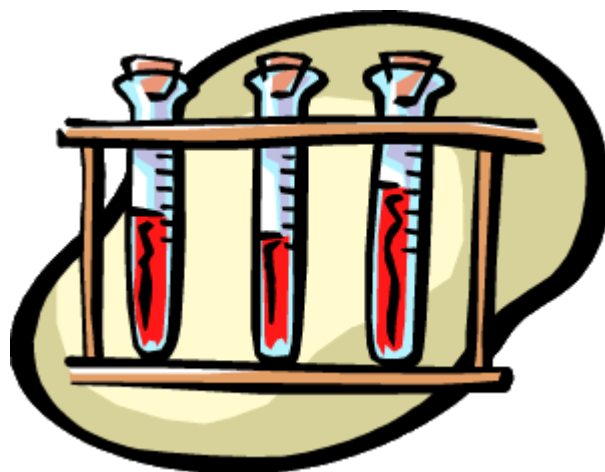


QUÍMICA QUALITATIVA



JUAREZ DENADAI

São Paulo
2013

TÉCNICAS DE LABORATÓRIO

NORMAS DE SEGURANÇA

Observe atentamente as seguintes instruções para a sua segurança e de seus colegas e para o bom andamento das atividades realizadas em laboratório:

1. Não brinque em serviço; lembre-se que sempre o laboratório é lugar de serviço sério. Você em breve será um profissional.
2. Siga rigorosamente as instruções específicas do professor.
3. Não fume no laboratório.
4. Use um avental apropriado.
5. **NUNCA** deixe frascos inflamáveis próximos à chama.
6. Evite contato de qualquer substância com a pele. Seja particularmente cuidadoso quando manusear substâncias corrosivas como ácidos e bases concentrados.
7. Use a capela quando estiver manuseando gases e/ou vapores tóxicos e/ou líquidos tóxicos e voláteis.
8. Leia atentamente os rótulos dos frascos dos reagentes **ANTES** de utilizá-los.
9. **SEMPRE** que proceder à diluição de um ácido concentrado, adicione-o lentamente, sob agitação sobre a água, e não o contrário.
10. Ao aquecer um tubo de ensaio contendo qualquer substância, não volte a extremidade aberta do mesmo para si ou para outra pessoa.
11. Não jogue nenhum material sólido dentro da pia ou nos ralos.
12. Nunca utilize equipamento de vidro trincado ou quebrado.
13. Quando for testar um produto químico pelo odor, **NÃO** coloque o frasco sob o nariz. Desloque com a mão, para a sua direção, os vapores que se desprendem do frasco.
14. Não deixe vidro quente em lugar em que possam pegá-lo inadvertidamente.
15. *Ao se retirar do laboratório, verifique se não há torneiras (água ou gás) abertas. Desligue todos os aparelhos, faça os descartes necessários nos locais apropriados, deixe todo o equipamento limpo e em ordem e lave as mãos.*
16. **NUNCA PERCA A CALMA!!!**

CUIDADOS GERAIS NOS TRABALHOS DE LABORATÓRIO

Em todos os trabalhos de laboratório podem ocorrer acidentes maiores ou menores e para evitá-los é necessário tomar certas precauções:

1. O lugar de trabalho deve ser sempre mantido limpo, evitando todo obstáculo inútil ao redor do aparelho em funcionamento.
2. Os líquidos inflamáveis **NÃO** devem ser aquecidos diretamente com chama, mas sim, em banhos de óleos, água ou areia ou fogareiros devidamente isolados.
3. Os recipientes contendo líquidos, quando se inflamam devem ser cobertos com vidro de relógio ou cápsula de porcelana, para impedir a entrada do ar, apagando desta maneira o fogo.
4. Os fogos produzidos por líquidos inflamáveis derramados são apagados com extintores ou areia; é inútil jogar água sobre líquidos que não são solúveis na mesma.
5. Os recipientes ou aparelhos onde há desprendimento de gases não devem ser fechados hermeticamente, pois isso provocaria sua explosão.
6. Os tubos de ensaio contendo líquido devem ser aquecidos na superfície dos líquidos e **NÃO NO FUNDO DO TUBO**, e a abertura do mesmo **NÃO** deve ser voltada para o operador.
7. Na identificação de uma substância pelo cheiro **NÃO** se deve colocar o rosto acima do tubo de desprendimento, mas em agitar um pouco o ar com as mãos para que o cheiro chegue ao olfato.
8. Deve-se trabalhar na capela:
 - Quando há desprendimento de gases ou poeira (peneiração).
 - Quando se trabalha com produtos venenosos, lacrimogêneos, muito voláteis, tóxicos ou inflamáveis.
 - Quando se trabalha com produto desconhecido.
 - Quando se trabalha com reações violentas.

MANIPULAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS

Os reativos, uma vez retirados dos frascos, não podem ser colocados novamente nos mesmos.

Quando se desconhece uma substância, deve-se primeiro ensaiar uma quantidade mínima para verificar se há explosão por atrito ou por aquecimento.

Deve-se evitar a respiração de fumaças ou vapores de produtos desconhecidos, pois isto poderá ser causa de envenenamento.

É expressamente proibido experimentar produtos químicos, de modo particular, quando se desconhece sua composição.

Quando se trabalha com substâncias venenosas, a limpeza das mãos, do lugar de trabalho e dos recipientes utilizados deve ser perfeita.

Em caso de substâncias explosivas, deve-se usar a mínima quantidade possível.

NUNCA se deve trabalhar com produtos inflamáveis nas proximidades de chama.

Para pipetar produtos perigosos (ácidos e álcalis concentrados, soluções de bromo ou iodo, substâncias voláteis, mistura sulfo-crômica, etc.) devem ser usadas **peras de borracha** ou uma bomba de vácuo.

Quando se trabalha com ácidos ou álcalis concentrados deve-se tomar cuidado com as projeções nos olhos. Caso isto aconteça, deve-se lavar os olhos com água comum e em seguida com água boricada (solução de ácido bórico a 2% em água destilada) no caso de acidentes com **álcalis**. No caso de acidentes com **ácidos** nos olhos, lavar por quinze minutos com água comum e aplicar solução de bicarbonato de sódio a 2%.

Na preparação de ácido sulfúrico diluído **adicionar SEMPRE o ácido à água** em pequenas proporções, esfriando continuamente a solução (a reação é fortemente exotérmica).

Na preparação de soluções concentradas de hidróxido de sódio ou potássio, esfrie sempre a solução durante a preparação.

O sódio e o potássio metálicos são perigosos na presença de água; devem ser sempre guardados em querosene ou álcool absoluto.

Quando se jogam substâncias corrosivas nas pias, deve-se abrir a torneira para que o produto seja diluído, evitando a corrosão da canalização.

Nunca se devem jogar substâncias tóxicas, lacrimogêneas ou inflamáveis nas pias, estes devem ser destruídos com reativos adequados nas capelas.

ACIDENTES E PRIMEIROS SOCORROS

Todos os laboratórios devem possuir uma pequena farmácia contendo: algodão, gaze, esparadrapo, solução de ácido bórico a 2%, solução de bórax ou bicarbonato de sódio a 2%, solução ou pomada de ácido pícrico, álcool, água oxigenada, tintura de iodo, etc.

As feridas devem ser lavadas com água destilada, desinfetadas com álcool ou água oxigenada. Coloca-se primeiramente a gaze, depois o algodão e por último o esparadrapo.

As queimaduras provocadas por objetos quentes ou pelo fogo são tratadas com solução ou pomada de ácido pícrico. As queimaduras de ácidos são tratadas com solução de bicarbonato de sódio ou bórax. As queimaduras provocadas por bases são tratadas com solução de ácido acético ou ácido bórico.

Em casos de envenenamento, recorre-se à respiração forçada ao ar livre, chamando imediatamente a assistência médica.



O conhecimento e treinamento constituem as melhores ferramentas de prevenção de acidentes.

OBJETO DA QUÍMICA ANALÍTICA

A Química Analítica é a ciência que estuda os princípios e a teoria dos métodos de análise química que nos permitem determinar a composição química das substâncias ou de misturas das mesmas. A análise permite-nos determinar a *composição qualitativa* da substância em estudo, ou seja, identificar os elementos ou íons que a constituem e também a *composição quantitativa*, ou seja, estabelecer as proporções entre os elementos ou íons que tinham já sido identificados.

A finalidade da *Análise Qualitativa* é a identificação ou pesquisa dos elementos ou íons que constituem a substância em estudo.

A *Análise Quantitativa* permite determinar a composição quantitativa dos elementos que entram na constituição da substância em estudo.

Normalmente, a *Análise Qualitativa* deve preceder a *Análise Quantitativa*. Deve-se recorrer à *Análise Qualitativa* mesmo quando se trate de determinar a percentagem de um constituinte cuja presença na substância em estudo é conhecida antecipadamente. De fato, só se pode escolher o método mais adequado para determinação quantitativa de um componente depois de saber quais os outros elementos ou íons presentes na substância em estudo.

A Química Analítica e, em particular a *Análise Qualitativa*, tem uma importância científica e prática enorme, porque apresenta um conjunto de métodos de investigação das substâncias e das suas transformações. São também de grande valor nas disciplinas científicas afins da Química: Mineralogia, Geologia, Fisiologia, Microbiologia e também em Medicina e Agronomia.

O trabalho experimental da *Análise Qualitativa* consiste, no nosso curso, na identificação e/ou separação de cátions e ânions.

MÉTODOS DA QUÍMICA ANALÍTICA

Para atingir suas finalidades, na Análise Qualitativa e Quantitativa recorre-se a vários métodos: químicos, físicos e físico-químicos. Daremos ênfase somente aos métodos químicos, os quais serão utilizados no curso.

MÉTODOS QUÍMICOS

Nos métodos químicos de Análise Qualitativa, o elemento ou íon pesquisado é transformado num composto que possua determinadas propriedades características que nos permitam ter a certeza de que foi esse o composto obtido. A transformação química chama-se *reação analítica* e a substância que a provoca chama-se *reagente*.

Conforme a quantidade de substância com a qual se opera para realizar as reações analíticas, distinguem-se os seguintes métodos de Análise Qualitativa: macroanálise, microanálise, semimicroanálise e ultramicroanálise.

Macroanálise: ensaiam-se quantidades relativamente grandes de substância: 0,5 a 1 g ou, no caso de solução 20 a 50 ml. As reações realizam-se em tubos de ensaio comuns (10 a 20 ml) ou em balões. Os precipitados são separados das soluções por filtração através de papel de filtro.

Microanálise: empregam-se quantidades bem menores de substância, cerca de alguns miligramas de substância sólida ou uns décimos de mililitros de solução. Usam-se reagentes de grande sensibilidade, que permitem identificar a presença de vários componentes, mesmo que existam somente vestígios de alguns. As reações realizam-se pelo método microcristaloscópico ou pelo método da gota:

método microcristaloscópico: as reações devem realizar-se sobre uma lâmina de vidro, identificando-se o íon ou o elemento pela forma dos cristais que se formam, observados ao microscópio.

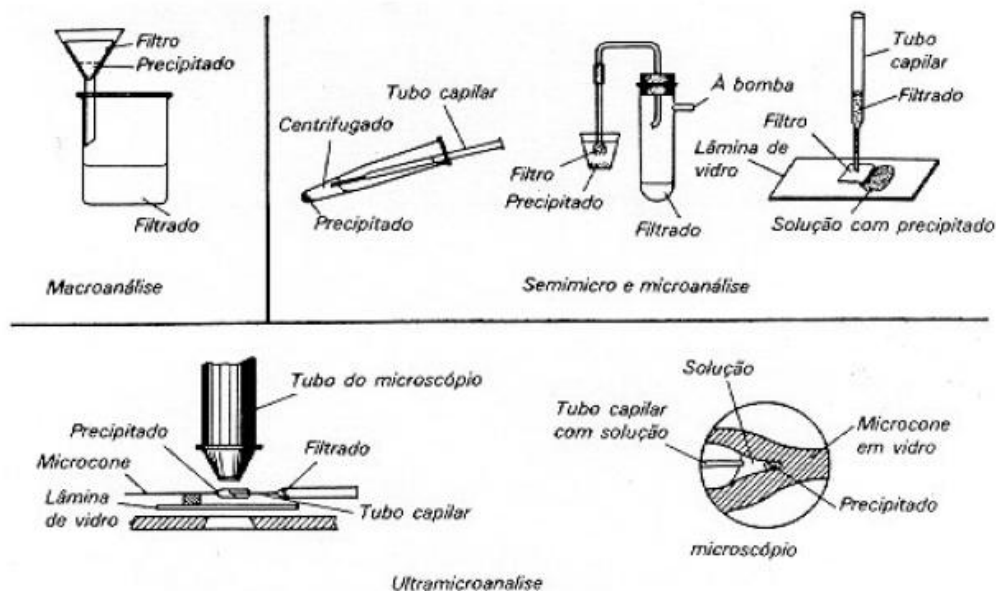
método da gota: (reações gota a gota): usam-se reações que são acompanhadas de uma viragem da coloração da solução ou da formação de precipitados corados. As reações realizam-se numa tira de papel de filtro onde se depositam sucessivamente e numa ordem bem definida, gota a gota, a solução em estudo e os reagentes. Como resultado da reação, no papel de filtro aparece uma mancha corada, cuja cor permite comprovar a presença na solução do íon a identificar.

Semimicroanálise: ocupa um lugar intermediário entre a macro e a microanálise. Utilizam-se quantidades de substâncias da ordem de 1/20 ou 1/25 das usadas na macroanálise, ou seja, cerca de 50 mg de substância sólida ou 1 ml de solução. A semimicroanálise apresenta inúmeras vantagens sobre a macroanálise e, sendo o trabalho devidamente esmerado, obtêm-se resultados tão precisos quanto os da macroanálise.

Ultramicroanálise: usam-se quantidades de substâncias inferiores a 1mg. Todas as operações analíticas efetuam-se as observando ao microscópio.

Na Figura 1 estão esquematizadas as diferentes técnicas operatórias que correspondem aos vários métodos de análise e comparam-se as de separação do precipitado.

Figura 1 Separação do precipitado por diversos métodos de análise.



TECNICAS E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NA ANÁLISE QUALITATIVA

Neste curso, as análises são efetuadas no nível que é comumente denominado de *semimicro*. Nesta escala de trabalho a quantidade de reagentes empregados não é muito grande, da ordem de gramas, nem muito pequena, da ordem de microgramas. As soluções amostradas são cerca de 0,1 mol/L e o volume com que se trabalha é sempre inferior a 1 mL, de maneira que para um valor médio de um íon soluto existirá menos de 10 mg do íon na amostra. Os testes de identificação para a maioria dos íons são efetivos se aproximadamente de 1 a 2 mg das espécies estão presentes.

Portanto, os procedimentos analíticos devem ser executados com bastante cuidado para se evitar perdas da maior parte de qualquer dos componentes durante a análise.

Como a maioria dos métodos analíticos, análise qualitativa semimicro também exige a utilização de equipamentos e técnicas especiais. Assim, o conhecimento dos procedimentos de laboratório e a maneira com que eles devem ser corretamente executados são fundamentais para a obtenção de resultados confiáveis.

EQUIPAMENTOS E APARATOS USADOS NA ANÁLISE SEMIMICRO

Os equipamentos e aparatos de laboratório utilizados na análise qualitativa semimicro são mostrados abaixo. Este material será apresentado ao aluno pelo Professor, que descreverá o uso de cada um. Os equipamentos e aparatos de laboratório são:



**Grade para
tubo de ensaio**



**Frasco
conta-gotas**



Espátula



Béquer



Conta-gotas



Cadinho



Tripé



Tela de amianto



Caçarola



Vidro de relógio



Escova



Bastão de vidro



Centrífuga



Bico de Bunsen



Tubos de ensaio



**Garra para
tubo de ensaio**



Pisseta

OPERAÇÕES COMUNS DE LABORATÓRIO USADAS NA ANÁLISE SEMIMICRO

Lavagem de tubos de ensaio

Os tubos de ensaio e materiais de vidro em geral devem ser lavados imediatamente após o uso.

Uma solução aquosa de detergente comum e uma escova apropriada para tubos serão suficientes para remover toda sujeira. Em seguida, lavar com água de torneira e depois com água destilada.

Quantidades

Na escala semimicro, os volumes dos líquidos serão medidos em termos de gotas. Uma gota corresponde a 0,5 mL. Sendo assim, 20 gotas correspondem aproximadamente 1 mL. Consideraremos que os conta-gotas dos frascos reagentes pingam uma gota-padrão. No caso de se desejar medir volume com maior rigor, deve ser utilizado pipetas capilares graduadas.

Para a medida da quantidade de sólidos dificilmente usa-se balança. Refere-se em uma quantidade de “ponta de espátula” que corresponde aproximadamente 0,15 a 0,20 g da substância sólida quando se usa uma espátula do tipo mostrado na Figura 1.1.



Figura 1.1. Espátula de aço inox.

Adição de Reagentes

A adição de reagentes é realizada utilizando os conta-gotas dos frascos de reagente para transferir a solução diretamente para o tubo de ensaio contendo a amostra. Evite a contaminação dos reagentes. Use sempre o mesmo conta-gotas para o mesmo frasco de reagente. A Figura mostra a maneira correta para adição dos reagentes.

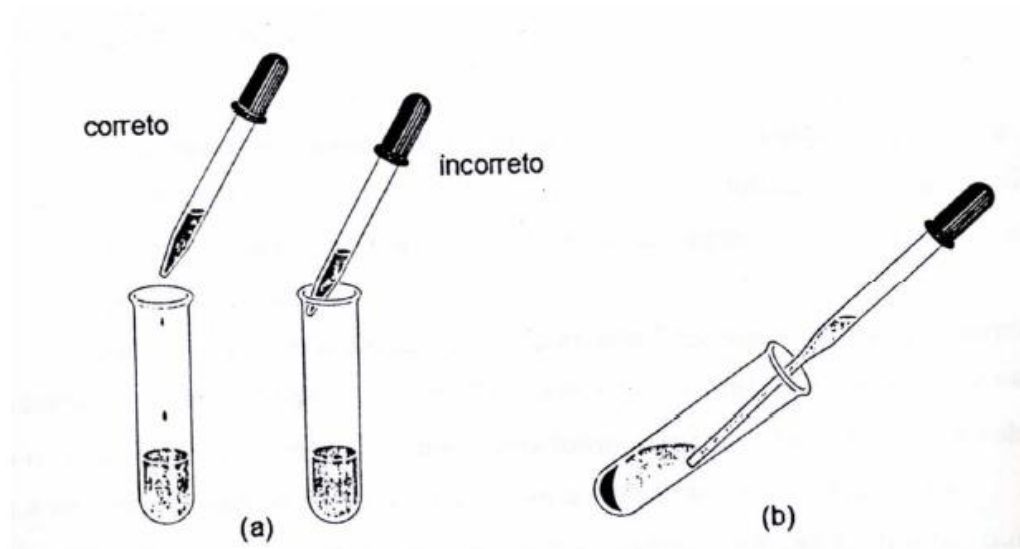


Figura 1.2. Técnicas de adição e pipetagem: (a) Adição de reagentes: técnica correta e incorreta; (b) Separação de uma solução do precipitado com uma pipeta capilar.

