

# NHT – 4052-15 - Química de Coordenação

## Experimento: Reagentes Complexantes

**Objetivos:** Ilustrar aspectos da reatividade de compostos de coordenação, e aplicações de reagentes complexantes em spot-tests, extração e identificação de metais.

**Procedimento:**

Material: Soluções 10 mM de sulfato ou nitrato de  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $La^{3+}$ ; e  $Pb^{2+}$ , 100 mL de uma mistura 10 mM cada, de sulfato de zinco(II) e cobre(II); 50 mL de solução 1 mM de  $Pd^{2+}$ , soluções etanólicas a 20 mM, 8-hidroxiquinolina, o-fenantrolina, ditiooxamida e dimetilglioxima; 20 ml de acetilacetona pura, 500 ml de diclorometano, 500 ml de solução de  $NH_4OH$  0.01 M, 1 litro de solução de ácido clorídrico 0,1 M, papel indicador de pH, papel Whatman ou equivalente para cromatografia,  $NH_4OH$  concentrado (100 mL), lâmpada de ultravioleta.

Para facilitar o reconhecimento das manchas, serão fornecidos pedaços de papel Whatman para cromatografia. Faça, com um lápis (não use caneta!), a demarcação de círculos (não coloque tão próximos) e a identificação de cada teste ao lado do círculo.

Use o espaço disponível no papel, para outros testes recomendados, quando for o caso. Os volumes indicados no procedimento são aproximados; não há necessidade de se empregar instrumentos volumétricos.

### Parte 1. Reações de complexação com a 8-hidroxiquinolina.

Prepare uma tira de papel e adicione, respectivamente em cada círculo, microgotas de a)  $\text{Mg}^{2+}$  b)  $\text{Al}^{3+}$  c)  $\text{La}^{3+}$  d)  $\text{Mn}^{2+}$  e)  $\text{Fe}^{2+}$  f)  $\text{Co}^{2+}$  g)  $\text{Ni}^{2+}$  h)  $\text{Cu}^{2+}$  i)  $\text{Zn}^{2+}$  e j)  $\text{Pb}^{2+}$  e deixe secar por alguns minutos. Não coloque muita solução, pois a mancha ficará dispersa e poderá interferir na outra vizinha. Respeite os limites do círculo.

Utilizando essa tira de papel de filtro com amostras de sais de íons metálicos, transfira uma pequena quantidade de 8-hidroxiquinolina. Exponha o papel à luz ultravioleta (Cuidado: evite olhar diretamente para a lâmpada), e verifique quais das manchas são luminescentes. Depois exponha aos vapores de amônia, na capela. Anote o que ocorre. Exponha o papel de filtro à luz ultravioleta novamente, e verifique quais das manchas são luminescentes.

**Descreva seus resultados. Equacione as reações e discuta a utilidade desses testes.**

## Parte 2. Spot test com DMGH - Determinação de Pd<sup>2+</sup>

Prepare uma tira de papel e adicione, respectivamente em cada círculo, microgotas de a)Mg<sup>2+</sup> b)Al<sup>3+</sup> c)La<sup>3+</sup> d)Mn<sup>2+</sup> e)Fe<sup>2+</sup> f)Co<sup>2+</sup> g)Ni<sup>2+</sup> h)Cu<sup>2+</sup> i)Zn<sup>2+</sup> e j)Pb<sup>2+</sup> e deixe secar por alguns minutos. Não coloque muita solução, pois a mancha ficará dispersa e poderá interferir na outra vizinha. Respeite os limites do círculo.

Usando essa tira de papel com amostras dos vários sais metálicos, adicione uma gota de solução etanólica de dimetilgloxima (10 mM), Exponha o papel a vapores de amônia, na capela, e verifique as cores formadas.

