

QUÍMICA INORGÂNICA EXPERIMENTAL

Experimento 4: Síntese do $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ e do $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ e Crescimento de Cristais

Objetivos:

Obter o alúmen de potássio ou de crômio e estudar algumas técnicas de caracterização e de crescimento de monocristais.

Introdução:

O alúmen de potássio, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, é um composto utilizado como coagulante na purificação da água, na indústria de papel e na produção de pickles. Uma maneira alternativa de escrever a fórmula do composto é: $Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$.

Alúmen é o nome dado a todo sulfato duplo de um metal trivalente e monovalente de fórmula geral $M^+M^{3+}(SO_4)_2 \cdot nH_2O$. São utilizados em diversas aplicações como na indústria do couro e como adstringente, conhecido no comércio por “pedra ume”.

Assuntos envolvidos: Obtenção; reações de oxirredução; formação de sais duplos; cristalização, materiais policristalinos e monocristais, estado sólido.

Procedimento:

A. Síntese do alúmen de potássio e alumínio

1) Pese 1,0 g de alumínio. Coloque o alumínio em um béquer de 100 mL e acrescente 50 mL de uma solução aquosa de hidróxido de potássio $4,0 \text{ mol.L}^{-1}$. 2) Deixe a mistura em reação até que a liberação de gás não seja mais observada. Filtre a mistura, coletando o filtrado num béquer de 250 mL. 3) Adicione ao filtrado 30 mL de uma solução de ácido sulfúrico $9,0 \text{ mol.L}^{-1}$, adição lenta com agitação rápida. 4) Pode ser que formem os cristais. Se formar, filtre, solubilize e armazene no frasco. Se não formar, colocar no frasco e tampar. Aguardar a formação dos monocristais.

B. Síntese do alúmen de crômio e potássio

1) Pese 4,0 g de dicromato de potássio. 2) Coloque os cristais em um béquer de 100 mL e adicione 25 mL de água quente agitando, até a dissolução completa do sal. 3) Resfrie a solução e adicione cuidadosamente 7,0 mL de ácido sulfúrico $9,0 \text{ mol.L}^{-1}$ concentrado. 4) Resfrie a solução. 5) Junte, lentamente, 8,0 mL de etanol, usando uma bureta e agitando constantemente. Não deixe que a temperatura exceda a 50°C . Se necessário, resfrie com banho de água com gelo. 6) Cubra o béquer com um vidro de relógio e deixe a solução em repouso em banho de gelo totalmente imóvel. 7) Aguarde a formação cristais de cor púrpura. 8) Filtre-os e lave-os com pequenas porções de água gelada. 9) Coloque-os sobre um papel de filtro limpo e deixe secar ao ar. Pese.

C. Crescimento de monocristais

Calcule a quantidade de água necessária para dissolver a massa de um dos alúmens transferida para um béquer, considerando-se que são necessários 7 mL de água para cada grama de alúmen. A quantidade de água calculada é usada na dissolução do sal, aquecendo-se a solução a cerca de 60 °C e controlando-se a temperatura com um termômetro. Em seguida, a solução deve ser resfriada até uma temperatura abaixo de 30 °C. Um pequeno cristal de alúmen (gérmen) será amarrado a um fio de náilon fino e fixado num pedaço de papel perfurado. O gérmen é então mergulhado na solução já fria, de modo a ficar aproximadamente no centro da mesma conforme ilustra a Figura 01. O sistema será deixado em repouso por uma semana, obtendo-se um cristal de forma octaédrica. Após o experimento, a solução sobrenadante pode ser concentrada por evaporação do solvente para recuperar parte do sal de alúmen dissolvido. Cuidados devem ser tomados na evaporação da água por aquecimento prolongado, uma vez que pode ocorrer a hidrólise do íon Al^{3+} .

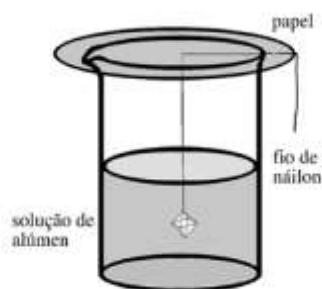


Figura 01: Esquema do sistema utilizado para crescimento de cristal de alúmen.