Mistura de Reagente

Por causa do pequeno diâmetro interno dos tubos de ensaio e dos tubos de centrífuga. A mistura de reagente é uma das operações mais críticas e difíceis da análise semimicro. Os procedimentos mais adequados são:

A) Se a solução ocupa menos da metade do tubo de ensaio, se consegue misturar bem segurando a parte superior do tubo com os dedos polegar e indicadores de uma das mãos e golpeando, com o dedo indicador da outra mão, a parte inferior do tubo. Esta técnica não funciona tão bem com os tubos de centrífuga, por causa do estreitamento da parte inferior.

B) Se a solução ocupa mais da metade da capacidade do tubo, é melhor misturar transferindo o conteúdo, alternativamente, de um tubo para o outro.

C) Pode-se misturar também uma solução eficiente, sugando uma parte dela com uma pipeta capilar (mas não fazendo a sucção até o interior do tubo) e expelindo-a no fundo do tubo. Esta operação deve ser repetida, pelo menos duas vezes.

D) Se pode também agitar a solução com um bastão de vidro, utilizando movimentos combinados para cima, para baixo e circulares.

Aquecimento de Soluções

Muitas reações ocorrem melhor com reagentes aquecidos. Soluções em caçarolas (ou cadinhos) podem ser aquecidas diretamente sobre uma chama. Esta prática não é aconselhável para soluções em tubos de ensaio ou centrífuga por causa da possibilidade de haver perda do material por projeção. É mais conveniente aquecer soluções em tubos colocando-os em banho-maria (Figura 1.3). Os tubos de centrífuga podem ser colocados diretamente no banho, apoiados na parede interna do béquer, ou colocados suspensos num banho-maria



Figura 1.3. Técnica de aquecimento e evaporação usando banho-maria.

Evaporação de Soluções

Em alguns casos é necessário reduzir um líquido a um volume menor. Isto pode ser realizado para concentrar uma espécie, remover um componente volátil, ou talvez porque a reação só ocorrerá rapidamente apenas numa solução a ebulição. Quando esta operação é necessária, os recipientes mais adequados são as caçarolas (ou cadinhos) de porcelana.

As evaporações devem ser efetuadas sem que haja salpicos, o que acarretaria perdas do material. Um super aquecimento do resíduo remanescente da evaporação deve também ser evitado, pois muitas vezes o resíduo ou o é volátil ou muda para uma forma menos solúvel durante a calcinação, o que complica muito a análise. Estas dificuldades são contornadas com as seguintes técnicas:

(a) Use um micro-queimador e ajuste-o para dar uma chama não mais elevada que 1,5 cm. Se necessário, use o controlador rosqueado do tubo queimador. A chama obtida é conhecida em procedimentos analíticos como *microchama*.

(b) Durante a evaporação em caçarolas, mantenha o conteúdo em agitação, com movimentos giratórios, conforme mostra a Figura 1.4. À medida que a secagem vai se aproximando, a parte central do fundo tende a secar primeiro. Movimentos giratórios e inclinados devem ser feitos para manter úmida. Antes de a secura ser completada, retire a caçarola da chama e deixe o calor absorvido completar a evaporação.



Figura 1.4. Técnica de aquecimento e evaporação usando um cadinho ou cápsula de porcelana.

Precipitação de um Sólido

Uma das reações mais comuns da análise qualitativa é a precipitação de substâncias de uma solução. Esta se efetua com frequência nos tubos de centrífuga.

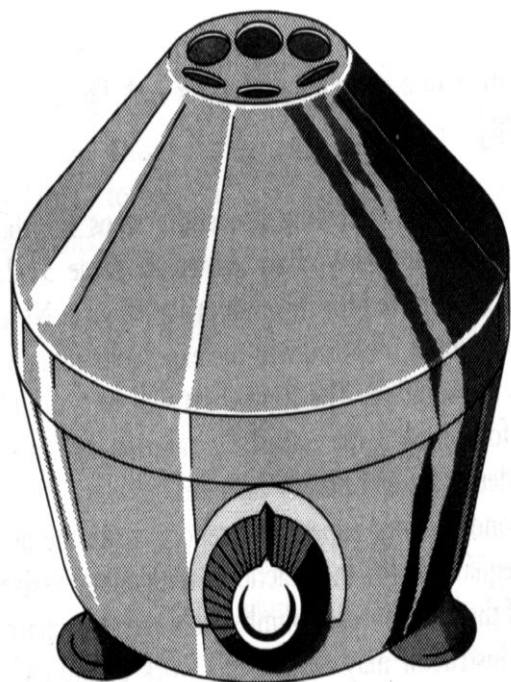
Para acompanhar uma precipitação, adicione a quantidade indicada do reativo precipitante na solução amostra, gota a gota, e misture bem com o bastão de vidro após a adição de cada gota. Isto facilita o aquecimento mais lento dos cristais do precipitado, separando-se melhor da solução por centrifugação. Aqueça a solução no banho-maria se assim indicado. Isto favorece a coagulação dos precipitados coloidais. Alguns precipitados se formam lentamente, então, deve ser dado tempo suficiente para sua completa precipitação. Terminada a precipitação, centrifugue o sólido, e antes da decantação do líquido adicione uma ou duas gotas do reativo precipitante, e observe a formação ou não de turvação. Se o líquido sobrenadante não se turvar, fica comprovado que o íon separado precipitou completamente. Em caso contrário, se adiciona a este líquido mais reativo precipitante e se repete as operações descritas. Nos procedimentos analíticos é usado quantidade suficiente de reagente para fornecer uma precipitação completa, porém é uma boa prática, comprová-las.

Centrifugação

Como esta é uma operação mais rápida que a filtração, é invariavelmente usada para separar pequenas quantidades de precipitado da solução. Os seguintes pontos devem ser observados ao se usar uma centrífuga:

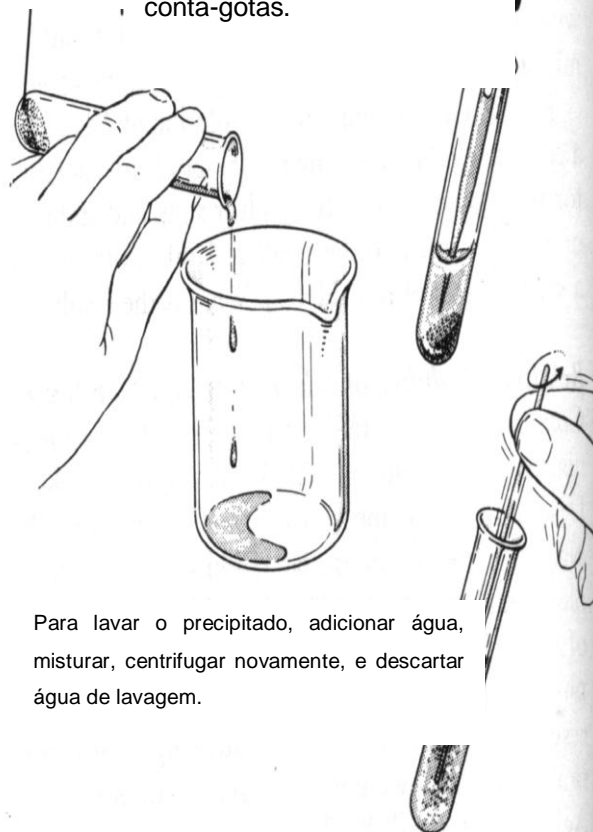
- (a) O cabeçote da centrífuga deve ficar rigorosamente equilibrado. Contrabalance o tubo que contém a amostra com outro contendo igual volume de água, colocando-o em contraposição na centrífuga (Figura 1.5). Equilibre sempre um tubo de centrífuga com outro tubo de centrífuga e um tubo de ensaio com outro tubo de ensaio. Uma centrífuga desbalanceada trepidará e “passeará” na bancada, o que pode danificá-la e pôr em perigo a segurança dos presentes.
- (b) Centrifugue por cerca de 30 segundos na velocidade máxima.

Compartilhe a centrífuga com os outros colegas, dando-lhes a chance de usá-las.



Amostra centrifugada

Remover líquido por decantação ou usando um conta-gotas.



Para lavar o precipitado, adicionar água, misturar, centrifugar novamente, e descartar água de lavagem.

Tubo típico de centrífuga



Aluminum shield

Suporte dos tubos

Pares opostos de tubos precisam ser preenchidos com quantidades iguais de líquidos para impedir excesso de vibração.

Proteção interna de borracha.

PROCEDIMENTO PARA SEPARAR E LAVAR UM PRECIPITADO.

COMPONENTES DE UMA CENTRÍFUGA

Separação do sobrenadante e precipitado

A solução límpida, obtida por centrifugação, pode ser separada através do processo mais simples que é retirá-la com um conta-gotas capilar.

O tubo de centrífuga é mantido num ângulo inclinado na mão esquerda, comprime-se o bulbo de borracha do conta-gotas capilar com a mão direita para expelir o ar e introduz-se o capilar na solução. Enquanto a pressão é liberada lentamente, o conta-gotas vai sugando gradualmente todo o líquido.

Deve-se ter muito cuidado para evitar que o conta-gotas toque o precipitado contido no fundo do tubo de centrífuga. Se a centrífuga tiver uma inclinação, o precipitado se distribuirá preferencialmente num dos lados.

Os precipitados que aderem às paredes do tubo não sedimentarão. Não há nenhum dano, desde que o precipitado permaneça sobre as paredes durante a pipetagem. Outros precipitados são leves e flutuam mesmo após a pipetagem. Se houver perigo das partículas dos precipitados penetrarem no capilar, coloque um pequeno chumaço de algodão na ponta da pipeta para filtrar a solução. A solução drenada deve ser transferida para outro recipiente.

Lavagem do precipitado

Mesmo após remoção do líquido sobrenadante, todos os precipitados se umedecerão com uma pequena quantidade de solução. Como este líquido contém íons que podem interferir em testes futuros, deve ser removido. Além disso, o precipitado pode também absorver íons da solução na sua superfície. Para remover estes íons e aumentar a pureza dos precipitados, é necessário lavá-los. O líquido de lavagem é normalmente a água, porém algumas vezes é melhor usar uma solução bem diluída do reagente utilizado na precipitação.

Para efetuar a secagem, adicione a quantidade indicada do líquido de lavagem ao precipitado e misture bem com um bastão de vidro, para dispersar o líquido. Após a centrifugação, o líquido sobrenadante é retirado e pode ser adicionado ao primeiro decanto se ele contém uma quantidade apreciável de íons ou pode ser desprezado.

Como regra geral, é mais eficiente lavar o precipitado com duas porções pequenas do líquido de lavagem do que com uma porção do mesmo volume total das duas.

Transferência de precipitados

Algumas vezes é necessário transferir um precipitado de um tubo para o outro. Isso ocorre quando os precipitados estão em 2 tubos ou mais.

Sendo assim, os precipitados devem ser combinados antes de prosseguir com o experimento. Para executar esta operação, adicione água a um precipitado, disperse-o na água sugando e esguichando a mistura, repetidas vezes, com uma pipeta. Por fim, pipete e transfira rapidamente para o outro tubo. Limpe, em seguida, a pipeta cuidadosamente.

Teste de acidez

Os papéis indicadores de pH são os mais úteis para esta finalidade. Existem vários tipos a disposição, desde o familiar papel de tornassol até os de faixa larga. Estes últimos vêm com a mistura de indicadores e, conforme o pH, apresentam uma cor ou coloração diferente.

Para usar um papel indicador, introduza a ponta do bastão de vidro na solução sob o estudo, retire-o cuidadosamente e toque o papel com a ponta do bastão. Tome cuidado para não encostar o bastão nas paredes internas do tubo que podem estar umedecidas com ácido ou base em decorrência de um processo de mistura inadequada. Grande parte dos erros cometidos pelos principiantes neste teste pode ser evitado fazendo-se uma mistura completa.

Os papéis indicadores nunca devem ser imersos na solução para evitar alguns inconvenientes, tais como, perda de solução por absorção do papel, especialmente quando o volume for pequeno, e contaminação com indicador e com fibra de papel.

100 Strips Cat. 9590

pH indicator strips non-bleeding

colorpHast® pH 0 - 14

EM-Reagents

Patented. US-Patent No. 4.03

EM Science
480 Democrat Road
Gibbstown, N.J. 08027

Associate of Merck KGaA
64271 Darmstadt
Germany

*Dip in - read while still moist.
Immerse in weakly-buffered solutions until
there is no further color change (1 - 10 min).*

0	1	2	3	4	5	6	7	7	8	9	10	11	12	13	14
Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Orange	Red	Purple	Purple
Orange	Orange	Orange	Orange	Orange	Orange	Orange	Orange	Orange	Orange	Orange	Orange	Red	Red	Red	Red
Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Green	Green	Green	Green	Dark Blue	Dark Blue	Dark Blue	Dark Blue	Dark Blue	Dark Blue
Purple	Purple	Purple	Red	Red	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow

Figura 1.6. Papel indicador de faixa larga.

ANÁLISE FRACIONADA E ANÁLISE SISTEMÁTICA

Utilizando as reações específicas, os íons correspondentes podem ser identificados pelo chamado *método fracionado*, isto é diretamente em porções retiradas da solução em estudo, sem ter em conta os outros íons nela existentes. Também não tem importância nenhuma a ordem de identificação dos íons isolados.

Quando não há reações seletivas muito seguras, nem se pode aumentar sua seletividade por meio de um processo qualquer, a identificação dos correspondentes íons pelo método fracionado é impossível. Nestes casos, convém elaborar uma sucessão de reações de identificação dos íons, isto é, estabelecer uma *marcha sistemática de análise*.

Esta consiste no seguinte: a identificação de cada íon só deve iniciar-se depois de terem sido identificados e eliminados da solução todos os outros íons que impedem sua identificação (ou seja, que reagem com o reagente usado). Sendo assim, deduz-se que, durante a análise sistemática, juntamente com as reações de identificação dos diferentes íons, deve-se recorrer também às reações de separação dos mesmos. Nas reações de separação aproveita-se, geralmente, a diferença entre as solubilidades dos compostos análogos dos íons a separar. Por vezes, também se recorre à diferença entre as volatilidades dos correspondentes compostos. Para que a separação seja completa, é necessário utilizar quantidades suficientes de reagente, criar condições ótimas para a precipitação, garantir uma calcinação com duração e temperatura suficientes, etc. Deve-se obrigatoriamente verificar-se que a separação é total por meio de um ensaio, sem o qual os resultados de análise podem ser falsos. As técnicas das verificações da separação completa dos íons serão vistas posteriormente.

CONDIÇÕES PARA A REALIZAÇÃO DAS REAÇÕES QUÍMICAS SENSIBILIDADE E ESPECIFICIDADE

Fritz Feigl foi o criador de Análise de Toque – Tüpfelreaktionen, em alemão; Spot Tests, em inglês – procedimento analítico para fins qualitativos, executado com técnica muito simples com o emprego de uma ou poucas gotas de amostra e reagentes, em geral sobre papel de filtro, em que se desenvolve uma coloração característica para a identificação da espécie a ser detectada. O resultado, para que possa indicar a sensibilidade da prova, ou seja, o valor mínimo detectável na menor concentração é expresso mediante o limite de identificação, em microgramas, acoplado ao limite de diluição. O teste é tanto mais sensível quanto menor o limite de identificação e maior o de diluição.

Ao se fazer um teste analítico será necessário seguir determinadas condições, pois do contrário o resultado poderá ser errôneo. Pode-se citar a temperatura, a acidez e a concentração dos reagentes.

Na concentração dos reagentes inclui-se a concentração dos íons de interesse. Por isso diz-se que *existe uma concentração mínima para o íon de interesse em solução*, abaixo da qual o teste será negativo. Este fenômeno está relacionado com a sensibilidade de um teste. É bom salientar-se que durante o uso de um teste de alta sensibilidade, a possibilidade de um erro é muito grande, pois as próprias impurezas dos reagentes podem mascarar o resultado. Isto, porém, pode ser contornado quando se faz um teste em branco, que significa colocar todos os reagentes menos a substância sob exame. Daqui o próprio estudante pode deduzir também a importância da natureza dos reagentes utilizados.

A sensibilidade de uma reação pode ser aumentada, dentre outros meios, por:

- uma variação na concentração dos reagentes,
- uma mudança no valor do pH do meio,
- pela adição de solventes orgânicos miscíveis com a água, ou
- através de uma extração por um solvente imiscível com a água.

Sensibilidade de uma Reação: expressa a menor quantidade do analito em uma gota da solução que pode ser detectado por um dado reagente. Termos usados para expressar a sensibilidade de uma reação:

- *Mínimo Detectável:* expressa a menor quantidade do analito (em μg) presente em uma gota (0,05 mL ou 0,02 mL) da solução em análise que pode ser detectada por um dado reagente. ($\mu\text{g} = 10^{-6}\text{g}$).
- *Concentração Mínima ou Concentração Limite:* é a concentração do analito na solução que fornece o mínimo detectável (g/mL). (1 gota = 0,05ml)
- *Diluição Limite:* expressa o volume da solução aquosa em mililitros que contém 1g do analito e que em 1 gota contém a massa mínima detectável. Em outras palavras, é o inverso da concentração mínima ou limite.

SENSIBILIDADE ↑

↓ MÍNIMO DETECTÁVEL
↓ CONCENTRAÇÃO MÍNIMA
↑ DILUIÇÃO LIMITE
↓ TEMPO NECESSÁRIO PARA A REAÇÃO OCORRER

Reações Seletivas e Reações Específicas

Reações seletivas são aquelas que sob certas condições tornam possível detectar alguns íons na presença de outros. A quelação do Ni^{2+} com dimetilglioxima (DMG) em meio amoniacal (pH=8) é uma reação seletiva amplamente empregada na análise química.

Outros íons também reagem com a DMG, porém em outras condições de reação. Havendo condições seletivas, íons Ni^{2+} podem ser detectados na presença de outros íons. Portanto, diz-se que uma reação é seletiva quando ocorre somente com um número restrito de íons em determinadas condições. A seletividade de uma reação é tanto maior quanto menor for o número de íons que dá teste positivo.

Reações ou reagentes específicos são aqueles que dão produtos com propriedades características com somente um íon. Tais reações são bastante reduzidas. Exemplo: reação qualitativa específica para iodo; uma intensa cor azul escura aparece quando moléculas de iodo reagem com amido (a especificidade é um caso especial de seletividade).

