filtered, the solids washed freely with water, and pressed as dry as possible on the filter.



Síntese e Caracterização do CuI

Obtenção e Purificação

Técnica Original: ROCHOW, E. G. (ed.). Inorganic Syntheses, vol. VI. New York, McGraw Hill, 1960.

COPPER IODIDE



Submitted by George B. Kauffman and Robert P. Pinnell

Checked by James Peterson, David Williams and A.L. Alred

The only stable copper(I) salt are those which are either insoluble in water or largely covalent. In agreement with Fajans's rules the stability of the copper(I) halide increases from the fluoride through the iodide, the iodide ion being the largest and most polarizable of the halide ions. Thus copper(I) fluoride has never been prepared in the pure state, while the chloride and bromide can be prepared by treating solutions containing copper(II) ion and the corresponding halide ion with various reducing agent ^[1]. However, the copper(II) iodide initially formed by the combination of copper(II) ion and iodide ion in aqueous solution decomposes almost immediately by a redox reaction to yield copper(I) iodide and free iodine ^[2], a reaction which is the basis for the well-known iodometric determination of copper. It is extremely difficult, however, to remove the iodine completely from the product, and therefore sodium thiosulfate is used to react with the iodine ^[3]. Since excess thiosulfate may result in the formation of copper-thiosulfate complexes, while excess iodine may dissolve the product to give soluble copper-iodine complexes, a solution of potassium iodine and sodium thiosulfate mixed in the correct stoichiometric ratio is used to titrate a copper(II) sulphate solution in this synthesis.

Miscellaneous methods such as heating copper with iodine ^[4], dissolution of copper in hot concentrated hydriodic acid ^[5], treatment of copper(I) cyanide with hydriodic acid ^[6] and heating copper with iodoform ^[7] are of little preparative significance.

^a * Actually copper(II) iodide and iodine are formed as intermediates, but they are consumed during the course of the reaction:



**Procedure:**

Twenty-five grams (0.1 mol) of copper(II) sulphate 5-hydrate is placed in a 400 mL beaker and dissolved in 150 mL of water ^b.

A second solution is prepared by placing 36.5g (0.22 mol) of potassium iodide and 28.0g (slightly more than 0.11 mol) of sodium thiosulfate 5-hydrate in a 100 mL volumetric flask, adding water to the mark, and shaking thoroughly ^c.

The second solution is added to the first from a buret with continuous, rapid stirring until no further precipitation occurs (90.9 mL is theoretically required) ^d.

The dense, white precipitate is allowed to settle for ca. 15 minutes and is then collected on a small, sintered-glass funnel (medium porosity), washed with several 20 mL portions of water, ethanol, and finally ether.

The product is powdered and dried in vacuo over sulphuric acid for several days ^e. The yield is quantitative except for manipulative losses.

A 1g sample is dissolved in concentrated nitric acid, the resulting iodine removed by filtration through a sintered-glass funnel, washed with water, and the washings added to the yellow filtrate. The latter is diluted with water and the copper determined by electrolytic reduction.

Anal. Calcd. For CuI: Cu 33.4; Found: Cu 33.1.

Properties:

Copper(I) iodide is a dense, pure white solid, crystallizing with a zinc-blende structure below 300°. It is less sensitive to light than either the chloride or bromide, although passage of air over the solid at room temperature in daylight for 3 hours result in the liberation of a small amount of iodine.

It melts at 588°, boils at 1,293°, and unlike the other copper(I) halides, is not associated in the vapor state. Being extremely insoluble (0.00042 g/L at 25°), it is not perceptibly decomposed by water.

It is insoluble in dilute acids, but dissolves in aqueous solution of ammonia, potassium iodine, potassium cyanide, and sodium thiosulfate. It is decomposed by concentrated sulfuric and nitric acids.

^b Acid should not be added to repress hydrolysis, for when sodium thiosulfate is added, colloidal sulfur may form, contaminating the product.

^c Although the amount of water is not critical, quantitative preparation of this solution simplifies the subsequent titration, since the volume required to reach the end point can then be calculated.

^d In the course of the titration, the color of the suspension changes from chocolate through khaki and light tan, becoming pale flash-colored at the end point. Since the exceedingly fine precipitate settles only slowly, color provides a convenient indication of the end point. A slight excess of the titrant is not harmful, but a large excess may decrease the yield by formation of soluble copper-iodide complexes.

^e Copper(I) iodide retains moisture tenaciously. The air-dried product contains ca. 4% water ^[8], while the drying procedure recommended reduces this to ca. 0.2% ^[7,9]. The product may be dried overnight in a phosphorus(V) oxide drying pistol at 100°. When heated in air below 200°, oxygen displaces iodine, yielding copper(II) oxide ^[9].



References:

1. R.N. Keller and H.D. Wycoff; *Inorganic Syntheses*, **2**, 1 (1946).
2. J.B. Berthelot; *J. Pharm. Chim.*, **14**, 614 (1830).
3. K. Elbs; *Z. Elektrochem.*, **23**, 147 (1917).
4. M.B. Renault; *Compt. Rend.*, **59**, 329 (1864).
5. H. Rose; *Ann.*, **4**, 110 (1825).
6. R. Varet; *Compt. Rend.*, **121**, 598 (1895).
7. B. Lean and W.H. Whatmough; *J. Chem. Soc.*, **73**, 148 (1898).
8. E. Souverain; *J. Pharm. Chim.*, **13**, 427 (1832).
9. M. Guichard; *Bull. Soc. Chim. France*, [4] **1**, 897 (1907).
10. J.W. Mellors; “*A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*”, Vol. 3, pp. 202 – 205, Longmans, Green & Co. Ltd., London, 1923.
11. N.V. Sidgwick; “*The Chemical Elements and their Compounds*”, Vol. 1, p. 121, Oxford University Press, London, 1950.



Síntese e Caracterização do

MnPO₄

Obtenção e Purificação

Técnica Original: FERNELIUS, W. C. (ed.). Inorganic Syntheses, vol. II. New York, Mc Graw Hill, 1946.

MANANESE(III) ORTHOPHOSPHATE

To a warm solution of 34.2g of manganese(II) chloride, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, or an equivalent amount of the nitrate or acetate, in 50 mL of water, is added 30g of syrupy phosphoric acid and 10g of concentrated nitric acid.

On concentrating to near dryness, this mixture first turns an amethyst color and gradually deposits a green-gray precipitate, which, if the mixture is not well stirred or if it is evaporated too far, is apt to stick fast to the bottom of the beaker.

After cooling, water (about 50 mL) is added, and the precipitate is collected on a Büchner funnel, washed well with water and dried.

Yield 15 to 23g (53 to 80 per cent).