Observações:

- (1) Caso não disponha de alumínio no laboratório, lembre-se que existe uma fonte de fácil acesso: latas de refrigerante.
- (2) CUIDADO no manuseio do hidróxido de potássio, que nessa concentração poderá causar graves lesões se em contato com olhos.
- (3) CUIDADO no manuseio do ácido sulfúrico, que nessa concentração poderá causar graves lesões se em contato com a pele ou olhos.
- (4) Verificar na literatura as principais propriedades e reações de identificação e caracterização do composto.
- (5) Os cristais devem ser isolados para posterior prática de crescimento de monocristais.
- (6) O processo de preparação corresponde a uma reação de oxirredução. O dicromato de potássio inicial contém Cr(VI) que é reduzido para Cr(III). O etanol é inicialmente

oxidado a acetaldeído, parte do qual se desprende como gás. O restante prossegue sendo oxidado a ácido acético.

- (7) O alúmen de cromo é apenas ligeiramente solúvel em água e, assim, o volume de água usado para a cristalização deve ser mínimo.
- (8) A solução deverá ser evaporada sempre abaixo de 65°C a fim de evitar a formação de complexos de sulfato de cromo III.

Bibliografia

- 1) L. Jones e P. Atkins, Princípios de Química; 5ª ed, Bookman, Porto Alegre; 2012
- 2) D. F. Shriver, P. Atkins, T. Overton, J.P. Rourke, M. Weller, F. Armstrong; Inorganic Chemistry 4th ed. Oxford; Oxford University Press 2006.
- 3) F. A. Cotton and G. Wilkinson, Química Inorgânica, Livros Técnicos e Científicos Ltda., Rio de Janeiro 1978.
- 4) A. I. Vogel, Química Analítica Qualitativa, Ed. Kapelusz, Buenos Aires, 1969.
- 5) V. R. L. Constantino, K. Araki, D.O. Silva W. Oliveira “ Preparação de compostos de Alumínio a partir de Bauxita: Considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático”; Quim. Nova 25, 490-498, (2002).

Crescimento de Cristais

Objetivo

Crescer vários tipos de cristais pelo método da solução supersaturada.

Soluções supersaturadas

Neste primeiro experimento preparamos um roteiro que poderá ser aplicado no ensino fundamental, médio ou mesmo superior.

Um sal como o cloreto de sódio, dissolve bem em água, forma uma solução transparente e sua solubilidade aumenta em função de temperaturas mais elevadas. Se adicionarmos sal em quantidade maior que sua solubilidade, será produzida uma solução supersaturada, a solução fica turva e o excesso de sal se deposita no fundo do recipiente. O valor de saturação depende da substância e da temperatura da solução. Dependendo do sal, a solubilidade e a sua variação com a temperatura é única. Uma solução supersaturada na temperatura ambiente, pode voltar a ficar transparente se aquecida a 50°C, por exemplo.

E aí, surge um fato novo. Deixando esta mesma solução esfriar lentamente, sem nenhuma agitação, ela pode voltar à temperatura ambiente e continuar transparente, sem precipitado. Nesse caso, a solução está a ponto de precipitar, em equilíbrio metaestável. Qualquer perturbação pode quebrar esse equilíbrio e a solução se turvar novamente. É exatamente essa instabilidade que pode ser explorada para o crescimento de cristais. Colocando um pequeno cristalzinho do mesmo sal (denominado de gérmen de cristal) nessa solução supersaturada, partículas do sal que estão prestes a se precipitar podem dar início ao processo de crescimento de cristal usando como ponto de partida o gérmen, fazendo-o crescer e resultando em um monocristal.

Crescendo cristais em soluções supersaturadas

Para crescer cristais você precisará dos sais, de recipientes adequados, de água destilada, uma balança, um termômetro. Preparar uma solução supersaturada a temperatura ambiente, elevar a temperatura para que todo o sal se dissolva e manter a solução sem agitação para a formação dos monocristais. Pode ser ainda acrescentado um gérmen de cristal para dar início ao crescimento.

Sal: Alúmen (Sulfato de Alumínio e Potássio dodecahidratado)

SOLUÇÃO SUPERSATURADA: 20 gramas por 100 mililitros de água. (1 ml = 1 cc)

SAL ADICIONADO: 4 gramas por 100 mililitros de água.

Preparando uma solução saturada

A melhor forma de preparar uma solução saturada é deixar uma solução supersaturada depositar seu excesso de sal no fundo do bequer. A quantidade de sal dada acima produz uma solução supersaturada a temperatura ambiente (27°C). Use, por exemplo, 100 ml de água destilada em um de seus vidros e adicione 20 g do sal nessa água, a temperatura ambiente. Mexa bem e observe que não consegue dissolver o sal completamente. Espere algumas horas até que todo o excesso se precipite e a solução fique clara. Essa solução está saturada pois seu excesso de sal se precipitou. Passe a solução para outro vidro, com cuidado para que o sal do fundo não vá junto. Cubra esse novo vidro para evitar evaporação. Retire o sal depositado, ponha-o em um pires limpo, espere que ele seque e guarde-o para uso futuro. Se algum cristalzinho bem formado aparecer nesse precipitado guarde-o para usar como semente.