ENSAIO POR VIA SECA: IDENTIFICAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS

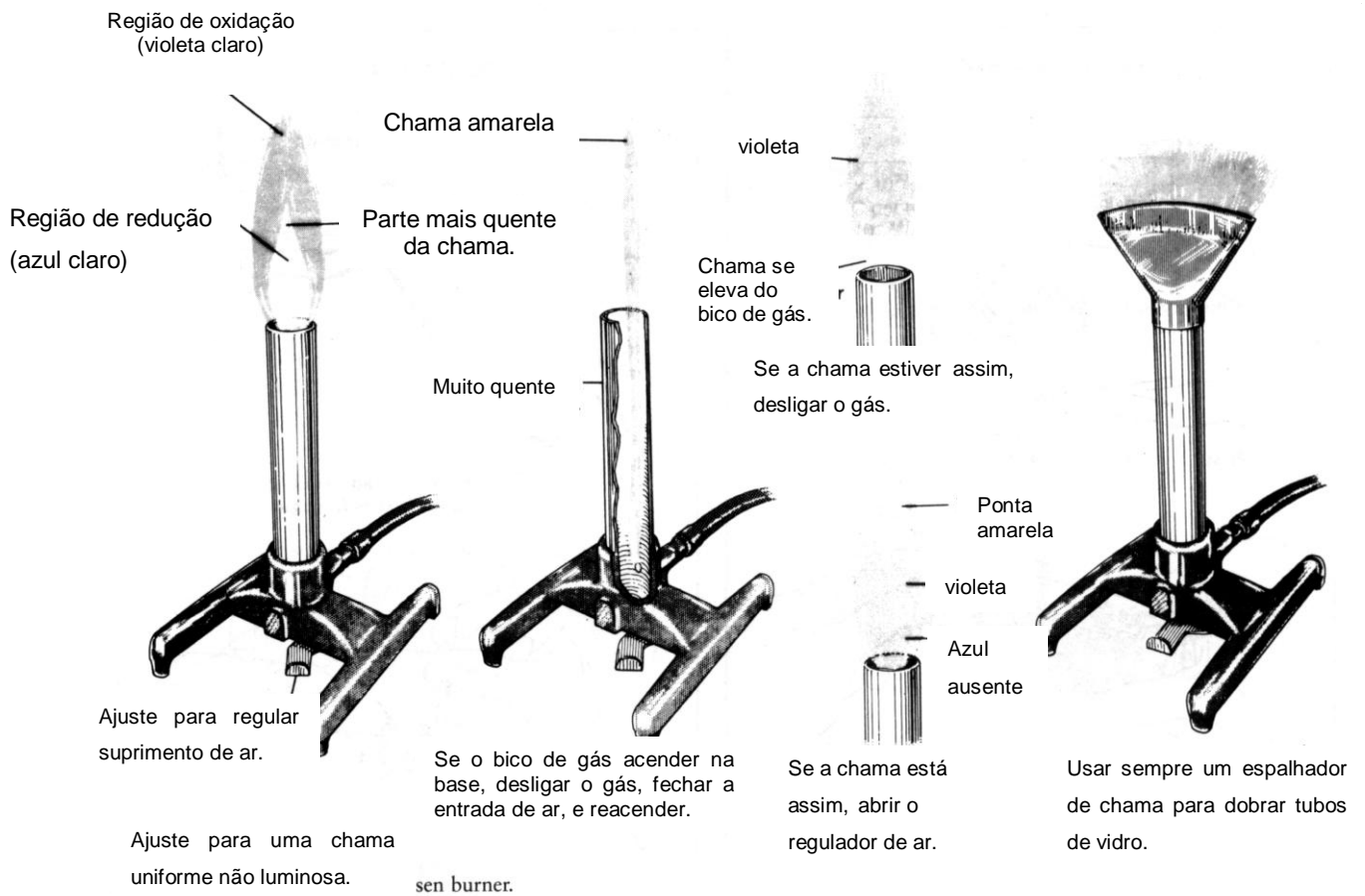
Os ensaios por via seca já tiveram muita importância em Química Analítica Qualitativa. Embora relegados hoje a plano secundário, apresentam boas possibilidades que devem ser exploradas a título de subsídio em caso de dúvida, ou de falta de outro tipo de ensaio. Um destes ensaios é o de **coloração de chama**, que se fundamentam na produção de radiações luminosas de cores características, por parte de grande número de elementos químicos, quando aquecidos.

Os elétrons correspondentes oscilam quando excitados pela chama, entre várias camadas energéticas, o que se reflete na luminosidade, e, mais especificamente, nas faixas de comprimentos de ondas luminosas emitidas.

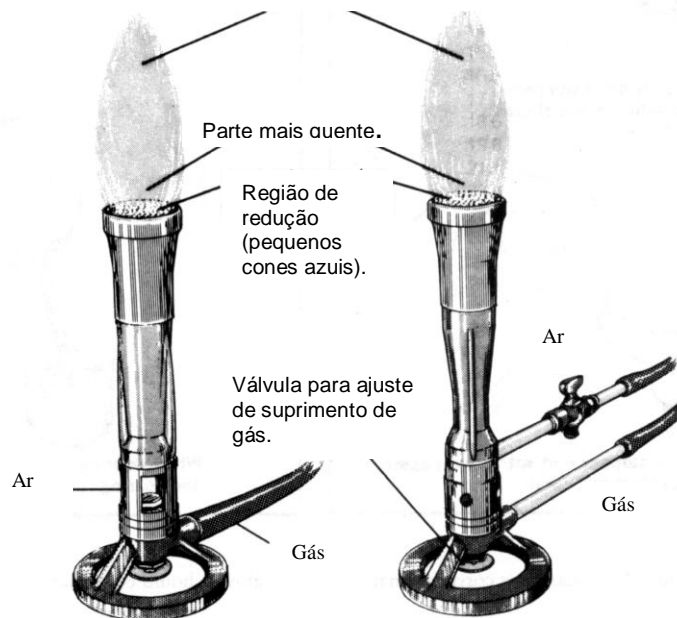
A volatilização de certos sais de cátions metálicos na chama do bico de gás, transmitem as mesmas colorações características, permitindo pelas diferentes colorações transmitidas, identificar uma série de íons metálicos. Como os cloretos são uma das formas mais voláteis dos sais, é aconselhável usar os íons sob essa forma, bastando para tal tratar o composto com ácido clorídrico antes do ensaio.

Coloração	Substância (Composto ou Elemento)
Amarelo	Sódio
Violeta	Potássio – Césio – Rubídio – Amônio
Vermelho alaranjado (fugaz)	Cálcio
Vermelho vivo (persistente)	Lítio – Estrôncio
Vermelho violeta-púrpura	Cianogênio
Verde amarelado	Bário
Verde esmeralda	Cobre (especialmente óxido de cobre)
Azul intenso com bordas arroxeadas	Cloreto de cobre
Verde intenso	Tálio
Verde com fagulhas amarelas	Manganês
Verde amarelado	Boro (com ácido sulfúrico concentrado)
Verde azulado	Fósforo (com ácido sulfúrico concentrado) Arsênio (com fumos brancos e cheiro aliáceo)
Azul celeste	Chumbo – Bismuto – Selênio
Azul claro	Antimônio (com fumos brancos sem cheiro aliáceo)

Tabela: Coloração de Chamas

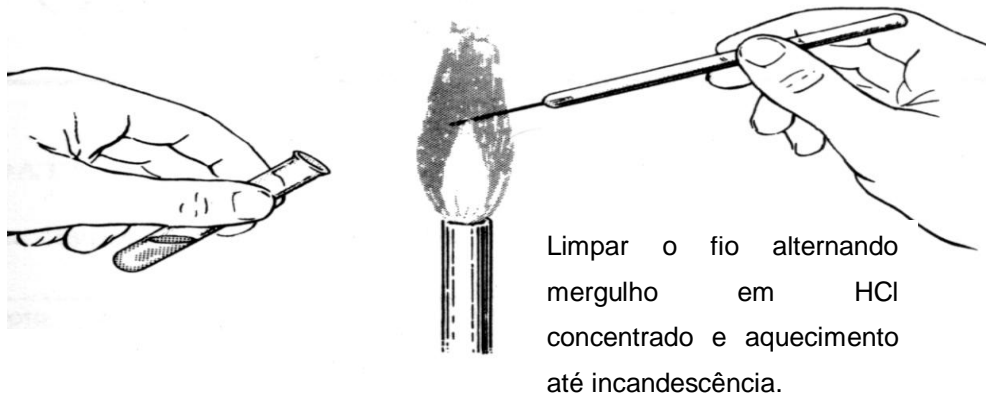


Região de oxidação (violeta claro).

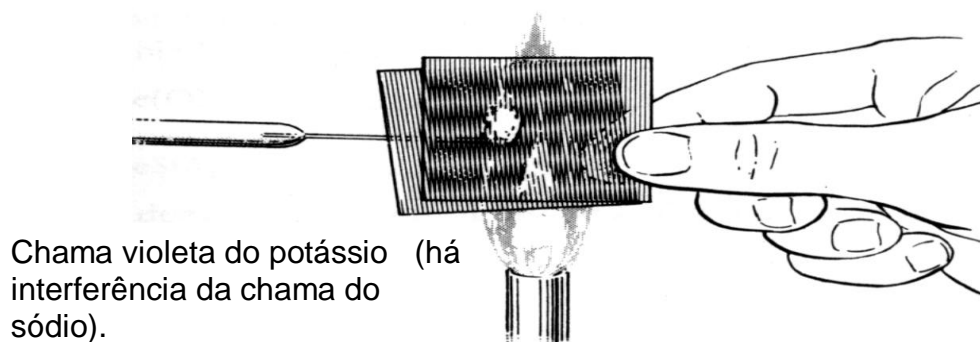
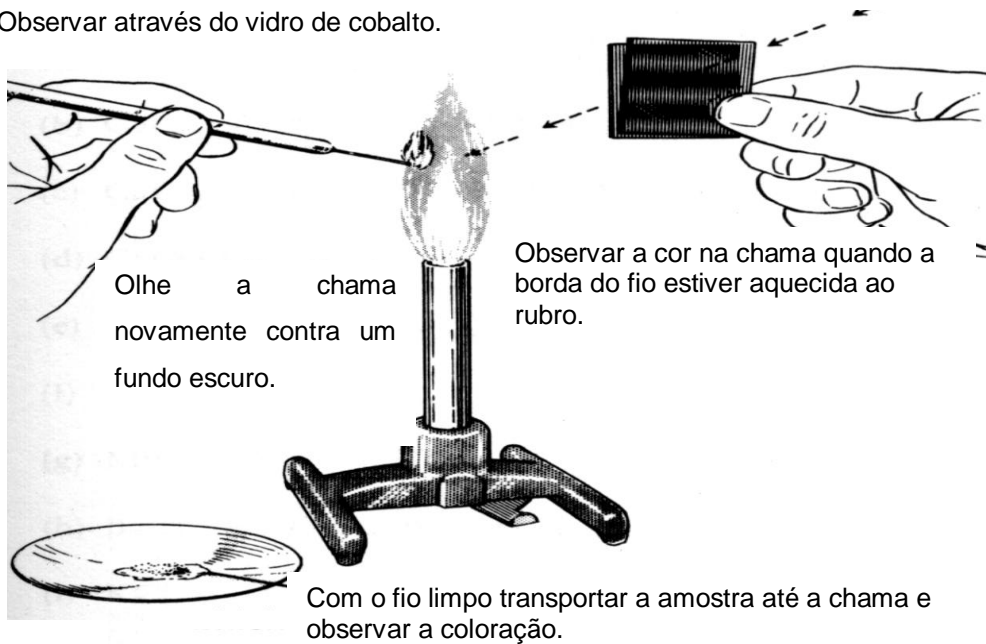


Instruções para operações com bico de gás.

Uma chama colorida indica um fio contaminado.



Observar através do vidro de cobalto.



O teste de coloração de chama para sódio e potássio. (A) Procedimento para limpeza do fio. (B) e (C) Etapas para observar a coloração da chama

ENSAIO POR VIA ÚMIDA

Quando pela reação de duas substâncias solúveis obtém-se uma terceira insolúvel, diz-se que foi obtido um **precipitado**.

A densidade dos precipitados é sempre diferente da do **meio de precipitação** (é o líquido em que se efetua a precipitação). Por exemplo, pode-se ter meio **aquoso**, quando o solvente das substâncias usadas na reação for água; meio ácido, meio alcalino, meio alcoólico, meio etéreo, e outros.

Quanto à densidade, os precipitados podem ser:

- pesados ou
- leves.

Quanto à cor os precipitados podem ser:

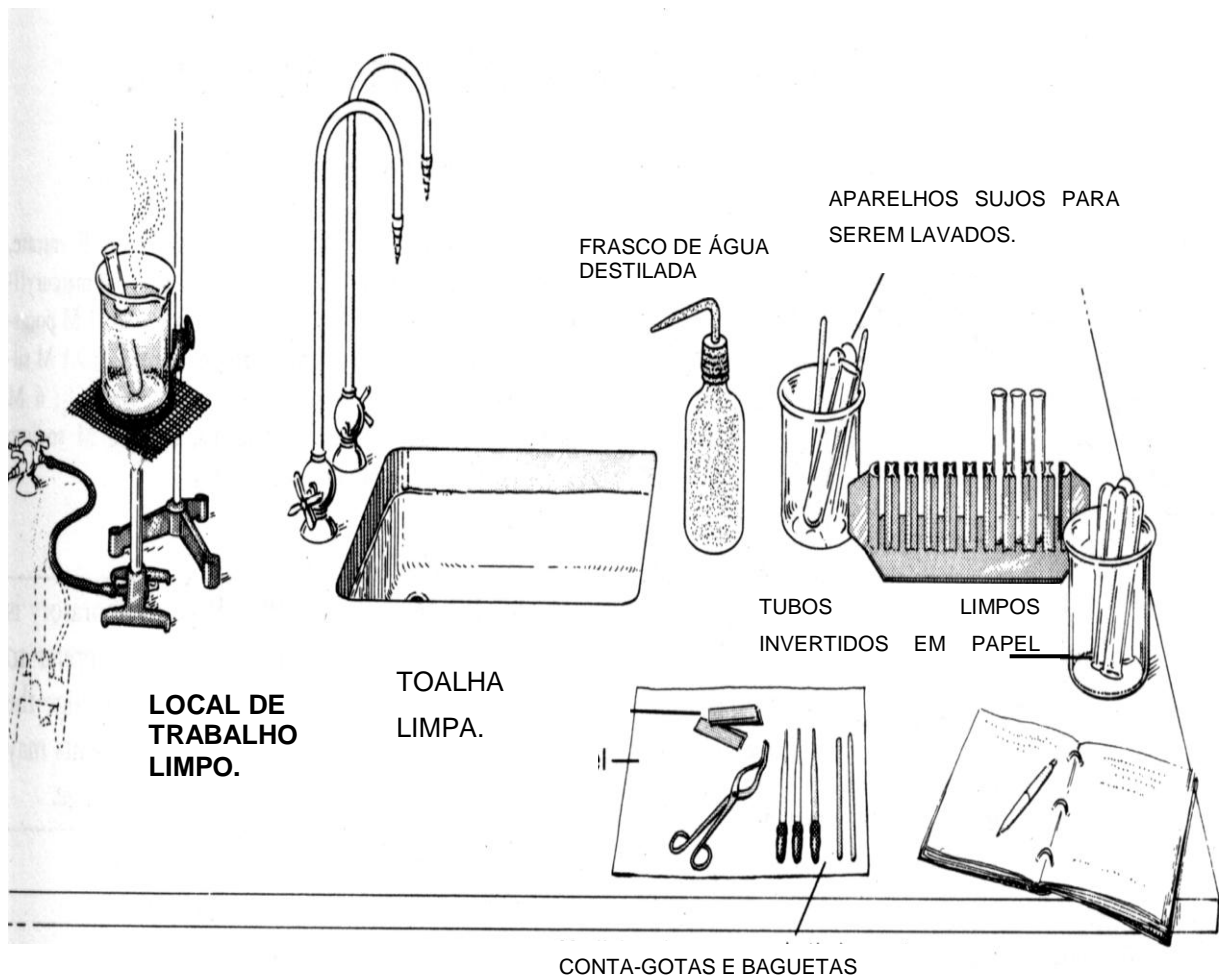
- brancos ou
- coloridos.

Quanto ao aspecto podem ser:

- cristalinos (partículas refletem a luz),
- floculosos (partículas em forma de flocos que decantam levemente),
- gelatinosos (partículas de aspecto gelatinoso),
- grumosos (partículas agrupadas em grumos, pastosas),
- amorfas (partículas de forma não definida).
-

A precipitação é, geralmente, conduzida em soluções quentes, porque a solubilidade, quase sempre, aumenta com a temperatura.

A precipitação é efetuada em solução diluída e o reagente é adicionado lentamente, com boa agitação. Da adição lenta resulta que as primeiras partículas precipitadas agem como núcleos que crescem à medida que se precipita mais material.



Manter sua bancada de trabalho no laboratório arrumada e organizada, com as “ferramentas de seu trabalho” convenientemente arranjadas.

BASES TEÓRICAS DA ANÁLISE QUALITATIVA INORGÂNICA

Fórmulas e equações químicas

a) Símbolos dos elementos

A fim de expressar a composição das substâncias e descrever as mudanças qualitativas e quantitativas que ocorrem durante uma reação química, de forma precisa, concisa e direta, usam-se os *símbolos* e as *fórmulas químicas*.

b) Valência e número de oxidação

O conceito de valência assume papel relevante no conhecimento da composição dos compostos e da estrutura de suas moléculas.

Podemos dizer que a valência de um elemento é o número que expressa quantos átomos de hidrogênio ou outros átomos equivalentes ao hidrogênio podem combinar-se com um átomo do elemento em questão.

Um estudo mais aprofundado da composição dos compostos e do mecanismo das reações químicas revela que o conceito clássico de valência, não explica certos fenômenos adequadamente.

Torna-se importante definir o conceito de número de oxidação e passar a usá-lo em substituição ao de valência. O número de oxidação é idêntico à valência, porém, com um sinal que expressa a natureza da carga da partícula em questão, quando formada a partir do átomo neutro.

c) Fórmulas estruturais

A partir do conceito de valência, podemos expressar a composição dos compostos através das fórmulas estruturais. Cada valência de um elemento pode ser considerado como um braço ou grampo através dos quais as ligações químicas são formadas.

d) Equações químicas

As relações qualitativas e quantitativas envolvidas numa reação química, podem ser expressas com maior precisão pelas equações químicas.

Soluções aquosas de substâncias inorgânicas

a) eletrólitos e não-eletrólitos

A maioria das reações químicas inorgânicas empregadas em análise qualitativa, são conduzidas em soluções aquosas. Portanto, é importante ter-se um conhecimento geral das características das soluções aquosas de substâncias inorgânicas. A maioria dos processos de dissolução é acompanhado de dissociação ou quebra de moléculas. Os fragmentos dissociados são, geralmente, eletricamente carregados, de modo que determinações elétricas podem mostrar se houve ou não dissociação.

A água pura não conduz apreciavelmente a eletricidade porque ela contém concentrações muito baixas de íons. Dissolvendo-se açúcar com água, a solução ainda não é condutora porque o açúcar não produz íons em solução, mas quando se dissolve NaCl, a solução passa a conduzir a eletricidade .

Com base nesta experiência, podemos classificar as substâncias em:

1) **Eletrólito** – denominação dada a uma substância que, quando dissolvida em água, forme uma solução capaz de conduzir corrente elétrica, logo, as soluções sofrem alterações químicas. São todas as substâncias inorgânicas, tais como: ácidos, bases e sais.

