



Síntese e Caracterização do

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

Introdução

A molécula de amônia não é plana, apresenta geometria piramidal. Esta geometria ocorre devido à formação de orbitais híbridos sp^3 . Em solução aquosa se comporta como uma base transformando-se no íon amônio, NH_4^+ , 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: $\text{N}_{2(\text{g})} + 3 \text{H}_{2(\text{g})} \rightarrow 2 \text{NH}_{3(\text{g})}$.

A reação é na realidade uma reação de equilíbrio químico altamente exotérmica na direção de 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. O 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

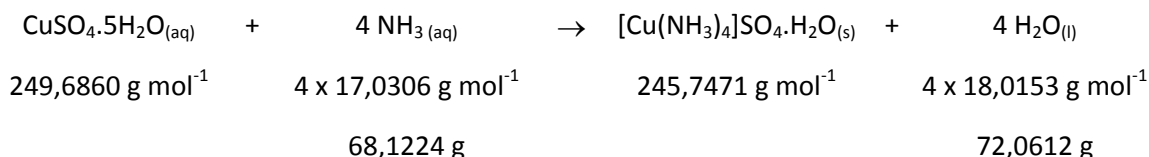
Técnica Original: Steven S. Clareen, Shireen R. Marshall, Kristin E. Price, Margaret B. Royall, Claude H. Yoder, and Richard W. Schaeffer, *J. Chem. Edu.* **77**, 904 (2000).

Preparation of [Cu(NH₃)₄]SO₄·H₂O

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 [Cu(NH₃)₄]SO₄·H₂O 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 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 NH₃ 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:

NH ₃ adicionado	=	2,52 g
- NH ₃ necessário	=	0,55 g
<hr/>		
NH ₃ em excesso	=	1,97 g

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

Cálculo do rendimento, segundo a técnica original:

Os autores obtiveram 1,7 g de [Cu(NH₃)₄]SO₄·H₂O, de acordo com a massa do reagente limitante, CuSO₄·5H₂O, o rendimento calculado deveria ser de:

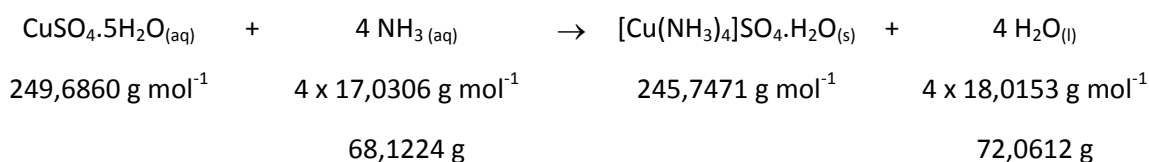
$$\frac{249,6860 \text{ g de CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}{245,7471 \text{ g de [Cu(NH}_3)_4\text{]SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} = \frac{2,00 \text{ g de CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}{m_{[\text{Cu(NH}_3)_4\text{]SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}} \Rightarrow m_{[\text{Cu(NH}_3)_4\text{]SO}_4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

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

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%.

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

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

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

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

3) 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:

NH_3 estequiométrico	=	0,69 g
+ NH_3 em excesso	=	2,47 g
<hr/>		
NH_3 a ser medido	=	3,16 g

Volume de solução de NH_3 concentrada que deverá ser medido:

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

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

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

5) 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 e de 100 mL;
- 4) Proveta de 10, de 50 mL;
- 5) Bastão de vidro;
- 6) Kitassato;
- 7) Papel de filtro;
- 8) Funil de Büchner;
- 9) Trompa d'água;
- 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:

- a) Em um becker de 100 mL, medir **2,54g de sulfato de cobre(II) pentahidratado**.
- b) 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.
- c) 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).
- d) Continuar a agitação até que todo o precipitado azul claro se dissolva, formando uma solução purpura.
- e) Adicionar **13,0 mL de etanol**.
- f) Deixar o becker, contendo a solução do complexo, em banho de gelo por aproximadamente 30 minutos.
- g) Separar os cristais utilizando filtração a vácuo.
- h) Lavar os cristais com **6,5 mL de etanol GELADO**.
- i) 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.
- j) Depois de secos, medir a massa dos cristais. Anotar o resultado.
- k) 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 $[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O$

Preparar uma solução aquosa do produto (que será a solução estoque), dissolvendo 0,4g de $[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O$ 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:

1) 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.