Preparando uma semente

Um gérmen pode ser preparado adicionando um pouquinho de sua solução saturada em um vidro pequeno e deixando-a evaporar em um lugar seguro. Pequenos cristais se formarão no fundo desse vidro. Esses são candidatos a gérmen. Pegue-os com uma pinça e separe os melhores, sem defeitos e sem incrustações. A semente escolhida será amarrada na ponta de uma linha fina e resistente e pendurada em um cartão com 3 furinhos que deverá se ajustar completamente à tampa do vidro onde o cristal será crescido. Ajuste o cartão com a linha e a semente na parte interna da tampa e guarde para usar logo mais.

Crescendo o cristal

Agora você tem uma solução saturada e uma gérmen. Está pronto para crescer seu cristal.

Aqueça a solução saturada até uns 50°C e dissolva nela a quantidade adicional de sal mencionada acima (4 g para cada 100 ml). Deixe esfriar sem mexer e, quando a solução estiver uns 3°C acima da temperatura ambiente, coloque o gérmen na solução (pendurado no meio da solução ou no fundo do bequer)..

Agora basta ter paciência e não perturbar o cristal enquanto cresce. O vidro de crescimento deve ficar em um lugar de temperatura constante e sem vibrações. Quando achar que o tamanho do cristal está bom, tire-o do bequer e seque-o em uma toalha de papel. Não é boa prática pegar o cristal com os dedos pois o suor pode corroer a superfície.

Outros cristais

O procedimento geral é semelhante ao descrito para o alúmen.

Tartrato de Sódio e Potássio (Sal de Rochelle).

SOLUÇÃO SUPERSATURADA: 130 g por 100 ml de água.

SAL ADICIONADO: 9 g por 100 ml de água.

Esse é um cristal bem fácil de crescer. Como ele cresce muito rápido às vezes fica difícil evitar aglomerações e isolar um monocristal. Outro problema é que a solubilidade desse sal varia muito com a temperatura. Tente manter a temperatura o mais constante possível.

Ferricianeto de Potássio (Prussiato vermelho).

SOLUÇÃO SUPERSATURADA: 46 g de sal por 100 ml de água.

SAL ADICIONADO: alguns grãos.

Também é fácil de crescer. Não se preocupe com o nome cianeto. Esse material não é tóxico. Mesmo assim, você não deve ingerí-lo, pois pode ter uma bela indisposição estomacal.

Acetato de cobre monohidratado.

SOLUÇÃO SUPERSATURADA: 10 g de sal por 100 ml de água.

SAL ADICIONADO: alguns grãos.

Esse é um cristal um pouco mais difícil de crescer que os anteriores. Como é muito bonito, vale a pena o esforço de crescê-lo.

Acetato de cálcio e cobre hexahidratado.

Esse cristal é formado com dois compostos: o óxido de cálcio e o acetato de cobre monohidratado, usado no cristal anterior. Use o seguinte processo.

Adicione 22,5 g de óxido de cálcio em 200 ml de água, acrescente 48 g de ácido acético glacial e misture até ficar transparente. Se necessário, filtre a solução. Em outro vidro, dissolva 20 g de acetato de cobre em 150 ml de água quente. Misture as duas soluções em outro vidro, cubra e deixe descansar por 1 dia. A partir desse ponto, proceda como anteriormente. Formará um cristal azul escuro.

Sulfato de cobre.

SOLUÇÃO SUPERSATURADA: Pesquisar

SAL ADICIONADO: anotar

Sal: NaCl e sal grosso (sal de cozinha comercial)

SOLUÇÃO SUPERSATURADA: Pesquisar

SAL ADICIONADO: anotar

Análise

O crescimento de cristais em solução supersaturada utiliza a dependência da solubilidade dos sais com a temperatura.

Pesquisar sobre a solubilidade e as curvas de solubilidade de sais com a temperatura.

No método de crescimento descrito acima, começamos com uma solução subsaturada. Aquecemos a solução levando-a para uma maior subsaturação. Nessa temperatura, adicionamos sal levando a solução ao ponto C, ainda subsaturada. Deixando a temperatura cair gradualmente, a solução vai ao ponto D, onde deve estar supersaturada. É aí que se dá o equilíbrio instável.