2) **Não-Eletrólito** – denominação dada a uma substância que, quando dissolvidas em água, não conduz corrente elétrica e permanecem sem modificações. São exemplificadas por materiais orgânicos, tais como : açúcar, glicose, glicerina, etanol e uréia.

A água quimicamente pura não conduz eletricidade; se, no entanto, como já foi estabelecido, nela dissolvermos ácidos, bases ou sais, a solução resultante não só conduzirá a corrente elétrica, como também ocorrerão transformações químicas. O processo completo denomina-se eletrólise.

Eletrólise – é o processo pelo qual uma substância em solução sofre decomposição pela passagem de corrente elétrica. A quantidade de substância liberada de qualquer eletrólito é proporcional à quantidade de corrente elétrica.

Os fenômenos que ocorrem durante a eletrólise podem ser estudados na célula eletrolítica. A solução eletrolítica é colocada em um recipiente, no qual são imersos dois condutores(metals) chamados eletrodos. Liga-se uma bateria aos eletrodos, estabelecendo-se assim uma diferença de potencial.

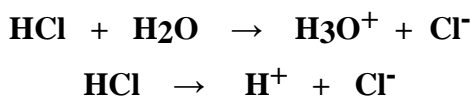
Os eletrólitos (antes de serem dissolvidos) podem ser substâncias *iónicas* ou *moleculares*.

Substâncias iônicas – sofrem dissociação . O sólido não dissolvido já é constituído de partículas carregadas, o solvente apenas separa o retículo cristalino em suas partes constituintes. A existência de íons hidratados nos cristais mostram que os dipolos da água podem ser atraídos por íons positivos ou negativos. A solução como um todo, deve ser eletricamente neutra, pois formam-se íons sódio e cloreto hidratados em igual número.

Substâncias moleculares – sofrem ionização. Por exemplo, as moléculas de HCl são neutras, e nos estados sólido, líquido e gasoso não conduzem a corrente elétrica, porque não possuem íons. Entretanto, quando o HCl é colocado em água, a solução resultante conduz a eletricidade, indicando a formação de partículas carregadas. Houve a interação das moléculas

eletricamente neutras do HCl e as moléculas da água, formando íons positivos e negativos que não existiam, isto é, ocorreu a formação de ligações de hidrogênio com a água.

A ionização de um soluto molecular (HCl) pela água pode ser considerada uma reação química e pode ser representada por:



b) Propriedades das soluções aquosas

Propriedades das Soluções Aquosas Eletrolíticas

- Conduzem a corrente elétrica em maior ou menor grau;
- Sofrem decomposição, isto é, sofrem o fenômeno da eletrólise;
- Exibem propriedades coligativas de valores mais elevados do que as soluções não eletrolíticas de mesma concentração.

Ex.: Ponto de Congelamento.

Propriedades das Soluções Aquosas de um Não-Eletrólito

- Não conduzem corrente elétrica;
- Não sofrem decomposição
- Apresentam o mesmo efeito no ponto de congelamento e de ebulição.

Ex.: 1 mol de açúcar dissolvido em 1000 g de água baixa o ponto de congelamento da água para $-1,86^\circ\text{C}$ e aumentam o ponto de ebulição de $0,51^\circ\text{C}$.

c) Grau de dissociação

Muitos dos solutos que iremos estudar são eletrólitos, ou seja, formam íons quando dissolvidos na água (ou outros solventes) e produzem soluções que conduzem eletricidade.

A determinação da condutividade elétrica das soluções de HCl 1M e de CH₃COOH 1M mostra que o ácido clorídrico está fortemente dissociado, enquanto que o ácido acético só o está 0,42%. Concluí-se, pois, que o HCl fornece uma maior concentração de carga. Com base neste tipo de observação experimental, os eletrólitos podem ser subdivididos em dois grupos mais ou menos distintos, como mostra a tabela abaixo:

FORTES	FRACOS
Ácidos Inorgânicos HNO ₃ , HClO ₄ , H ₂ SO ₄ , HCl, HI, HBr, HClO ₃ , HBrO ₃ .	1. Muitos ácidos inorgânicos, incluindo H ₂ CO ₃ , H ₃ BO ₃ , H ₃ PO ₄ , H ₂ S, H ₂ SO ₃ .
2. Hidróxidos alcalinos e alcalinos terrosos	2. Muitos ácidos orgânicos
3. Muitos Sais	3. Amônia e muitas bases orgânicas
	4. Haletos, CN ⁻ , SCN ⁻ de Hg, Zn e Cd.

Tabela 1. Classificação dos Eletrólitos

As reações em soluções aquosas que se usam, na maioria dos casos, em análise qualitativa, são reações iônicas. Por isso, é muito importante para o analista saber em que medida os vários compostos estão dissociados em íons.

O número que indica a fração da quantidade total de eletrólito dissolvido que está dissociada em íons chama-se **grau de dissociação eletrolítica** e representa-se por α .

A extensão da ionização de um soluto varia grandemente. O grau de dissociação (α) é igual a fração das moléculas que estão efetivamente dissociadas. A percentagem de dissociação das substâncias pode ser determinada pela medida de qualquer propriedade que dependa da concentração dos íons.

$$\alpha = \text{número de moléculas dissociada} / \text{número total de moléculas}$$

O valor de α pode variar de 0 a 1. é expresso em percentagem

O grau de dissociação pode ser determinado experimentalmente, utilizando vários métodos: a partir do abaixamento do ponto de congelação, a partir da condutibilidade elétrica da solução, etc.

Teoria clássica das reações ácido-base

a) Ácidos, bases e sais

b) O estado de equilíbrio

Verifica-se experimentalmente que quando substâncias capazes de reagir são postas em contato, a conversão dos reagentes nos produtos é geralmente incompleta, não importando por quanto tempo a reação se processa. No estado inicial, os reagentes estão presentes em concentração definida; à medida que a reação prossegue, as concentrações dos reagentes vão diminuindo até um ponto em que se estabilizam, tornando-se constantes. Chega-se a um estado no qual as concentrações não mais variam: o chamado estado de equilíbrio.

Como um exemplo do estabelecimento de equilíbrio, consideremos a reação:



na qual uma substância A reage com uma substância B, formando substâncias C e D, todas no estado gasoso. No início da experiência, misturamos A e B num frasco. A concentração inicial de A é definida, dependente do número de moles de A e do volume do frasco. Com o

tempo, a concentração de A diminui, a princípio rapidamente e depois mais vagarosamente pra, finalmente, estabilizar-se, tornando-se constante. A concentração de B varia do mesmo modo, não sendo porém necessário que tenha um valor inicial igual ao de A. As concentrações iniciais de C e D são iguais a zero. Com o tempo, C e D vão sendo formados e suas concentrações aumentam rapidamente a princípio e depois estabilizam-se. No tempo te, todas as concentrações se tornam essencialmente constantes.

A interpretação correta das concentrações aparentemente constantes dos reagentes e produtos após um dado tempo envolve o reconhecimento de que os produtos alcançam uma concentração onde sua velocidade de reação para reformar as substâncias reagentes, em outras palavras, a reação inversa ocorre tão rapidamente quanto a reação direta:



O resultado exato é que os produtos da reação direta (1) são formados com a mesma velocidade com que eles desaparecem na reação inversa (2); esta situação é expressa matematicamente como :

$$V_1 = V_2 \quad (3)$$

Uma vez estabelecido o estado de equilíbrio, este persiste indefinidamente, se não for perturbado. Quando uma reação química pode ocorrer em extensão apreciável tanto na direção direta quanto na direção inversa, diz-se que é uma *reação reversível*. Assim teríamos:



c) Ionização de eletrólitos fracos

Os eletrólitos fracos como ácidos e as bases fracas quando dissolvidos num solvente como a água, se dissociam, estabelecendo-se um equilíbrio reversível entre as espécies não dissociadas e os seus íons. A aplicação da Lei de Ação das Massas a estes equilíbrios, permite estabelecer a condição de equilíbrio. Com base nas respectivas constantes de ionização é possível comparar a força dos ácidos e bases fracas.

A) Ácidos monoproticos (monobásicos): O equilíbrio de ionização de um ácido monoprotico fraco é representado por



Ou



E sua condição de equilíbrio por

$$K_a = [H^+] [A^-] / [HA]$$

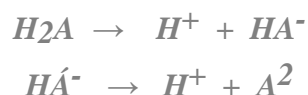
onde K_a é a constante de ionização do ácido.

Os equilíbrios iônicos mais comuns são aqueles que ocorrem com os ácidos, as bases e os sais quando em presença da água, devido ao fenômeno da ionização ou da dissociação iônica.

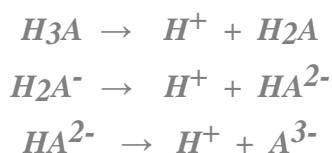
Quanto mais forte for o ácido, maior será sua dissociação, donde maior será o valor da constante de ionização K_a . Pelo valor de K_a , podemos prever a força de um ácido. Os valores de K_a sugerem uma maneira de classificar os ácidos e suas respectivas bases conjugadas.

Força do ácido	K_a	Força da base conjugada	K_b
Forte	> 1	Muito fraca	< 10⁻¹⁶
Fraca	1 para 10⁻¹⁶	Fraca	10⁻¹⁶ para 1
Muito Fraca	< 10⁻¹⁶	Forte	> 1

B) Ácidos polipróticos: Quando um ácido poliprótico se dissolve em água, os vários átomos de hidrogênio experimentam ionização em diferente extensão. A dissociação do ácido se processa em sucessivas etapas. Por exemplo, ácido diprótico H_2A se ioniza em duas etapas:



No caso do ácido triprótico, têm-se três etapas:



Se o ácido poliprótico é um eletrólito fraco, se pode aplica a lei de ação das massas e se obtém as seguintes expressões :

para o ácido H_2A , têm-se :

$$K_1 = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]} \quad K_2 = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]}$$

para o ácido H_3A , têm-se :

$$K_1 = \frac{[H^+][H_2A]}{[H_3A]} \quad K_2 = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]} \quad K_3 = \frac{[H^+][A^{3-}]}{[HA^-]}$$

Os termos K_1 , K_2 , K_3 se denominam constantes de ionização primária secundária e terciária, respectivamente . Cada etapa do processo de dissociação tem sua constante ionização , sendo $K_1 > K_2 > K_3$ e o maior destas constantes permitem conhecer a extensão com que cada ionização ocorre a uma dada concentração.

C) Bases monoequivalentes : a ionização de uma base fraca B em solução aquosa pode ser representada pela equação,



E a constante de ionização da base por,

$$K_b = [BH^+][OH^-]/[B]$$

onde K_b é a constante de ionização das base, expressa em concentração molar.

Balanço de Carga: $n_1[C_1] + n_2[C_2] + \dots = m_1[A_1] + m_2[A_2] + \dots$

Onde [C] é a concentração do cátion, n é a magnitude da carga do cátion, [A] é a concentração de um ânion, e m é a magnitude da carga do ânion.

Tabela 1. Constantes de Ionização de Alguns Ácidos e de suas Bases Conjugadas

Ácidos	K_a	Bases	K_b
HClO ₄	grande	ClO ₄ ⁻	muito pequena
H ₂ SO ₄	grande	HSO ₄ ⁻	muito pequena
HCl	grande	Cl ⁻	muito pequena
HNO ₃	grande	NO ₃ ⁻	muito pequena
H ₃ O ⁺	55,5	H ₂ O	$1,8 \cdot 10^{-16}$
H ₂ SO ₃	$1,2 \cdot 10^{-2}$	HSO ₃ ⁻	$8,3 \cdot 10^{-13}$
HSO ₄ ⁻	$1,2 \cdot 10^{-2}$	SO ₄ ²⁻	$8,3 \cdot 10^{-13}$
H ₃ PO ₄	$7,5 \cdot 10^{-3}$	H ₂ PO ₄ ⁻	$1,3 \cdot 10^{-12}$
HNO ₂	$4,5 \cdot 10^{-4}$	NO ₂ ⁻	$2,2 \cdot 10^{-11}$
HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$	HCOO ⁻	$5,6 \cdot 10^{-11}$
C ₆ H ₅ COOH	$6,3 \cdot 10^{-5}$	C ₆ H ₅ COO ⁻	$1,6 \cdot 10^{-10}$

CH ₃ COOH	1,8.10 ⁻⁵	CH ₃ COO ⁻	5,6.10 ⁻¹⁰
C ₂ H ₅ COOH	1,3.10 ⁻⁵	C ₂ H ₅ COO ⁻	7,7.10 ⁻¹⁰
H ₂ CO ₃	4,2.10 ⁻⁷	HCO ₃ ⁻	2,4.10 ⁻⁸
H ₂ S	1,0.10 ⁻⁷	HS ⁻	1,0.10 ⁻⁷
H ₂ PO ₄ ⁻	6,2.10 ⁻⁸	HPO ₄ ²⁻	1,6.10 ⁻⁷
HSO ₃ ⁻	6,2.10 ⁻⁸	SO ₃ ²⁻	1,6.10 ⁻⁷
HOCl	3,5.10 ⁻⁸	ClO ⁻	2,9.10 ⁻⁷
NH ₄ ⁺	5,6.10 ⁻¹⁰	NH ₃	1,8.10 ⁻⁵
HCN	4,0.10 ⁻¹⁰	CN ⁻	2,5.10 ⁻⁵
C ₂ H ₅ NH ₃ ⁺	2,3.10 ⁻¹¹	C ₂ H ₅ NH ₂	4,3.10 ⁻⁴
CH ₃ NH ₃ ⁺	2,0.10 ⁻¹¹	CH ₃ NH ₂	5,0.10 ⁻⁴
HCO ₃ ⁻	4,8.10 ⁻¹¹	CO ₃ ²⁻	2,1.10 ⁻⁴
HPO ₄ ²⁻	3,6.10 ⁻¹³	PO ₄ ³⁻	2,8.10 ⁻²
H ₂ O	1,8.10 ⁻¹⁶	OH ⁻	55,5
HS ⁻	1,0.10 ⁻¹⁹	S ²⁻	1,0.10 ⁵
NH ₃	muito pequena	NH ₂ ⁻	grande

Na Tabela 1 figuram alguns ácidos e bases, cada qual com o valor correspondente de K_a ou de K_b. Os ácidos estão na coluna da esquerda e as respectivas bases conjugadas na da direita.

Os propósitos desta tabela estão resumidos abaixo:

- Um grande valor de K significa que na ionização há predominância dos produtos, enquanto pequeno valor de K diz que os reagentes são favorecidos.
- Os ácidos mais fortes estão na parte de cima à esquerda. São os que têm os maiores valores de K_a . Ao se descer na coluna, os valores de K_a diminuem e também diminui a força dos ácidos.
- As bases mais fortes estão na parte de baixo à direita. Os valores de K_b aumentam ao se descer na coluna da direita, e a força das bases também aumenta.
- Quanto mais fraco for o ácido, mais forte a sua base conjugada. Isto é, quanto menor o valor de K_a , maior o valor correspondente de K_b .

b) Expoente hidrogeniônico (pH)

A Constante de Ionização da Água, K_W

A auto-ionização da água foi demonstrada há muitos anos por Friedrich Kohlrausch (1840-1910). Em cuidadosas e minuciosas experiências, Kohlrausch mostrou que a mais pura das águas apresenta uma pequena, porém definida, condutividade elétrica. A água se auto-ioniza transferindo um próton de uma molécula de água para outra e produzindo um íon hidrônio e um íon hidróxido.



Como o íon hidróxido é uma base muito mais forte do que a água, e o íon hidrônio é um ácido muito mais forte do que a água, o equilíbrio está bastante deslocado para a esquerda. Aplicando a esta dissociação a lei de ação das massas, podemos expressar a constante de equilíbrio como :

$$K = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{O}]^2 = 1,82 \cdot 10^{-16} \quad \text{a } 25^\circ \text{C}$$

Dos resultados experimentais obtidos na determinação da condutância da água, foi possível estabelecer o valor de K. Este baixo valor indica que o grau de dissociação é insignificante; a água, portanto, pode ser considerada como não dissociada e sua concentração como constante (55,5 M).

Por isso, se inclui $[\text{H}_2\text{O}]^2$ na constante K, e a expressão da constante de equilíbrio fica

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

$$K_W = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

Esta constante de equilíbrio tem o símbolo K_W e é conhecida como a **constante de ionização da água**. A importância do produto iônico da água reside no fato de que seu valor pode ser considerado como constante, não só em água pura como também em soluções aquosas diluídas. Toda solução aquosa possui, ao mesmo tempo íons hidrônio e íons hidroxila. Medições da condutividade elétrica da água pura mostram que $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$, a 25°C , e assim:

$$K_W = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

Isto significa que a concentração dos íons da água não podem variar independentemente. Se uma aumenta a outra deve diminuir, pois K_W tem que permanecer constante. Simplificando :

Em soluções Neutras $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} M$

Em soluções Ácidas $[H^+] > [OH^-]$ ou $[H^+] > 10^{-7} M$ e $[OH^-] < 10^{-7} M$

Em soluções Básicas $[H^+] < [OH^-]$ ou $[H^+] < 10^{-7} M$ e $[OH^-] > 10^{-7} M$

A constante K_W é a mesma em todas as três soluções.

A Relação Entre as Constantes de Ionização de um Ácido e a de Sua Base Conjugada

A Tabela nos mostra que numa seqüência de ácidos, a força das respectivas bases conjugadas aumente quando a força dos ácidos diminui. Podemos exprimir matematicamente esta dependência por meio da constante de ionização da água K_W .

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

Onde K_a é a constante de ionização de um ácido fraco e K_b a constante de ionização da sua base conjugada. Quando o valor de K_a diminui, o valor de K_b deve aumentar, pois o produto das duas é constante (numa certa temperatura).

Podemos obter esse resultado generalizando com a equação da ionização de um ácido fraco, HA, por exemplo, e a equação da hidrólise da sua base conjugada, o íon A^- :



O resultado é a equação da auto-ionização da água. Como vimos na Seção 4.5.1, a constante de equilíbrio de uma reação que é dada pela soma de duas outras é igual ao produto das constantes de equilíbrio das duas parcelas. Então,

$$K_a \cdot K_b = ([H_3O^+][A^-]/[HA]) \cdot ([HA][OH^-]/[A^-]) = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_W$$

A Escala de pH

Outra forma de exprimir a concentração do íon hidrogênio (ou hidrônio) evita o uso de números muito pequenos ou de notação exponencial. É a forma da escala de pH, introduzida por Sorensen (1909) e muito usada para exprimir a acidez. O **pH** de uma solução é definido como sendo o negativo do logaritmo decimal (log) da concentração do íon hidrogênio:

$$pH = -\log [H^+] = \log 1/[H^+] \quad \text{ou} \quad [H^+] = 10^{-pH}$$

De maneira semelhante, o pOH de uma solução se define como o negativo do logaritmo decimal da concentração de íon hidróxido:

$$pOH = -\log [OH^-] = \log 1/[OH^-] \quad \text{ou} \quad [OH^-] = 10^{-pOH}$$

Se tomarmos o negativo dos logaritmos decimais dos dois membros da expressão $K_W = [H^+] \cdot [OH^-]$, chegamos a outra equação útil:

$$K_W = [H^+] \cdot [OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

$$-\log (K_W = [H^+] \cdot [OH^-]) = -\log (1,0 \cdot 10^{-14})$$

$$pH + pOH = 14,00$$

A soma do pH com o pOH de uma solução é sempre igual a 14,00 com a solução a 25°C.