Em outra porção do papel, aplique em separado, uma solução de Ni<sup>2+</sup>, e outra de Pd<sup>2+</sup>. Depois, faça mais uma aplicação com solução de Ni<sup>2+</sup>, e acrescente sobre a mesma, uma micro-quantidade (aplique com um capilar) de solução de Pd<sup>2+</sup>, de modo a formar uma mistura com predominância de Ni<sup>2+</sup>. Repita o teste com DMGH. Exponha a vapores de amônia e anote os resultados. Depois lave o papel de filtro com uma solução de ácido clorídrico 0,1 M. Verifique o que acontece.

**Descreva seus resultados. Equacione as reações e formule uma explicação. Represente a estrutura macrocíclica (planar) do produto formado. Discuta a possibilidade de aplicar o teste para análise de Pd<sup>2+</sup>.**

### **Parte 3. Separação do cobre e zinco (hidrometalurgia).**

Coloque cerca de 2 mL de solução contendo uma mistura de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (10 mM) em um tubo de ensaio, adicione 10 gotas de acetilacetona, e agite fortemente. Acrescente 1 ml de diclorometano, e agite. Observe a coloração da fase orgânica. Espere até decantar a mistura, e depois, com o auxílio de um capilar descartável retire uma amostra da fração aquosa, e faça um teste de pH. Acrescente a seguir microgotas de NaOH ou  $\text{NH}_4\text{OH}$  até obter pH ao redor de 3, na fase aquosa. Agite fortemente, e espere decantar. Observe as cores das duas fases. Faça um teste para íons de  $\text{Zn}^{2+}$ , na fase aquosa, por exemplo, com o reagente 8-hidroxiquinolinade (conforme parte 1 utilizando papel de filtro). Coloque finalmente uma quantidade maior de NaOH até obter pH acima de 5. Agite fortemente, e depois de decantar, repita o teste de  $\text{Zn}^{2+}$  na fase aquosa.

**Descreva seus resultados. Equacione as reações envolvidas, e explique o efeito do pH e o funcionamento do processo de extração.**

**Parte 4. Detecção de íons  $\text{Fe}^{II}$  e  $\text{Cu}^I$  com o-fenantrolina e 2,9-dimetil-1,10-fenatrolina, respectivamente**

a) Coloque em um tubo de ensaio, 1 mL de água, e uma gota de solução de ferro(II). Acrescente uma gota de solução de orto-fenantrolina e observe. **Descreva sua observação e equacione a reação que representa o processo.**

b) Repita o teste, com uma solução de 2,9-dimetil-1,10-fenatrolina (neocuproína), e observe. **Descreva sua observação e formule uma explicação.**

c) repita o teste b com uma gota de cobre(II) no lugar do ferro(II), e depois acrescente uma gota de hidroxilamina,  $\text{NH}_2\text{OH}$ . Adicione algumas gotas de diclorometano e agite fortemente. **Descreva sua observação, equacione a reação e justifique.**

### Parte 5. Spot tests com ditiooxamida (ácido rubeânico).

Transfira para as regiões demarcadas no papel Whatman, uma minigota das amostras de sais de vários íons metálicos: a)  $Mg^{2+}$ , b)  $Al^{3+}$ , c)  $La^{3+}$ , d)  $Mn^{2+}$ , e)  $Fe^{2+}$ , f)  $Co^{2+}$ , g)  $Ni^{2+}$ , h)  $Cu^{2+}$ , i)  $Zn^{2+}$  e j)  $Pb^{2+}$ . Depois pingue em cada spot, uma gota de solução alcóolica de ditiooxamida (10 mM) e anote as cores. Exponha o papel a vapores de amônia (na capela) e verifique novamente as cores formadas com cada íon metálico.

**Descreva suas observações, escreva a fórmula de ditiooxamida e equacione as reações. Que conclusão pode ser tirada a respeito da estabilidade dos complexos?**

### Referencias:

1. F. Feigl and V. Anger, Spot tests in inorganic analysis, Elsevier, N.V. (1972)
2. H. E. Toma, Química de Coordenação, Organometálica e Catálise, 2013, Editora Edgard Blücher Ltda.