



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.

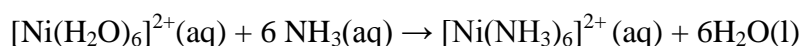
Como outros íons metálicos, o íon Ni(II) em solução acha-se coordenado a moléculas de água, em uma geometria octaédrica, formando o íon complexo $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, de cor verde.

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) Espátula;
- 3) Vidro de relógio;
- 4) Erlenmeyer 125 mL;
- 5) Bureta 50 mL;
- 6) Béquer de 50 e de 100 mL;
- 7) Proveta de 10 e 50 100 mL;
- 8) Bastão de vidro;
- 9) Kitassato;
- 10) Suporte para bureta;
- 11) Papel de filtro;
- 12) Funil de Büchner;
- 13) Trompa d'água;
- 14) Tubos de ensaio;
- 15) Suporte para tubo de ensaio;
- 16) Conta-gotas;
- 17) Recipiente para banho de gelo;
- 18) Pisseta;

- 19) Gelo;
- 20) Frascos para guardar o produto

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 dimetilgloxima 1% m/v;
- 9) Solução padrão de edta 0,0100 ml L^{-1}
- 10) Solução 0,1 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

- a) 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, tampada com um vidro de relógio.
- b) 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.
- c) Adicionar gradualmente 25,0 mL de solução concentrada de amônia. Neste ponto, a cor da solução deve mudar para azul.
- d) Resfriar a solução em água corrente e adicionar 10,0 mL de solução amoniacal de NH_4Cl , preparada no item (a). Deixar em repouso por 20 minutos em banho de gelo.
- e) 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.



- f) Explicar porque se pode lavar com estes solventes e porque os solventes devem ser usados nesta ordem.
- g) Secar os cristais o máximo possível no próprio funil, deixando o sistema de vácuo funcionando.
- h) Depois de secos, medir a massa dos cristais obtidos. Anotar o resultado.
- i) 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 $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$

- 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 HNO_3 à solução anterior até observar o desaparecimento do precipitado rosa. Adicionar solução de NH_3 concentrada. Anote o resultado no Caderno de Laboratório e justifique suas observações.

Caracterização do $\text{Cl}^{-}(\text{aq})$

- Colocar 5 gotas da solução estoque do composto em um tubo de ensaio e adicionar 3 gotas de solução de AgNO_3 $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. Observar e anotar o resultado.
- Centrifugar, desprezar o sobrenadante e adicionar ao resíduo 10 gotas de NH_3 concentrada. Anotar o resultado no Caderno de Laboratório e justificar suas observações.
- 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 de 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.



1) Repetir os Procedimento (a até k), usando o complexo $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ e comparar com os dados das Figura 3.

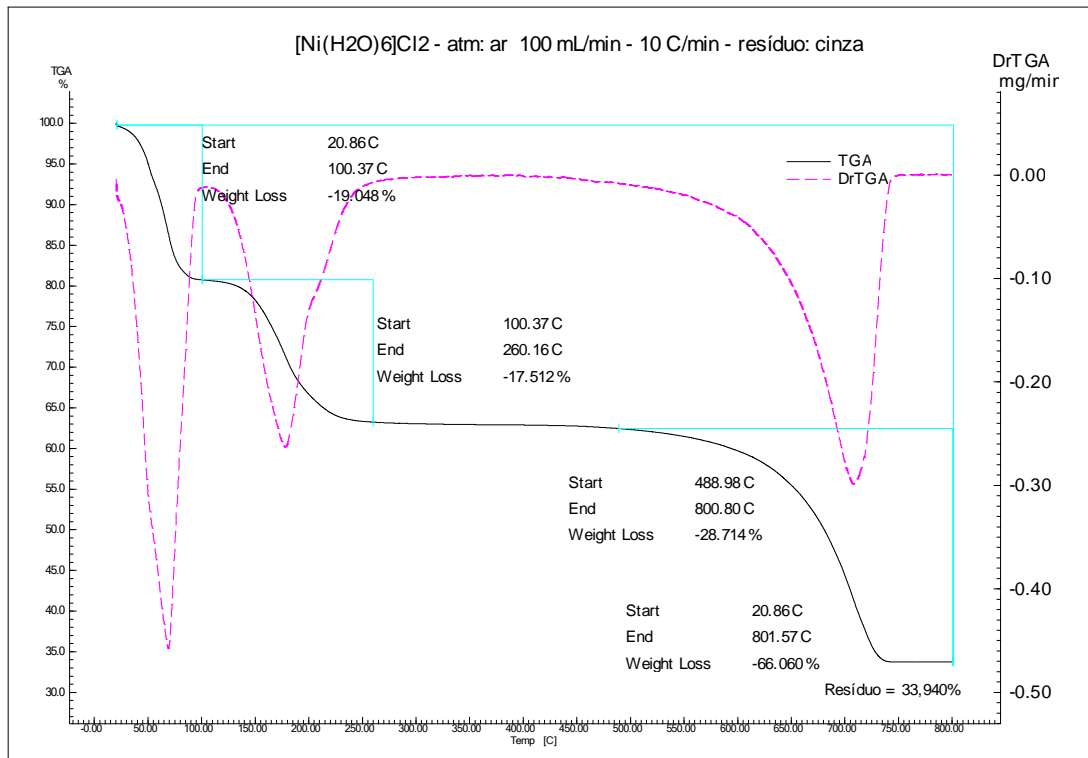


Figura 2 – Curvas TG/DTG do complexo $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ sob atmosfera dinâmica de ar.