Determinação do pH

O pH de uma solução pode ser determinado, aproximadamente, mediante o uso de um indicador, uma substância cuja cor se altera dentro de uma faixa conhecida de pH. Muitos indicadores, como a fenolftaleína, são grandes moléculas, algumas derivadas de vegetais. Estes corantes, ou indicadores, podem ter formas de ácido e base conjugados, e têm uma cor que depende da forma predominante. O papel de tornassol, por exemplo, tem um corante vegetal que fica vermelho em soluções mais ácidas do que pH 5, mas é azul quando o pH é maior do que 8,2, numa solução básica.

Embora seja possível determinar o pH de maneira apropriada por um indicador químico, um medidor de pH é preferível para a determinação exata do pH.

Cálculo do pH

Exemplo 1: Numa solução aquosa de NaOH 0,001 M, quais as concentrações dos íons OH^- e H^+ ?

Exemplo 2: Borbulha-se HCl gasoso (0,002 mol) em $5,0 \cdot 10^2$ mL de água a fim de se ter uma solução aquosa de HCl. Quais as concentrações dos íons OH^- e H^+ nesta solução?

Exemplo 3: A constante K_a para o ácido cianídrico, HCN, é $6,2 \cdot 10^{-10}$. Qual o valor de K_b da base conjugada deste ácido, CN^- ?

Exemplo 4: Uma solução aquosa contém 0,700 g de NaOH e tem o volume de 485 mL. Qual o seu pH ?

Exemplo 5: Uma solução preparada pela dissolução de 0,10 mol de ácido propanóico em água suficiente para completar 1,0 L de solução tem o pH 2,94. Determine a constante K_a do ácido propanóico (C_2H_5COOH).

Exemplo 6: Qual o pH de uma solução de piridina (C_5H_5N) 0,01 M em água ?

$$\text{Dado: } K_b = 1,5 \cdot 10^{-9}$$

(a) *um ácido fraco e a sua base conjugada (por exemplo, ácido acético e o íon acetato);*

(b) *uma base fraca e o seu ácido conjugado (por exemplo, amônia e íon amônio).*

A Equação de Henderson-Hasselbach

A equação central para tampões é a **equação Henderson-Hasselbach**, apenas uma forma rearranjada da expressão de equilíbrio de K_a

$$K_a = [H^+] [A^-] / [HA]$$

$$-\log [H^+] = -\log K_a + \log [base conjugada] / [ácido]$$

$$pH = pK_a + \log [base conjugada] / [ácido]$$

Esta equação mostra que o pH de uma solução de um ácido fraco e sua base conjugada é controlado, em primeiro lugar, pela força do ácido (conforme o valor de pK_a). O controle “fino” do pH é então dado pelas quantidades relativas da base conjugada e do ácido.

Quando as concentrações da base conjugada e do ácido forem iguais na solução, a razão [base conjugada]/[ácido] é igual a 1. O log de 1 é 0 e então $pH = pK_a$. Se na solução houver mais base conjugada do que ácido, o pH será maior do que pK_a .

Exemplo 1 : Dissolvem-se 2,00 g de ácido benzóico ($C_6H_5CO_2H$) e 2,00 g de benzoato de sódio ($Na C_6H_5CO_2$) em água suficiente para ter 1,00 L de solução. Calcule o pH da solução com a equação de Henderson-Hasselbalch. Dado: $K_a = 6,3 \cdot 10^{-5}$

Exemplo 2 : Calcule o pH de uma solução-tampão constituída por NH_3 0,10 M e NH_4Cl 0,050 M.

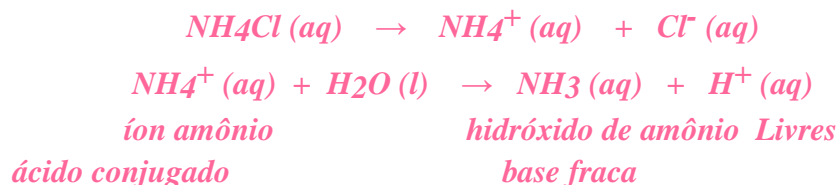
c) Hidrólise

Muitos compostos naturais, e também produtos de consumo, são sais. Um sal é um composto iônico que pode ser formado pela reação entre um ácido e uma base; os íons positivos do sal provêm da base e os negativos do ácido. O sal de cozinha comum é um exemplo; outros exemplos são o benzoato de potássio ($KC_6H_5CO_2$) e o citrato de potássio ($K_3C_6H_5O_7$) dos refrigerantes, o bicarbonato de sódio, de antiácidos estomacais, e diversos fosfatos dos fertilizantes.

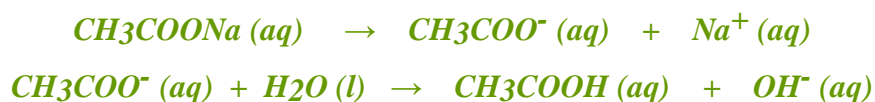
Vamos analisar a produção de soluções aquosas ácidas ou alcalinas de muitos sais através do fenômeno de hidrólise. Há reação de **hidrólise** quando um sal se dissolve em água e provoca alteração da concentração dos íons H^+ e OH^- da água, ou seja, resultando como produto desta interação um ácido ou uma base fraca.

Classificação Hidrolítica dos Sais

A) Sais derivados de Ácido Forte e Base Fraca – apresentam soluções ácidas, porque ficam íons H^+ livres na solução. Por exemplo, o íon amônio, ácido conjugado da amônia, uma base fraca, sofre hidrólise e constitui uma solução ácida, onde há formação da base fraca:



B) Sais derivados de Ácido Fraco e Base Forte – apresentam soluções alcalinas, porque ficam íons OH^- livres na solução. Por exemplo, o íon acetato, base conjugada do ácido acético, fraco, sofre hidrólise e constitui uma solução alcalina, onde há formação de um ácido fraco.



entre si. Por isso, prepara-se comumente um tampão pela mistura de quantidades aproximadamente iguais de um par ácido-base conjugados:

- (a) *um ácido fraco e a sua base conjugada (por exemplo, ácido acético e o íon acetato);*
- (b) *uma base fraca e o seu ácido conjugado (por exemplo, amônia e íon amônio).*

A Equação de Henderson-Hasselbach

A equação central para tampões é a **equação Henderson-Hasselbach**, apenas uma forma rearranjada da expressão de equilíbrio de K_a

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$
$$-\log [H^+] = -\log K_a + \log \frac{[base\ conjugada]}{[ácido]}$$
$$pH = pK_a + \log \frac{[base\ conjugada]}{[ácido]}$$

Esta equação mostra que o pH de uma solução de um ácido fraco e sua base conjugada é controlado, em primeiro lugar, pela força do ácido (conforme o valor de pK_a). O controle “fino” do pH é então dado pelas quantidades relativas da base conjugada e do ácido.

Quando as concentrações da base conjugada e do ácido forem iguais na solução, a razão $[base\ conjugada]/[ácido]$ é igual a 1. O log de 1 é 0 e então $pH = pK_a$. Se na solução houver mais base conjugada do que ácido, o pH será maior do que pK_a .

Exemplo 1 : Dissolvem-se 2,00 g de ácido benzóico ($C_6H_5CO_2H$) e 2,00 g de benzoato de sódio ($Na\ C_6H_5CO_2$) em água suficiente para ter 1,00 L de solução. Calcule o pH da solução com a equação de Henderson-Hasselbalch. Dado: $K_a = 6,3 \cdot 10^{-5}$

Exemplo 2 : Calcule o pH de uma solução-tampão constituída por NH_3 0,10 M e NH_4Cl 0,050

Reações de precipitação

a) Precipitação

Um grande número de reações utilizadas em análise qualitativa inorgânica envolve a formação de precipitados. Um precipitado é uma substância que se separa de uma solução, formando uma base sólida. O precipitado pode ser cristalino ou coloidal e pode ser removido da solução por filtração. Forma-se um precipitado, quando a solução se torna supersaturada com uma substância em particular.

A previsão de se um precipitado se formará numa solução é feita baseada no produto iônico (PI), cuja expressão tem a mesma forma da expressão do produto de solubilidade. Enquanto na expressão do produto de solubilidade se usam concentrações de equilíbrio, na expressão do produto iônico as molaridades iônicas não são necessariamente concentrações de equilíbrio. Para uma dada solução, a comparação do valor do produto iônico com o valor da constante do produto de solubilidade pode indicar se uma precipitação deve ou não ocorrer.

1. Se $PI = K_{ps}$, o sistema está em equilíbrio, a solução está saturada e não haverá solubilização do precipitado excedente.
2. Se $PI < K_{ps}$, o sistema não está em equilíbrio, haverá a dissolução do precipitado (não ocorre precipitação)
3. Se $PI > K_{ps}$, o sistema não está em equilíbrio; a solução está supersaturada e haverá precipitação

Como exemplo de formação de um precipitado, consideremos o caso do AgCl, cujo produto de solubilidade é:

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = 1,5 \cdot 10^{-10}$$

Suponhamos que a uma solução 10^{-3} M em íons prata, é adicionado suficiente KCl para produzir momentaneamente uma solução 0,01 M em cloreto. O produto iônico será, neste caso, $10^{-3} \cdot 0,01 = 10^{-5}$. Como 10^{-5} é maior que $1,5 \cdot 10^{-10}$, teremos a precipitação do AgCl até que o produto iônico se reduza ao valor do produto de solubilidade, isto é, $[Ag^+][Cl^-] = 1,5 \cdot 10^{-10}$, neste ponto, atinge-se o equilíbrio.

b) Precipitação Fracionada

Consideremos a análise de uma solução constituída por vários íons diferentes. Um método possível de análise consiste em isolar cada íon num precipitado diferente.

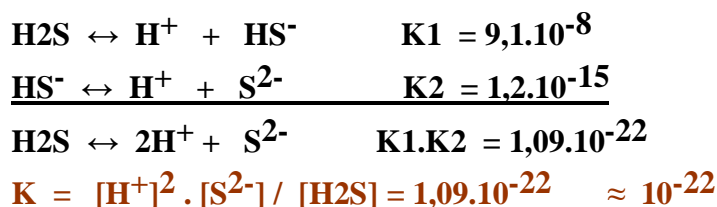
Na análise qualitativa esta separação se baseia na adição de um leve excesso do agente de precipitação, precipitando os íons como um grupo, separando e redissolvendo este grupo de precipitados e, finalmente, precipitando cada íon como um precipitado indissolúvel com um diferente agente de precipitação. Outro método possível de análise de análise consiste em adicionar vagarosamente o agente de precipitação, formando e separando cada precipitado individual, um método conhecido como precipitação fracionada. Ainda que este método não seja usado na análise qualitativa de íons individuais, é empregado para separar grupos de íons. De fato este método é a base da separação dos cátions em grupos, e os íons de cada grupo são então separados e analisados individualmente.

Para explicar o mecanismo da precipitação fracionada, consideremos o caso de dois cátions presentes na mesma solução. Para separá-los, é feita a adição gradual de um ânion que forma um sal pouco solúvel com cada um. Como a concentração do ânion aumenta pela sua adição, o valor do produto iônico, para um dos sais excede, eventualmente o valor do seu produto de solubilidade, K_{ps} , e o sal começa a precipitar e continua precipitando até que 99,9 % da quantidade original do cátion esteja na forma do precipitado. Se neste ponto o outro cátion na solução não começou a precipitar, então os dois cátions foram separados por precipitação. O seguinte exemplo mostra como isto pode ser demonstrado através do cálculo:

Precipitação de Sulfetos

Muitos cátions são precipitados como sulfetos em análise qualitativa. O reagente freqüentemente empregado é o gás sulfídrico. Quando o gás sulfídrico é borbulhado numa

solução, precipitam-se os sulfetos metálicos. A precipitação ocorre quando o produto das concentrações dos íons metálicos e íons sulfetos (elevado a seis expoentes) excede o valor de seu produto de solubilidade. Enquanto a concentração dos íons metálicos, em geral, se situam na faixa de 0,1 a 0,001 M, a concentração dos íons sulfeto pode variar de modo considerável e ser facilmente selecionada pelo ajuste do pH da solução ao valor apropriado. Esta variação da concentração do íon sulfeto com o pH é devido ao fato de o gás sulfídrico ser um ácido fraco com dois estágios de dissociação:



À temperatura ambiente (25° C) e pressão atmosférica normal, uma solução aquosa saturada de H₂S é aproximadamente 0,1 M. Sendo o H₂S um ácido muito fraco, podemos considerar sua dissociação desprezível e fazer [H₂S] = 0,1 M. Substituindo em (6), tem-se:

$$[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}] / 0,1 = 10^{-22} \rightarrow [\text{S}^{2-}] = 10^{-23} / [\text{H}^+]^2$$

Esta equação mostra a correlação entre a concentração hidrogeniônica e concentração do íon sulfeto. Em soluções fortemente ácidas, a concentração de S²⁻ é 10⁻²³ M. Neste caso, apenas os íons sulfetos mais insolúveis podem ser precipitados. Numa solução neutra, as concentrações de íons sulfeto aumentam para 10⁻⁹ M, possibilitando a precipitação de sulfetos metálicos com K_{ps} mais elevados. A equação (7) ao ser logaritmada pode ser simplificada ainda mais, se introduzirmos a quantidade pS, expoente do íon sulfeto, cuja definição é análoga à do pH, isto é, pS = - log [S²⁻]. Esta transformação leva à seguinte expressão:

$$\text{pS} = 23 - \text{pH}$$

Esta equação somente é válida para uma faixa de pH de 0 a 8. Para pH > 8, ela não pode ser utilizada pois, neste caso, a dissociação do H₂S não pode ser ignorada. Entretanto, matematicamente, pode-se calcular pS mesmo para pH acima de 8.

Precipitação de Hidróxidos

O princípio do produto de solubilidade também pode ser aplicado à precipitação de hidróxidos metálicos, que tem aplicação na análise inorgânica qualitativa. Os precipitados só se formarão se as concentrações dos íons metálicos e hidroxila forem momentaneamente superiores aquelas permitidas pelo produto de solubilidade. Como a concentração dos íons metálicos nas amostras não apresenta grande variação ([M] varia de 0,001 a 0,1 M), recai sobre a [OH⁻] o papel decisivo pela formação de tais precipitados. Visto que, nas soluções aquosas o produto da [H⁺] e [OH⁻] é rigorosamente constante e igual a 10⁻¹⁴, a formação de um precipitado de hidróxido metálico depende principalmente do pH da solução. Empregando-se o princípio do produto de solubilidade, é possível calcular o pH mínimo necessário à precipitação de um hidróxido metálico.

Precipitação de Carbonatos

Precipitação dos sais pouco solúveis de ácidos fracos

O valor do pH da solução tem igualmente uma grande importância para a precipitação de diferentes sais pouco solúveis de ácidos fracos: **carbonatos**, sulfuretos, sulfitos, fosfatos, arseniados, cromatos, oxalatos, tartaratos, etc. Com efeito, os íons precipitantes são os ânions correspondentes dos ácidos fracos CO_3^{--} , S^{--} , SO_3^{--} , PO_4^{---} , etc. Em virtude destes ácidos serem fracos (isto é, terem pouca tendência a decompor-se em íons), os seus ânions, encontrando na solução os íons H^+ , são fixados por eles com formação de ânions HCO_3^- , HS^- , HSO_3^- , H_2PO_4^- , etc., e de moléculas não dissociadas **H_2CO_3** , H_2S , H_2SO_3 , H_3PO_4 , etc. Por conseguinte, *as concentrações na solução dos ânions CO_3^{--} , S^{--} , SO_3^{--} , PO_4^{---} , etc., dependem no mais alto grau da concentração dos ânions H^+ e diminuem quando esta aumenta, isto é, com a diminuição do pH. Assim, deve igualmente depender do pH que o sal considerado precipite ou não e que a sua precipitação seja mais ou menos completa.*

Como no caso dos hidróxidos, o pH necessário para se obter a precipitação praticamente total de um sal pouco solúvel de um ácido fraco é função do produto de solubilidade e, portanto, tanto mais elevada é a concentração dos íons H^+ para a qual o sal é totalmente precipitado (isto é, tanto mais fraco é o pH da solução). É deste modo que uma precipitação suficientemente completa de sulfureto de cádmio CdS ($P_s = 3,6 \cdot 10^{-29}$) pelo sulfureto de hidrogênio é obtida em meio fortemente ácido ($\text{pH} \geq 0,5$), enquanto que a precipitação do sulfureto de magnésio MnS ($P_s = 1,4 \cdot 10^{-15}$) não se produz senão em meio básico ou neutro ($\text{pH} \geq 7$).

O valor das constantes de dissociação dos ácidos fracos correspondentes tem também uma grande importância. Quando menores são estas constantes tanto mais a concentração do íon precipitante é diminuída em virtude da sua fixação pelos íons H^+ e tanto mais elevado deve ser o pH necessário para obter a precipitação praticamente completa. Por exemplo, como o ácido carbônico ($K_1 = 4,3 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 5,6 \cdot 10^{-11}$) é notavelmente mais fraco que o ácido oxálico ($K_1 = 5,9 \cdot 10^{-2}$ e $K_2 = 6,4 \cdot 10^{-5}$), a precipitação do íon Ca^{++} sob a forma CaC_2O_4 , ainda que os produtos de solubilidade destes sais sejam da mesma ordem (**$P_{s\text{CaCO}_3} = 4,8 \cdot 10^{-9}$** , $P_{s\text{CaC}_2\text{O}_4} = 2,6 \cdot 10^{-9}$).

A experiência e o cálculo confirmam-no inteiramente: enquanto é preciso um meio alcalino ($\text{pH} > 9$) para que **CaCO_3** precipite inteiramente no caso de CaC_2O_4 , obtém-se a precipitação total desde que $\text{pH} \approx 4$.

Se passa à questão do cálculo do pH necessário para obter a precipitação completa de um sal pouco solúvel, é preciso notar que este cálculo é possível e representa em geral um problema relativamente simples. Examiná-lo-emos ao estudarmos as condições de precipitação dos diferentes sulfuretos pelo H_2S . Para a precipitação dos sais pouco solúveis de ácidos fracos, os reagentes precipitantes são na maioria dos casos sais solúveis destes ácidos, que têm uma

reação básica em virtude da hidrólise. Assim, na precipitação, o valor do pH é em grande medida determinado pela presença de um excesso de precipitante na solução.

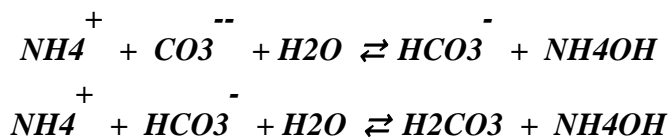
Neste caso convém por o problema de outro modo: encontrando o valor do pH determinado pelo excesso de precipitante, obter pelo cálculo a que ponto a precipitação de determinado íon será completa para este pH.