2) Caracterização do íon Cu^{2+} :

- $Cu^{2+} + 2 OH^- \rightarrow Cu(OH)_{2(s)}$
- $Cu^{2+} + 2 S_2O_3^{2-} + 2 H_2O \rightarrow CuS_{(s)} + S_{(s)} + 4 H^+ + 2 SO_4^{2-}$
- $2 Cu^{2+} + [Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow Cu_2[Fe(CN)_6]_{(s)}$

3) Caracterização do sulfato:

- $SO_4^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaSO_{4(s)}$
- $SO_4^{2-} + Ca^{2+} \rightarrow CaSO_{4(s)}$

4) 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.



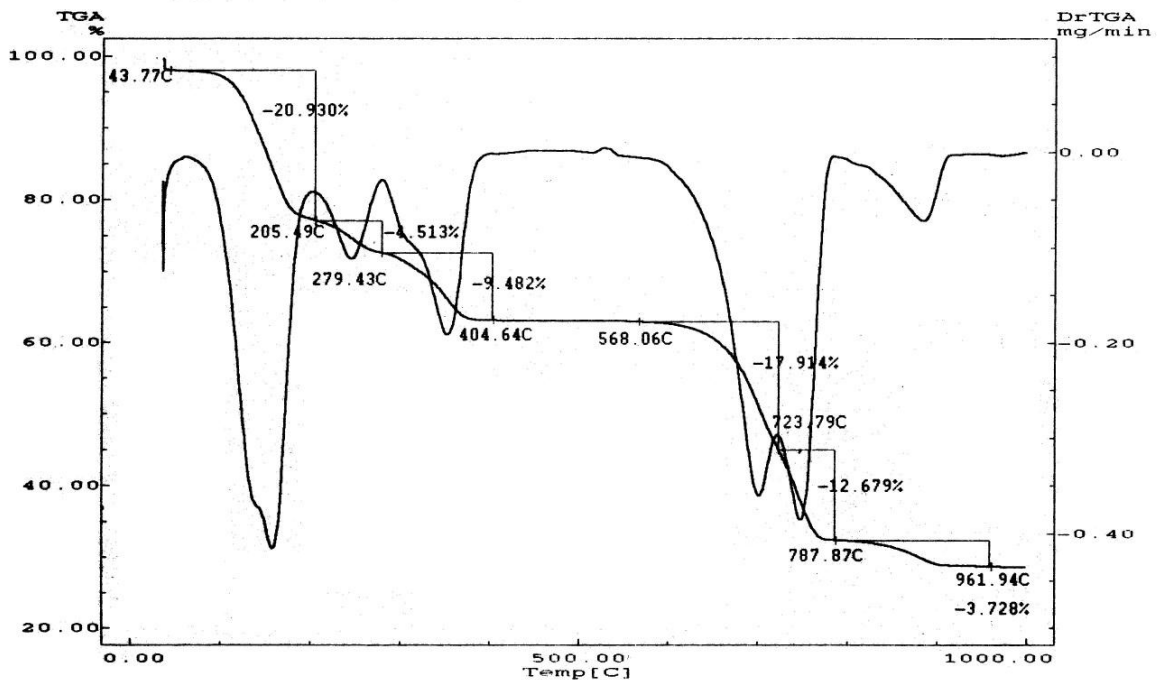
5) Decomposição Térmica do Complexo $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

- 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 0,5 g de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- 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 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.
- 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 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. – Figura abaixo, obtido em atmosfera dinâmica de nitrogênio e razão de aquecimento de 10°min^{-1} .
- 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: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em N2
Weight: 11.98[mg]
Cell: Alumina
Atmosphere: Nitrogen
Rate Flow: 100.0[mL/min]
Operator: Irene

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