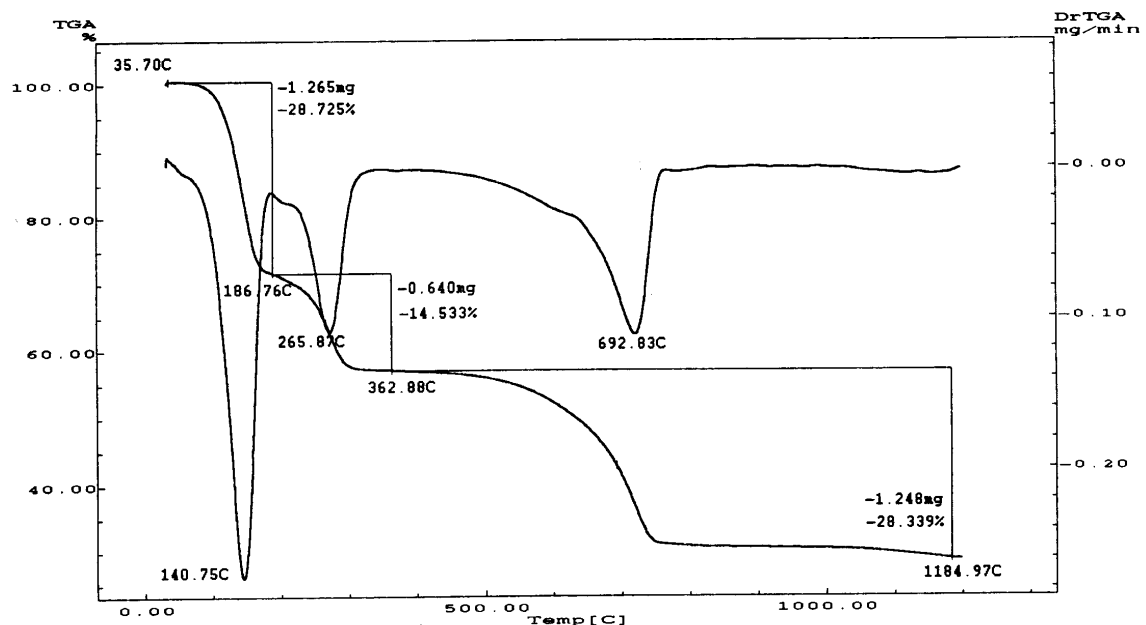


Figura 3 - Curvas TG/DTG do complexo $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ sob atmosfera dinâmica de ar comprimido, razão de aquecimento de $10,0^\circ\text{C min}^{-1}$.



Determinação Quantitativa do Teor de Ni^{2+} 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, recém preparada, de murexida com cloreto de sódio (**1:10**). Para fazer a mistura, triturar, em um almofariz, a murexida com o NaCl .
- Agitar a solução.
- Adicionar, então, 10 mL da solução de NH_4Cl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e 2 gotas de uma solução concentrada de amônia. Neste ponto, a solução deverá ficar amarelada, caso isto não ocorra, adicionar mais solução concentrada de amônia;
- Titular com uma solução padrão de edta $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$ 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 Ni^{2+} na amostra e comparar com os dados calculados.

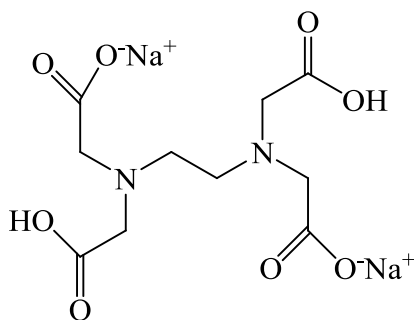
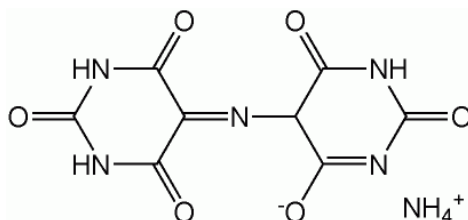


Figura 4 - Estrutura do edta dissódico (1 mol de edta = 1 mol de Ni^{2+})



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 absorvância máxima se dá no comprimento de onda de 506 nm.

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

Bibliografia

- 1 ROCHOW, E. G. Inorganic Syntheses, v. 6. McGraw-Hill, New York. 1960.
- 2 ALEXEYEV, V. Qualitative Analysis. Moscou, Mir, 1970.
- 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.
- 5 CANNON, R. D.; BOCHMANN, M. IN Inorganic Experiments, cap.1.1, p.7-9. J. D. Woollins (ed) VCH, 1994.