Estudemos a título de exemplo a precipitação dos cátions do 2º grupo pelo seu reagente geral, o carbonato de amônia $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Como sal de ácido fraco (H_2CO_3) e de base fraca (NH_4OH), o carbonato de amônia é fortemente hidrolisado em solução aquosa. Sabe-se que a hidrólise dos sais diácidos e poliácidos se faz por etapas sucessivas. Assim, no caso considerado:

Primeiro estado de hidrólise: $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{NH}_4\text{OH}$

Segundo estado de hidrólise: $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{OH}$

Sob a forma iônica estas equações ocorrem da seguinte forma:



Sabe-se também que a hidrólise é tanto mais forte quanto menos dissociados estão os produtos da hidrólise. Como o íon HCO_3^- que se forma no primeiro estado da hidrólise se dissocia muito menos ($\text{KHCO}_3 = K_2 = 5,6 \cdot 10^{-11}$) que H_2CO_3 ($K_1 = 4,3 \cdot 10^{-7}$) obtido no segundo estado, a hidrólise de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ dá-se mais depressa no primeiro estado do que no segundo. Certos cálculos mostram que cerca de 90% de todos os íons CO_3^{--} se transformam em íons HCO_3^- . Pelo contrário, a hidrólise no segundo estado é muito fraca, de modo que podemos desprezá-la sem erro apreciável. Se, na precipitação dos cátions do 2º grupo, o excesso de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ é de 0,1 M, pode-se, em virtude do que foi dito, admitir em primeira aproximação que os íons CO_3^{--} (0,1 íon – g/l) estão praticamente transformados em íons HCO_3^- , cuja concentração é, portanto, próxima do valor $[\text{HCO}_3^-] \gg 0,1$ íon – g/l. Por outro lado, a hidrólise quase completa de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ quando da primeira dissociação significa que a sua solução representa de fato uma mistura de quantidades quase completa de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ quando da primeira dissociação significa que a sua solução representa de fato uma mistura de quantidades quase equivalentes de amônia livre e de sal de amônia (NH_4HCO_3) e é assim uma *mistura tampão amoniacal* de pH $\gg 9,2$. A este valor do pH corresponde $[\text{H}^+] \gg 6 \cdot 10^{-10}$ íon – g/l. Se substituirmos os valores encontrados para $[\text{HCO}_3^-]$ e $[\text{H}^+]$ na equação da constante de dissociação K_2 do ácido carbônico, obtemos:

$$K_2 = ([\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{--}]) / [\text{H}_2\text{CO}_3] = (6 \cdot 10^{-10} [\text{CO}_3^{--}]) / 10^{-1} = 5,6 \cdot 10^{-11}$$

Vem:

$$[CO_3^{--}] = (5,6 \cdot 10^{-11} \cdot 10^{-1}) / 6 \cdot 10^{-10} \gg 10^{-2}$$

Um cálculo mais preciso, tendo em conta que a hidrólise é incompleta, conduz a valores próximos: $[CO_3^{--}] = 1,4 \cdot 10^{-2}$ íon - g/l e pH = 9,13. Conhecendo a concentração dos íons CO_3^{--} é fácil encontrar, a partir dos produtos de solubilidade dos carbonatos, as concentrações dos íons metálicos na solução no fim da precipitação. Por exemplo:

$$[Ba^{++}] = \frac{PsBaCO_3}{[CO_3^{--}]} = \frac{8 \cdot 10^{-9}}{1,4 \cdot 10^{-2}} = 5,7 \cdot 10^{-7} \text{ íon - g/l}$$

A precipitação do íon Ba^{++} é, portanto, total. Como os produtos de solubilidade de $CaCO_3$ ($4,8 \cdot 10^{-9}$) e de $SrCO_3$ ($1,6 \cdot 10^{-9}$) são menores que o de $BaCO_3$, os íons Ca^{++} e Sr^{++} são precipitados ainda mais completamente para o pH dado.

c) Solubilidade dos precipitados

Solubilidade é a propriedade de uma substância se dissolver em outra. A solubilidade é medida pela quantidade de soluto que se dissolve em uma determinada quantidade de solvente produzindo uma solução saturada, isto é, que não permite a dissolução de mais soluto.

A Solubilidade(S) de um precipitado é, por definição, igual à concentração molar da solução saturada. Obtêm-se um precipitado quando a solução se torna supersaturada com uma substância em particular.

Um precipitado é uma substância que se separa da solução na forma de uma fase sólida, o precipitado que pode ser cristalino ou coloidal e pode ser removido da solução por filtração ou centrifugação.

A separação por precipitação depende da solubilidade das espécies que estão sendo separadas. O controle da solubilidade permite o controle da precipitação e, portanto, a separação das espécies químicas.

A solubilidade dos precipitados depende de vários fatores, tais como: temperatura, pressão e concentração de outras espécies químicas na solução.

A) Efeito da Pressão - A variação da solubilidade com a pressão tem, na prática, uma importância reduzida em análise qualitativa inorgânica, visto que todas as operações são executadas em recipientes abertos e à pressão atmosférica normal (760 mmHg); ligeiras variações de pressão não acarretam influência apreciável na solubilidade.

B) Efeito da Temperatura - De modo geral pode-se dizer que a solubilidade dos precipitados aumenta com a elevação da temperatura, a não ser em casos especiais (como o $CaSO_4$) onde

ocorre o oposto. A taxa do aumento da solubilidade com a elevação da temperatura é variável, desprezível em alguns casos e considerável em outros. Este fato, em alguns casos, pode servir como base de separação. Por exemplo, a separação dos íons chumbo dos íons, prata e mercúrio (I) pode ser realizada pela precipitação dos três íons como cloretos, tratando-se em seguida a mistura com água quente. O cloreto de chumbo será dissolvido, enquanto os cloretos de prata e de mercúrio (I) permanecem praticamente insolúveis.

C) Efeito do Íon Comum - Em geral, a solubilidade de um precipitado diminui consideravelmente se um dos íons comuns estiver presente em excesso, isto é, sua solubilidade será menor do que em água pura. Uma vez que a concentração do íon comum é alta, a do outro íon deve tornar-se baixa na solução saturada, pois este efeito reprime a ionização do composto insolúvel, levando à formação de mais precipitado. Portanto, se for preciso remover um íon por precipitação, será necessário adicionar um excesso do reagente. Entretanto, este excesso deverá ser limitado (geralmente 10% da quantidade requerida), visto que poderá aumentar a solubilidade do precipitado pela formação de complexo.

D) Efeito de Íons Estranhos (não comuns) ou efeito salino - O efeito de íons estranhos na solubilidade dos precipitados é exatamente o oposto do efeito do íon comum. Vários eletrólitos fortes quando presentes em uma solução aumentam a solubilidade do precipitado. Isto se deve ao fato de que ocorreu um aumento na força iônica da solução, ocasionando uma diminuição do coeficiente de atividade. Para melhor entender este efeito, devemos considerar a equação termodinâmica do equilíbrio de solubilidade, que mostra que a constante de equilíbrio da reação depende das atividades dos íons da substância pouco solúvel

A previsão de se um precipitado se formará numa solução é feita baseada no produto iônico (PI), cuja expressão tem a mesma forma da expressão do produto de solubilidade. Enquanto na expressão do produto de solubilidade se usam concentrações de equilíbrio, na expressão do produto iônico as molaridades iônicas não são necessariamente concentrações de equilíbrio. Para uma dada solução, a comparação do valor do produto iônico com o valor da constante do produto de solubilidade pode indicar se uma precipitação deve ou não ocorrer.

- Se $PI = K_{ps}$, o sistema está em equilíbrio, a solução está saturada e não haverá solubilização do precipitado excedente.
- Se $PI < K_{ps}$, o sistema não está em equilíbrio, haverá a dissolução do precipitado (não ocorre precipitação)
- **Se $PI > K_{ps}$, o sistema não está em equilíbrio; a solução está supersaturada e haverá precipitação**

Concentração remanescente de um íon após precipitação

Freqüentemente na análise qualitativa ou quantitativa um agente precipitante deve ser adicionado a uma solução para isolar um certo íon como um precipitado sólido. Normalmente a precipitação daquele íon é considerada como completa quando 99,9 % da quantidade inicial do íon está presente no precipitado. Assim, se C é a concentração molar do íon em questão, sua precipitação será completa quando a seguinte expressão for satisfeita:

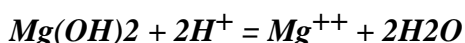
$$C_{final} \leq 0,001 C_{inicial}$$

É relativamente fácil determinar se uma precipitação foi completa, verificando-se a concentração do íon precipitante permanece constante. Isto ocorre quando o agente de precipitação é utilizado em grande excesso.

d) Dissolução dos precipitados

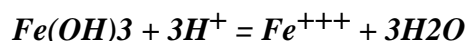
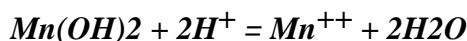
Os exemplos estudados anteriormente mostram como se utiliza a regra do produto de solubilidade para resolver diversos problemas ligados à precipitação dos íons sob a forma de eletrólitos pouco solúveis. Esta regra não é menos útil para resolver o problema inverso, também importante para a análise, que consiste em encontrar as condições necessárias a passagem dos precipitados pouco solúveis para a solução. Admitamos que seja necessário dissolver um precipitado de $Mg(OH)_2$ [por exemplo para pesquisar o íon Mg^{2+} na solução obtida e verificar se o precipitado é mesmo $Mg(OH)_2$]. Notemos que a solução que está em contacto com este precipitado é saturada em relação a $Mg(OH)_2$. Isto significa que o produto iônico $[Mg^{++}] \cdot [OH^-]^2$ é igual a $PSMg(OH)_2$, ou seja, $5 \cdot 10^{-12}$ (a 25°).

Que se produzirá se introduzir nesta solução um pouco de qualquer ácido? Os íons hidrogênio do ácido fixarão os íons hidróxido presentes na solução (e obtidos por dissociação do hidróxido de magnésio) formando moléculas não dissociadas de H_2O . O produto iônico $[Mg^{++}] \cdot [OH^-]^2$ cairá abaixo do valor de $PSMg(OH)_2$. A solução estará então não saturada em relação ao hidróxido de magnésio e dissolverá o precipitado deste em contato com a solução. Isto continuará evidentemente até que o produto iônico $[Mg^{++}] \cdot [OH^-]^2$ atinja de novo o valor de $PSMg(OH)_2$, após o que o equilíbrio será desfeito e novas quantidades de precipitado passarão para a solução. No fim, todo o precipitado estará dissolvido. Vemos portanto que *para* dissolver um precipitado de um eletrólito pouco solúvel é preciso fixar um dos íons que constituem o precipitado. Para tal, introduz-se na solução um eletrólito cujos íons podem formar compostos pouco dissociados com um dos íons do eletrólito pouco solúvel. A reação que se produz por ação dos ácidos sobre $Mg(OH)_2$ pode ser representada sob a forma iônica:

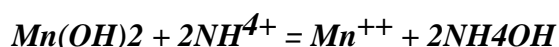
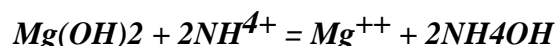


As outras bases pouco solúveis dissolvem-se nos ácidos de forma análoga.

Assim:

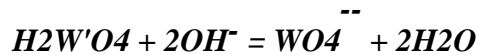


Mas os íons OH^- podem ser fixados de outro modo, introduzindo na solução os íons NH_4^+ ; forma-se então NH_4OH , composto pouco dissociado. Daqui se vê que uma série de hidróxidos se dissolvem não só nos ácidos mas também nos sais de amônia:

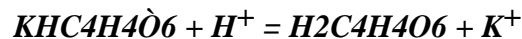


A concentração dos íons OH^- na solução não diminui tanto como no caso em que se adiciona um ácido visto NH_4OH estar muito mais dissociado do que H_2O . Também a ação dissolvente

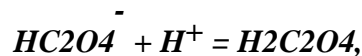
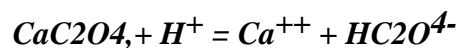
dos sais de amônia sobre os hidróxidos se deve manifestar mais fracamente que a dos ácidos. Efetivamente, apenas algumas bases, pouco solúveis, se dissolvem nos sais amoniacaís. Pelo contrário, os hidróxidos menos solúveis, tais como $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, que se dissolvem facilmente nos ácidos, não são solúveis nos sais amoniacaís. Os ácidos pouco solúveis na água podem evidentemente ser dissolvidos fixando os íons H^+ da solução pelos íons OH^- (adicionando uma base qualquer). Por exemplo:



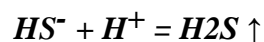
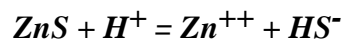
Os sais pouco solúveis de ácidos fracos devem ser dissolvidos nos ácidos porque os íons H^+ do ácido fixam os ânios do sal em moléculas não dissociadas de um ácido fraco correspondente:



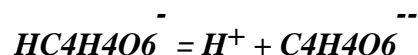
Os ânios $\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ cedidos à solução pelo precipitado unem-se aos íons H^+ formando moléculas de ácido tartárico $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ muito pouco dissociado. Mas à medida que a concentração destes ânios diminui na solução, a concentração dos íons K^+ aumenta em virtude da dissolução do precipitado de $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Do mesmo modo, o precipitado de CaC_2O_4 dissolve-se nos ácidos em virtude das seguintes reações:



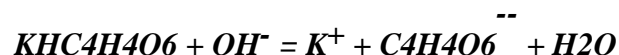
A dissolução dos precipitados de sulfuretos pouco solúveis na água obtém-se de modo análogo. Por exemplo:



Pelo contrário, os sais pouco solúveis de ácidos fortes (por exemplo, BaSO_4 , SrSO_4 , AgCl , AgI) não se dissolvem nos ácidos, porque neste caso, não podem formar compostos pouco dissociados. Convém analisar a dissolução dos precipitados de sais ácidos. Sabe-se que um sal como $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ dissolve-se não só nos ácidos, mas também nas bases. Isto explica-se pelo fato de que os íons $\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ cedidos à solução pelo precipitado $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ são parcialmente dissociados segundo a equação:



Introduzindo os íons OH^- com a base, fixam-se os íons H^+ formados por dissociação, o que faz deslocar o equilíbrio para a direita, e diminuir a concentração dos íons $\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Por conseguinte, a concentração dos íons K^+ vai aumentar e o precipitado dissolver-se-á se a quantidade de base for suficiente. Esta reação escreve-se sob forma iônica:

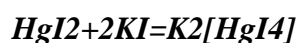


Em todos os casos estudados, a causa da fixação dos íons na dissolução dos precipitados era a formação de moléculas não dissociadas de um eletrólito fraco (água, ácidos fracos, NH₄OH, etc.).

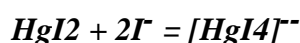
Mas a fixação dos íons pode também produzir-se por formação de íons complexos bastante estáveis. Também a formação de compostos complexos provoca muitas vezes a dissolução dos precipitados. Por exemplo, o cloreto de prata, praticamente insolúvel nos ácidos, dissolve-se muito bem em NH₄OH. Isto deve-se a que os íons Ag⁺ cedidos à solução pelo precipitado formam com as moléculas de NH₃ (sempre presentes na solução de NH₄OH em virtude da reversibilidade da reação entre NH₃ e H₂O) íons complexos [Ag(NH₃)₂]⁺. A diminuição da concentração dos íons Ag⁺ na solução que daí resulta provoca a destruição do equilíbrio entre a solução e o precipitado e a passagem deste último para a solução. Esta reação escreve-se sob a forma iônica:



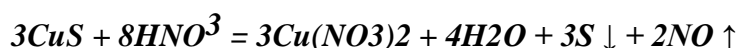
Do mesmo modo, o precipitado de HgI₂ dissolve-se facilmente em KI, porque os íons Hg⁺⁺ por ele cedidos à solução formam com os íons I⁻ (provenientes da dissociação de KI) íons complexos [HgI₄]⁻⁻.



ou



Como se vê, a introdução dos íons comuns I⁻ não só não diminui a solubilidade do precipitado de HgI₂, mas ainda dá lugar à sua dissolução completa. A possibilidade da formação dos complexos é uma das causas que impedem de adicionar um grande excesso de reagente precipitante nas reações de separação. Finalmente, a dissolução dos precipitados está muitas vezes ligada a diversos processos de oxidação-redução. Assim, os sulfuretos CoS, NiS, CuS, Bi₂S₃, etc., insolúveis nos outros ácidos, dissolvem-se bem por aquecimento com HNO₃ concentrado. No caso de CuS, a reação efetua-se segundo a equação:



O mecanismo desta reação consiste na oxidação pelo ácido nítrico dos íons S⁻⁻, cedido à solução pelo precipitado, em enxofre livre. Em consequência, a concentração dos íons S⁻⁻ diminui na solução e a dos íons Cu⁺⁺ aumenta, isto é, o precipitado de CuS dissolve-se.

Encontram-se frequentemente casos análogos em que um precipitado insolúvel em HCl pode ser dissolvido por HNO₃. Também, para dissolver diferentes substâncias pouco solúveis na água, ensaia-se em primeiro lugar a ação de HCl. Se o precipitado não se dissolve neste último faz-se atuar sobre ele HNO₃ concentrado e, finalmente, água régia (mistura de 1 volume de HNO₃ concentrado e de 3 volumes de HCl concentrado) cuja ação oxidante é ainda mais forte que a do ácido nítrico.

Para dissolver um precipitado é por vezes necessário reduzir um dos íons que entram na sua composição. Por exemplo, o precipitado de hidróxido de manganésio tetravalente MnO(OH)₂

não se dissolve em H₂SO₄, mas se adicionar KNO₂ ou NaNO₂ à solução, Mn^{+IV} será então reduzido a Mn^{+II} e a dissolução será possível:



Naturalmente, o emprego dos oxidantes (ou dos redutores) não faz sentido a não ser que um dos íons seja susceptível de se oxidar (ou de se reduzir). Pelo contrário, tentar dissolver em HNO₃ ou em água régia um precipitado de BaSO₄ no qual os elementos correspondentes (Ba e S) têm a sua valência máxima e não podem oxidar-se, seria perfeitamente inútil.

SUMÁRIO DE SOLUBILIDADE EM ÁGUA

REGRA	EXCEÇÕES
1. Nitratos e acetatos geralmente são solúveis.	1. Acetato de prata é moderadamente insolúvel.
2. Compostos de metais alcalinos e íons amônio são geralmente solúveis.	2. Alguns são moderadamente insolúveis.
3. Fluoretos são geralmente insolúveis.	3. Fluoretos de metais alcalinos e íons amônio, Ag, Al, Sn e Hg.
4. cloretos, brometos e iodetos são geralmente solúveis.	4. Haletos de Ag, Hg e Pb e ainda HgI ₂ .
5. Sulfatos são geralmente solúveis.	5. Moderadamente insolúveis: PbSO ₄ , SrSO ₄ , Ba SO ₄ , Ca SO ₄ , Hg SO ₄ .
6. Carbonatos e sulfitos são geralmente insolúveis.	6. Os metais alcalinos e de amônio.
7. Sulfetos são geralmente insolúveis.	7. Os metais alcalinos e de amônio.
8. Hidróxidos são geralmente insolúveis.	8. Os metais alcalinos e de amônio. Os de Sr, Ca e Ba são moderadamente solúveis.

Reações de complexação

Em análise qualitativa inorgânica utilizam-se amplamente as reações que levam a formação de **complexos metálicos**. Estes são denominados de complexos de coordenação, complexos de Werner ou simplesmente complexos. São compostos cuja característica principal é a presença de um íon metálico central envolvido por um grupo de ligantes intimamente acoplados a ele, que podem ser íons e/ou moléculas neutras. São muito comuns na química e como exemplos naturais poderíamos citar a hemoglobina, a clorofila, sem falar nos inúmeros minerais que poderiam ser incluídos, como silicatos, alumino-silicatos, etc.

Atualmente, tende-se a considerar como complexo todo composto que apresenta um metal como componente, independente do ligante. Por exemplo, o NaCl poderia ser considerado como complexo, quando no estado sólido.

Num complexo, o átomo central é caracterizado pelo **número de coordenação**, um numeral inteiro, que indica o número de ligantes monodentados, que podem formar um complexo estável com um átomo central. Na tabela abaixo são apresentados os números de coordenação de alguns íons metálicos comuns.

Tabela 1: N° de Coordenação de alguns íons metálicos comuns

Nº de COORDENAÇÃO	ÍON
2	Ag ⁺
2 ou 4	Cu ⁺ , Au ⁺
4	Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Au ³⁺ , Hg ²⁺ , Pt ²⁺
4 ou 6	Al ³⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺
6	Ca ²⁺ , Sc ³⁺ , Cr ³⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Co ³⁺ , Pt ⁴⁺

O número de coordenação representa o número de espaços disponíveis em torno do átomo ou íon central na denominada esfera de coordenação, cada um dos quais pode ser ocupado por um ligante (monodentado). A disposição dos ligantes em torno do átomo central é simétrica. Assim, um complexo, cujo átomo central tenha um número de coordenação igual a 6, compreende um íon central no centro de um octaedro, enquanto os seis ligantes ocupam os espaços determinados pelos vértices do octaedro. Ao número de coordenação 4, normalmente, corresponde uma simetria tetraédrica, se bem que uma disposição plana (ou quase plana), onde o átomo central ocupe o centro de um quadrado e os quatro ligantes situem-se nos cantos, também seja comum.

Na Tabela 2 abaixo são apresentados alguns íons inorgânicos simples e moléculas com as respectivas denominações.

Também são conhecidos ligantes bidentados (íon dipiridila), tridentados e até tetradentados. Os complexos formados por ligantes polidentados são, muitas vezes, denominados quelatos, e são amplamente utilizados em análise química quantitativa.

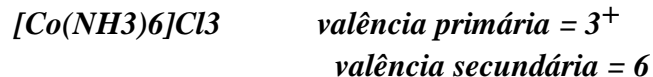
Tabela 2. Nome de alguns ligantes comuns

LIGANTES MONODENTADOS - ÂNIONS				
NO ₃ ⁻ = nitrato	F ⁻ = fluoro	OCN ⁻ = cianato	O ²⁻ = oxo	-NH ₂ = amido
NO ₂ ⁻ = nitro	Br ⁻ = bromo	CN ⁻ = ciano	HO ⁻ = hidroxio	=NH = imido
SO ₄ ²⁻ = sulfato	Cl ⁻ = cloro	SCN ⁻ = tiocianato	S ²⁻ = tio	CH ₃ COO ⁻ = acetato
LIGANTES MONODENTADOS - MOLÉCULAS				

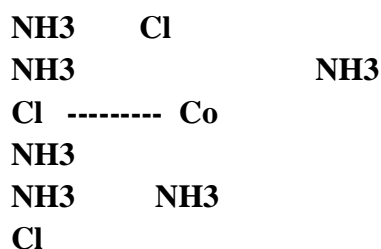
H2O = aquo	NH3 = amino	CO = carbonil	C6H5N piridina	= CH3NH2 metilamina	=
LIGANTES POLIDENTADOS					
C2O4²⁻ = oxalato (2) (ou oxo)			en = etilenodiamino (2)		
EDTA = etilenodiaminotetracetato (4)			HDMG = dimetilglioxima		
O-fen = O-fenantrolina					

Durante muitos anos não se conseguiu compreender a estrutura dos complexos pois as regras clássicas da valência eram insuficientes. A fim de explicar a natureza das ligações químicas nestes compostos, foram desenvolvidas várias teorias. A mais eficaz foi a de coordenação proposta por Alfred Werner, em 1913, cujos postulados mais importantes são:

- 1º) A maior parte dos complexos possui dois tipos de valência: primária e secundária (respectivamente nº de oxidação e índice de coordenação)
- 2º) Todo elemento tende a satisfazer suas valências primária e secundária, simultaneamente
- 3º) As valências secundárias possuem orientação fixa no espaço



Os três íons cloretos satisfazem sua valência primária (mesma do $CoCl_3$) enquanto a amônia satisfaz a valência secundária, que é 6 para o cobalto. Diz-se que estas estão coordenadas ao átomo metálico central.

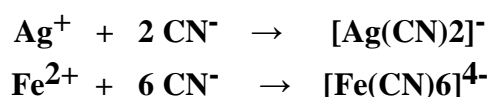


Mais tarde, G. N. Lewis (1916), quando estava descrevendo sua teoria das ligações químicas baseada na formação de um par de elétrons, explicou a formação dos complexos pela atração de um par integral de elétrons pelo átomo central, de um átomo ligante. Esta denomina-se de ligação doadora (dativa) e, as vezes, é representada por uma seta, indicando o sentido em que se realiza a doação.

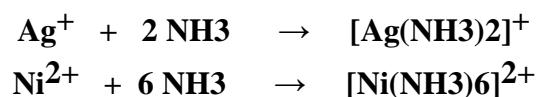
Apesar da teoria de Lewis oferecer uma explicação simples a respeito da estrutura dos complexos, um conhecimento mais profundo da natureza destas ligações se torna imprescindível. Este conhecimento é dado através da Teoria do Campo Ligante, que explica a

formação de complexos fundamentalmente na criação de um campo eletrostático pelo ligante coordenado em torno da esfera interna do átomo central. Este campo ligante ocasiona o deslocamento dos níveis de energia dos orbitais do átomo central, o que, por sua vez, produz a energia responsável pela estabilização do complexo(energia de estabilização do campo ligante). Para um estudo mais minucioso da teoria do campo ligante, deve-se consultar a literatura específica.

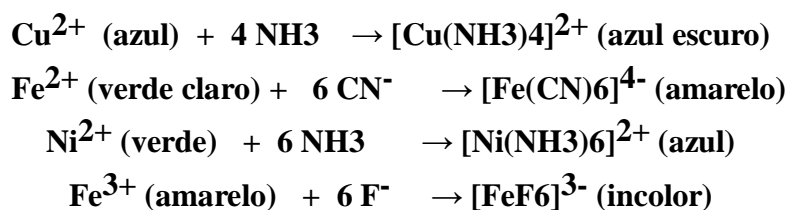
Num complexo, a carga do íon complexo é o somatório das cargas de cada íon que forma o complexo.



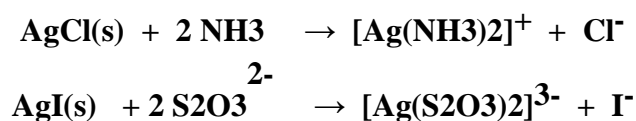
Se moléculas neutras estão envolvidas como ligantes na formação de complexos, a carga do íon complexo permanece idêntica à do átomo central.



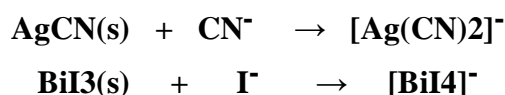
A formação de complexos na análise qualitativa inorgânica ocorre freqüentemente e é utilizada na separação ou identificação. Um dos mais freqüentes fenômenos que ocorre na formação de um íon complexo é uma mudança de cor na solução. Exemplos:



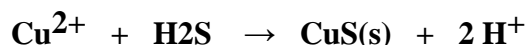
Um outro fenômeno importante, muitas vezes observado, é um aumento da solubilidade de precipitados em decorrência da formação de complexos:



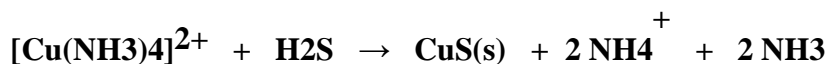
A formação do complexo é responsável pela dissolução dos precipitados em excesso do reagente:



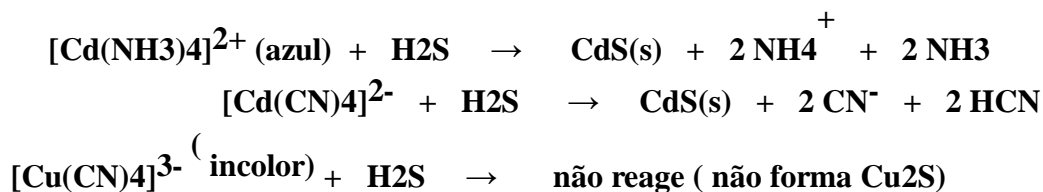
Os complexos apresentam diferentes estabilidades. Por exemplo, o sulfeto de cobre(II) pode ser precipitado de uma solução de Cu^{2+} , por meio de gás sulfídrico:



O mesmo precipitado pode ser formado se o gás sulfídrico for introduzido numa solução azul-escura de íons tetraminocuprato(II):

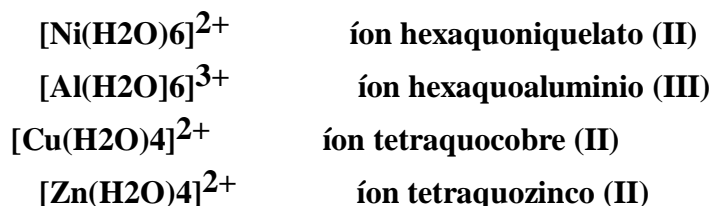


Entretanto, o H₂S não precipita o CuS de uma solução incolor de íons tetracianocuprato (I), [Cu(CN)₄]³⁻, indicando que o complexo tetraciano é mais estável que o complexo tetramino. Por outro lado, os íons cádmio (II) podem formar tanto o complexo tetramino, [Cd(NH₃)₄]²⁺, como o tetraciano, [Cd(CN)₄]²⁻, e ainda assim o gás sulfídrico pode precipitar o sulfeto de cádmio amarelo de ambas as soluções, embora o CdS seja mais solúvel que o Cu₂S. Este fato indica que o complexo tetracianocadmiato (II), [Cd(CN)₄]²⁻, é menos estável que o tetracianocuprato (I), [Cu(CN)₄]³⁻.

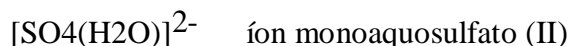


Na análise inorgânica qualitativa, os complexos (íons ou moléculas) são frequentemente encontrados. Os mais importantes são:

(A) Aquocomplexos. A maioria dos cátions comuns se encontram em solução aquosa na forma de aquocomplexos, e são exemplos:



Alguns ânions, como o sulfato, também formam aquocomplexos:

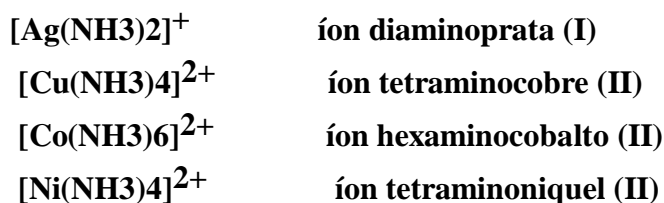


O íon hidrônio, H₃O⁺, é, na realidade, um complexo e pode ser expresso por: [H(H₂O)]⁺

Para o sulfato de cobre pentahidratado, por exemplo, sua fórmula deveria ser expressa com maior precisão como [Cu(H₂O)₄][SO₄(H₂O)]. A fórmula comum, CuSO₄.5H₂O, não se ajusta ao fato de que existem dois tipos diferentes de moléculas de água (cobre-água e sulfato-água) na estrutura cristalina. Este fato pode ser facilmente explicado. Por aquecimento, liberamos em primeiro lugar as quatro moléculas de água, a uma temperatura de 120 °C, da rede cristalina do sulfato de cobre, ao passo que a quinta molécula somente será removida a uma temperatura muito mais alta, 240 °C.

A despeito da existência desses aquocomplexos, normalmente ignoramos nas fórmulas e equações, as moléculas de água coordenadas, escrevemos simplesmente Ni²⁺, Al³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, H⁺ e SO₄²⁻, a menos que a formação ou decomposição do aquocomplexo assumam um significado especial na reação química.

(B) Aminocomplexos. São formados pela adição de um excesso de amônia à solução de certos íons metálicos. Tais complexos são:

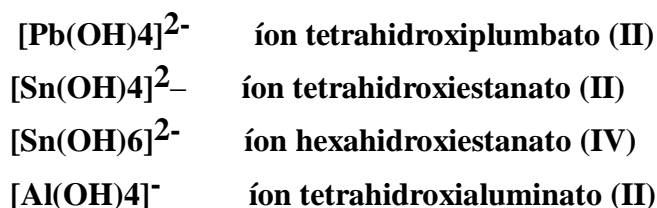


Esses íons existem apenas a $\text{pH} > 8$, e são decompostos pela adição de ácidos minerais.

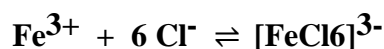
(C) Hidroxocomplexos. Certos precipitados de hidróxidos de elementos anfóteros, como o hidróxido de zinco, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, podem ser dissolvidos pela adição de ácidos ou bases, isto é, eles apresentam ambos os caráter: ácido e básico. Enquanto sua dissolução no ácido leva à formação de um aquocomplexo do próprio metal, que, por sua vez, é encarado como um simples íon metálico (como Zn^{2+}), a dissolução em excesso de bases é devida, na realidade, à formação de hidroxicomplexos, como no caso:



O íon tetrahydroxizincato (II) é, às vezes, representado como sendo o ânion zincato, ZnO_2^{2-} . Outros hidroxicomplexos semelhantes solúveis, são:



(D) Complexos de halogenetos. Os íons halogenetos são, freqüentemente, coordenados aos íons metálicos, formando halogenetos complexos. Se, por exemplo, um excesso de HCl for adicionado a uma solução contendo Fe^{3+} , numa concentração adequadamente elevada, esta solução passa a apresentar uma coloração amarela devido à formação do íon hexacloroferrato (III), segundo a reação:



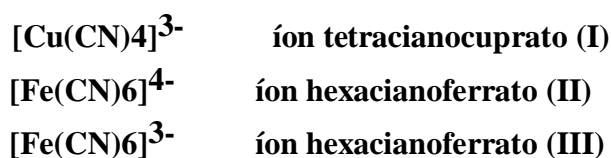
O precipitado branco de AgCl pode ser dissolvido em HCl concentrado, pela formação de íon dicloroargentato (I) incolor, segundo a reação:



Alguns fluoretos complexos são especialmente estáveis, como os íons hexafluoraluminato, $[\text{AlF}_6]^{3-}$, hexafluorferrato (III), $[\text{FeF}_6]^{3-}$, ambos incolores, e o hexafluorzirconato (IV), $[\text{ZrF}_6]^{2-}$. Por essa razão, o flúor é, muitas vezes, utilizado como agente mascarador em análise qualitativa e quantitativa.

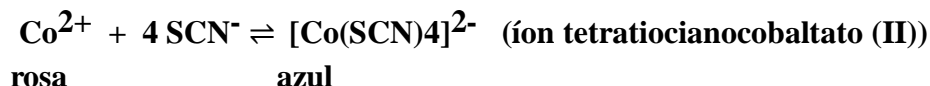
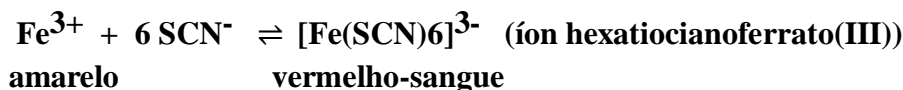
(E) Complexos de cianetos e tiocianatos. Os íons cianeto formam complexos estáveis com vários metais. Tais complexos são:



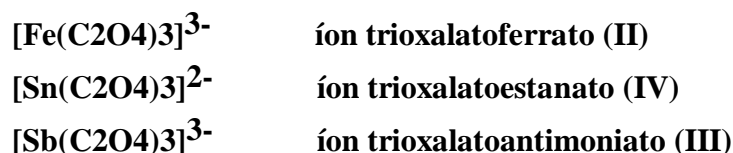


O cianeto, em geral, é usado como agente mascarador.

O tiocianato é utilizado em alguns casos para a detecção de íons. Sua reação com o Fe^{3+} e com o Co^{2+} é característica e pode ser empregada na detecção de ambos, segundo as reações:



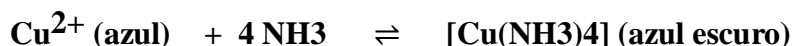
(F) Complexos quelatos. São muito estáveis e bastante comuns na química analítica. São formados com ligantes polidentados. O oxalato é, provavelmente, o ligante bidentado mais simples e forma complexos quelatos, tais como:



Os oxiácidos, como o ácido cítrico ou tartárico, e o polióis, como a sacarose, também são usados, principalmente como agentes mascaradores em análise qualitativa.

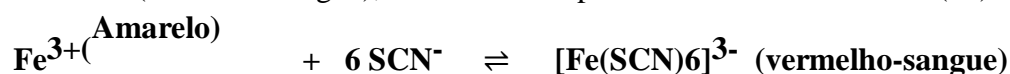
A formação de complexos em análise qualitativa inorgânica apresenta dois campos importantes de aplicação que são:

(A) Na identificação de íons – Algumas reações, que levam a formação de complexos, podem ser utilizadas como testes específicos para íons. Uma reação específica e muito sensível é a identificação do cobre pela amônia, quando se forma o íon tetraminocuprato (II) azul escuro, segundo a reação:

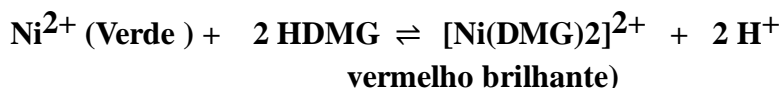


Somente o níquel apresenta uma reação semelhante, formando o íon hexaminoniquelato (II), $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, de cor azul menos intensa. No entanto, com alguma prática, cobre e níquel podem ser diferenciados entre si.

Outra aplicação importante é o teste para identificação do Fe^{3+} com tiocianato. Em meio ligeiramente ácido e na presença de SCN^- em excesso, forma-se uma coloração de um vermelho intenso (vermelho sangue), devido ao complexo hexatiocianatoferrato (III).



Esta reação é específica para o Fe^{3+} e pode ser realizada na presença de Fe^{2+} . Alguns complexos são precipitados, como o dimetilgloximato de níquel (II), $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2)_2$, vermelho brilhante, formando pela reação entre os íons níquel (II) e a dimetilgloxima.

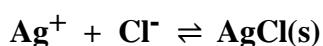


Esta reação é específica e sensível para o níquel, se realizada em condições experimentais adequadas.

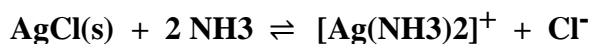
(B) Mascaramento – Ao tentarmos identificar um íon específico com um determinado reagente, pode ocorrer interferências devido a presença de outros íons na solução, que também reagem com o reagente. Em alguns casos, é possível evitar essa interferência pela adição de reagentes denominados agentes mascaradores, que formam complexos muito estáveis com os íons interferentes. Não há necessidade de uma separação física dos íons envolvidos e, portanto, o tempo empregado no ensaio pode ser reduzido consideravelmente. Um exemplo clássico de mascaramento anteriormente citado, consistiu na identificação do cádmio com H_2S na presença de cobre, sendo este elemento mascarado por meio de íons cianeto (exemplo 1 do texto).

Um outro exemplo do uso de mascaramento é a adição de reagentes orgânicos contendo grupos hidroxila, como ácido tartárico ou ácido cítrico, às soluções contendo Fe^{3+} ou Cr^{3+} , para evitar a precipitação de seus hidróxidos. Tais soluções podem, então, tornar-se alcalinas sem o perigo destes metais serem hidrolisados, permitindo que sejam testados outros íons neste meio.

O mascaramento também pode ser alcançado pela dissolução de precipitados, devido a formação de complexos. Por exemplo, ao analisarmos o chumbo na presença da prata por meio de cloreto, produzimos uma mistura de precipitados de AgCl e PbCl_2 :



Se adicionarmos amônia, dissolveremos o AgCl sob a forma de íon diaminoargentato:



Enquanto o PbCl_2 permanece como um precipitado branco. Dessa forma, sem qualquer teste subsequente, confirma-se a presença do chumbo.

Reações de óxido-redução

a) Oxidação e redução

Todas as reações mencionadas nas seções anteriores foram reações de combinações de íons, onde o número de oxidação dos reagentes não mudava. No entanto, há reações nas quais há uma mudança no estado de oxidação, acompanhada por troca de elétrons entre os reagentes.

b) Mais importantes agentes oxidantes

Relacionamos, a seguir, um grande número de reações de óxido-redução utilizadas na identificação de íons.

- Permanganato de potássio
- Dicromato de potássio
- Ácido nítrico
- Halogênios
- Peróxido de hidrogênio
- Cloreto de estanho II

Sensibilidade das Reações, Especificidade e Seletividade das Reações

Ao realizar-se qualquer reação analítica, é necessário criar-se determinadas condições para seu desenvolvimento, caso contrário o resultado não será satisfatório.

a) Meio adequado – há certas reações que se processam em meio ácido, alcalino ou neutro. Então deve-se ajustar uma faixa de pH mais adequada para que a reação ocorra satisfatoriamente. Por exemplo, se o precipitado é solúvel em ácidos como em álcalis, então devem-se formar em meio neutro.



b) Temperatura da solução – os precipitados cuja solubilidade aumentam com o aumento da temperatura, as reações correspondentes devem ser desenvolvidas a frio. Às vezes é necessário aquecer a solução, para que a reação ocorra.



c) Concentração do íon a identificar na solução – Se a concentração do íon a ser precipitado é muito baixa, não ocorrerá a precipitação. Isto se deve ao fato de que uma substância só precipita se sua concentração na solução for maior que a sua solubilidade nas condições dadas. Se a solubilidade da substância é baixa, ela precipitará ainda sendo mínima a concentração do íon a identificar. Neste caso a reação é dita ser *sensível*. No caso contrário, se a solubilidade do produto formado é bastante elevada, a reação será pouco sensível e só dará resultado positivo se a concentração do íon a identificar for relativamente alta.

A sensibilidade das reações é definida quantitativamente por dois índices que se inter-relacionam:

a) Limite de identificação ou **quantidade mínima detectável (m)** – é a menor quantidade de substância ou de íon que se pode identificar dando resultados positivos. Como esta quantidade é muito pequena, se expressa melhor em microgramas (μg).

$$1\mu\text{g} = 10^{-6}\text{g}.$$

Somente o limite de identificação não caracteriza completamente a sensibilidade da reação, pois esta massa pode estar dissolvida em quantidades variáveis de solvente, sendo às vezes possível não se identificar o íon devido a diluição ser elevada. Portanto, a diluição limite também é considerada.

b) Diluição ou **Concentração Limite (D.L)** – caracteriza a menor concentração da substância ou do íon que dá sempre uma reação positiva. A diluição limite é expressa pela seguinte proporção : $DL = 1 : G$; sendo G igual à quantidade em peso do solvente correspondente a uma unidade de peso da substância ou íon a identificar.

Determinação experimental da sensibilidade de uma reação

Efetua-se a mesma, repetidamente, usando de cada vez soluções de concentrações bem definidas da substância ou do íon a identificar na qual tais concentrações vão diminuindo progressivamente, até que a reação dê teste negativo para aquela concentração, isto é, até encontrarmos a menor concentração em que ela poderá ser realizada. Se a concentração do íon a identificar for consideravelmente maior que a diluição limite, então o resultado da reação (por exemplo, a precipitação) aparecerá imediatamente.

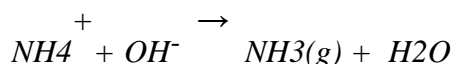
- A sensibilidade das reações que servem para identificar um mesmo íon pode ser muito variada, como se demonstra pelos dados da tabela 1. Esta tabela mostra que a reação com $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ é a mais sensível e permite identificar uma quantidade 50 vezes menor de cobre na solução que na reação com HCl , e 10 vezes menor que com amônia.
- A sensibilidade das reações podem variar dentro de certos limites, de acordo com vários fatores. Por exemplo, nas reações de precipitação a sensibilidade pode ser elevada pela adição à solução sob análise, de álcool etílico, que causa uma diminuição na solubilidade dos compostos inorgânicos em solução. O aumento da sensibilidade também ocorre pela agitação da mistura reativa aquosa com algum líquido orgânico imiscível com a água (p. ex.: benzeno, tetracloreto de carbono, etc.). O precipitado se acumula no limite de separação das fases dos líquidos e, por isso, se distingue com mais facilidade. Reações que não são acompanhadas por precipitação, como as de formação de complexos solúveis, podem ter sua sensibilidade elevada pela adição de dissolventes orgânicos miscível com a água, reprimindo sua dissociação. Por outro lado a adição de um dissolvente orgânico não miscível com a água ocasiona a extração do íon complexo que passa para a fase orgânica, tornando a cor mais intensa.
- Deve ser lembrado, contudo, que ao se elevar a sensibilidade das reações se aumenta a possibilidade de erro por causa das impurezas dos reativos, que podem ser confundidas com a presença dos íons no material investigada. Para evitar este

inconveniente, faz-se um ensaio em branco, isto é, um experimento com todos os reagentes presentes exceto a substância a ser analisada.

Especificidade e Seletividade das reações

Especificidade das reações – reações específicas são aquelas que permitem identificar o íon em uma mistura com outros íons. Um exemplo deste tipo de reação é a identificação do íon

amônio, NH_4^+ , pela ação de uma base forte sob aquecimento. Esta reação é acompanhada por desprendimento de amônia, NH_3 , que se reconhece facilmente por seu odor e outras propriedades características:



Dos compostos comumente encontrados em análise, somente os sais de amônio produzem NH_3 nas condições dadas. Portanto, uma reação com um álcali é específica para a identificação do íon amônio. Contudo, são conhecidas poucas reações específicas.

Seletividade das reações – reações seletivas são aquelas reações que produzem resultados idênticos ou muito parecidos com um número reduzido de íons. Quanto menor o número de íons em que a reação produz resultado positivo, maior o grau de seletividade. Estes íons são chamados **interferentes**.

Em alguns casos os efeitos interferentes dos íons estranhos podem ser prevenidos adicionando-se **agentes mascaradores**, isto é, substâncias que fixam estes íons em complexos bastante estáveis, baixando deste modo sua concentração na solução analisada. Por exemplo, os íons Cu^{2+} , que formam um precipitado negro de CuS , interferem na determinação dos íons Cd^{2+} , a medida que um precipitado amarelo brilhante de CdS é formado pela ação do H_2S . Se o teste é realizado na presença de KCN , os íons Cu^{2+} formam um íon complexo $[Cu(CN)_4]^{3-}$, que não reage com o H_2S . Neste caso, os íons cobre(II) são mascarados e não interferirão na determinação do Cd^{2+} .

CLASSIFICAÇÃO ANALÍTICA DOS ÍONS DE METAIS OU CÁTIONS

Os cátions são agrupados em cinco grupos clássicos, de acordo com o seu comportamento com certos reagentes. Será estudado como analisar qualitativamente de forma sistemática os íons de metais mais comuns.

1º GRUPO

Grupo da Prata: Com ácido clorídrico (HCl) diluído precipitam:

Ag^+ na forma de AgCl

Pb^{++} na forma de PbCl_2

Hg_2^{++} na forma de Hg_2Cl_2

Característica do grupo: Formam **cloretos** insolúveis em HCl diluído.

2º GRUPO

Com ácido sulfídrico (H_2S) em presença de HCl precipitam:

Subgrupo do Cobre: Cu^{++} na forma de CuS

Pb^{++} na forma de PbS

Hg^{++} na forma de HgS

Cd^{++} na forma de CdS

Bi^{+++} na forma de Bi_2S_3

Subgrupo do Arsênio: As^{+++} na forma de As_2S_3

As^{5+} na forma de As_2S_5

Sb^{+++} na forma de Sb_2S_3

Sb^{5+} na forma de As_2S_5

Sn^{++} na forma de SnS

Sn^{4+} na forma de SnS_2

Característica do grupo: Formam **sulfetos** insolúveis em HCl diluído.

3º GRUPO

Com hidróxido de amônio (NH_4OH) em meio amoniacal precipitam:

Subgrupo dos Trivalentes (ou do Ferro):

Fe^{+++} na forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$

Al^{+++} na forma de $\text{Al}(\text{OH})_3$

Cr^{+++} na forma de $\text{Cr}(\text{OH})_3$

Característica do Subgrupo: Formam **hidróxidos** precipitáveis por NH_4OH em presença de cloreto de amônio.

Subgrupo dos Bivalentes (ou do Zinco):

Fe^{++} na forma de $\text{Fe}(\text{OH})_2$

Zn^{++} na forma de $\text{Zn}(\text{OH})_2$

Ni^{++} na forma de $\text{Ni}(\text{OH})_2$

Co^{++} na forma de $\text{Co}(\text{OH})_2$

Mn^{++} na forma de $\text{Mn}(\text{OH})_2$

Característica do Subgrupo: Formam **sulfetos** precipitáveis por $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ em

presença de cloreto de amônio.

4º GRUPO

Com carbonato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ em presença de NH_4OH e NH_4Cl precipitam:

Ba^{++} na forma de BaCO_3

Ca^{++} na forma de CaCO_3

Sr^{++} na forma de SrCO_3

Característica do grupo: Formam **carbonatos** insolúveis em por carbonato de amônio em presença de NH_4Cl .

5º GRUPO

Fazem parte do grupo, os cátions que não precipitam, a saber:

Na^+ ; K^+ ; Li^+ ; NH_4^+ ; Mg^{++}

Característica do grupo: Íons que não precipitam nos grupos anteriores.

Preparo de soluções

Cada aluno será responsável em preparar 25 mL de três soluções a serem utilizadas no curso de Química Analítica Qualitativa

Sais		
Acetato de amônio 1 mol/L	Nitrato de cobre 0,2 mol/L	Permanganato de potássio 0,2 mol/L
Carbonato de amônio 1,5 mol/L	Nitrato de cromo 0,2 mol/L	Tiocianato de potássio 1 mol/L
Cloreto de amônio 6 mol/L	Nitrato de estrôncio 0,2 mol/L	Nitrato de potássio 0,2 mol/L
Nitrato de amônio 0,2 mol/L	Cloreto estanoso 0,2 mol/L	Nitrito de potássio 0,2 mol/L
Oxalato de amônio 2,5 mol/L	Cloreto estânico 0,2 mol/L	Fosfato diácido de potássio 0,2 mol/L
Sulfato de amônio 2,5 mol/L	Nitrato férrico 0,2 mol/L	Ferricianeto de potássio 1 mol/L
Tiocianato de amônio 1 mol/L	Cloreto férrico 0,2 mol/L	Acetato de sódio 0,2 mol/L
Cloreto de antimônio IV 0,2 mol/L	Nitrato ferroso 0,2 mol/L	Carbonato de sódio 0,2 mol/L
Nitrato de alumínio 0,2 mol/L	Sulfato ferroso 0,2 mol/L	Cloreto de sódio 0,2 mol/L
Cloreto de antimônio III 0,2 mol/L	Sulfato férrico 0,2 mol/L	Brometo de sódio 0,2 mol/L
Cloreto de arsênio 0,2 mol/L	Sulfato ferroso amoniacal 0,2 mol/L	Fluoreto de sódio 0,2 mol/L
Arsenito de sódio 0,2 mol/L	Nitrato de magnésio 0,2 mol/L	Iodeto de sódio 0,2 mol/L
Cloreto de bário 0,2 mol/L	Nitrato de manganês 0,2 mol/L	Oxalato de sódio 0,2 mol/L
Nitrato de bário 0,2 mol/L	Nitrato mercuroso 0,2 mol/L	Nitrato de sódio 0,2 mol/L

Nitrato de bismuto 0,2 mol/L	Nitrato mercúrico 0,2 mol/L	Nitrito de sódio 0,2 mol/L
Nitrato de cádmio 0,2 mol/L	Nitrato de níquel 0,2 mol/L	Nitrato de chumbo 0,2 mol/L
Nitrato de cálcio 0,2 mol/L	Dicromato de potássio 0,2 mol/L	Sulfato de sódio 0,2 mol/L
Acetato de chumbo 0,2 mol/L	Iodeto de potássio 0,2 mol/L	Fosfato monoácido de sódio 0,2 mol/L
Nitrato de cobalto 0,2 mol/L	Brometo de potássio 0,2 mol/L	Nitrato de zinco 0,2 mol/L
Reagentes especiais	Ácidos	Bases
Cabalonitrito de sódio 0,2 mol/L	Ácido acético 3 e 6 mol/L	Hidróxido de amônio 6 mol/L
Acetato de zinco e uranila	Ácido clorídrico 6 e 2 mol/L	Hidróxido de bário (sol. Saturada)
Dimetilglioxima, Magneson I	Ácido nítrico 3 e 6 mol/L	Hidróxido de sódio 4 e 6 mol/L
Água oxigenada 3%, Água de cloro	Ácido sulfúrico 2 mol/L	
Tioacetamida 1 mol/L		

QUADRO DE REAGENTES POR GRUPO

GRUPO I	GRUPO II	GRUPO III	GRUPO IV	GRUPO V	ÂNIONS
NaNO ₃ 0,2 mol/L	Mg(NO ₃) ₂ 0,2 mol/L	Cr(NO ₃) ₃ 0,2 mol/L	Hg(NO ₃) ₂ Pb(NO ₃) ₂ Bi(NO ₃) ₃ 0,2 mol/L	Hg(NO ₃) ₂ 0,2 mol/L	Sr(NO ₃) ₂ sólido
KNO ₃ 0,2 mol/L	Ca(NO ₃) ₂ 0,2 mol/L	Al(NO ₃) ₃ 0,2 mol/L	Cu(NO ₃) ₂ Cd(NO ₃) ₂ As(NO ₃) ₃ 0,2 mol/L	Pb(NO ₃) ₂ 0,2 mol/L	Na ₂ SO ₄ sólido
NH ₄ NO ₃ 0,2 mol/L	Sr(NO ₃) ₂ 0,2 mol/L	Fe(NO ₃) ₃ 0,2 mol/L	As(NO ₃) ₅ Sb(NO ₃) ₃ Sb(NO ₃) ₅ 0,2 mol/L	AgNO ₃ 0,2 mol/L	AgNO ₃ 0,2 mol/L

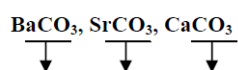
Álcool etílico	Ba(NO ₃) ₂ 0,2 mol/L	Zn(NO ₃) ₂ 0,2 mol/L	Sn(NO ₃) ₂ Sn(NO ₃) ₄ 0,2 mol/L	Tioacetamida	KCl sólido
Acetato de zinco e uranila	NH ₄ Cl 6 mol/L	Mn(NO ₃) ₂ 0,2 mol/L	Tioacetamida	K ₂ CrO ₄ 1 mol/L	BaCl ₂ sólido
NaAc	NH ₄ CO ₃ 1,5 mol/L	Fe(NO ₃) ₂ 0,2 mol/L	(NH ₄) ₂ SO ₄ 2,5 mol/L	Lâmina de cobre	Na ₂ CO ₃ sólido
Cobaltonitrito de sódio	Na ₂ HPO ₄ 3 mol/L	Co(NO ₃) ₂ 0,2 mol/L	(NH ₄) ₂ Ac 1 mol/L	HCl 6 mol/L	NaF sólido
NaOH 4 mol/L	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 2,5 mol/L	Ni(NO ₃) ₂ 0,2 mol/L	Lâmina de cobre	HNO ₃ 6 mol/L	Na ₂ S sólido
HCl conc.	NaAc 6 mol/L	PbO ₂ sólido DMG sólido	SnCl ₂ 0,2 mol/L SnCl ₄ 0,2 mol/L	NaOH 4 mol/L	KI sólido
HAc 3 mol/L	K ₂ Cr ₂ O ₇ 0,5 mol/L	K ₄ (Fe(CN) ₆) ₆ 1 mol/L	K ₂ Cr ₂ O ₇ 0,2 mol/L	HAc 6 mol/L	KBr sólido
Papel tornassol vermelho	(NH ₄) ₂ SO ₄ 2,5 mol/L	H ₂ O ₂ 3% NH ₄ Cl 4 mol/L Tioacetamida	K ₄ (Fe(CN) ₆) ₆ 0,2 mol/L glicerina	K ₂ Cr ₂ O ₇ 1 mol/L	NaCH ₃ OO sólido
	NaOH 4 e 6 mol/L	NH ₄ SCN 1 mol/L	Na ₂ AsO ₃ 0,2 mol/L Na ₂ AsO ₄ 0,2 mol/L	H ₂ SO ₄ 2 mol/L	concentrado
	HCl conc. e 6 mol/L	HCl conc. 6 mol/L	Ag NO ₃ 0,2 mol/L	NH ₄ OH 6 mol/L	H ₃ BO ₃ sólido
	HAc 6 mol/L	NaOH 4 e 6 mol/L	Al ^o ou Fe ^o (prego limpo)		CCl ₄
	NH ₄ OH 6 mol/L	NH ₄ OH 4 e 6 mol/L			HNO ₃ 3 mol/L
		HAc 2 mol/L			KMnO ₄ 0,02 mol/L
		Acetona			NH ₄ OH 0,5 mol/L

IV. Análise Sistemática de Cátions

Tabela I. Classificação qualitativa de alguns cátions dentro de 5 grupos analíticos de acordo com seus respectivos reagentes coletores.

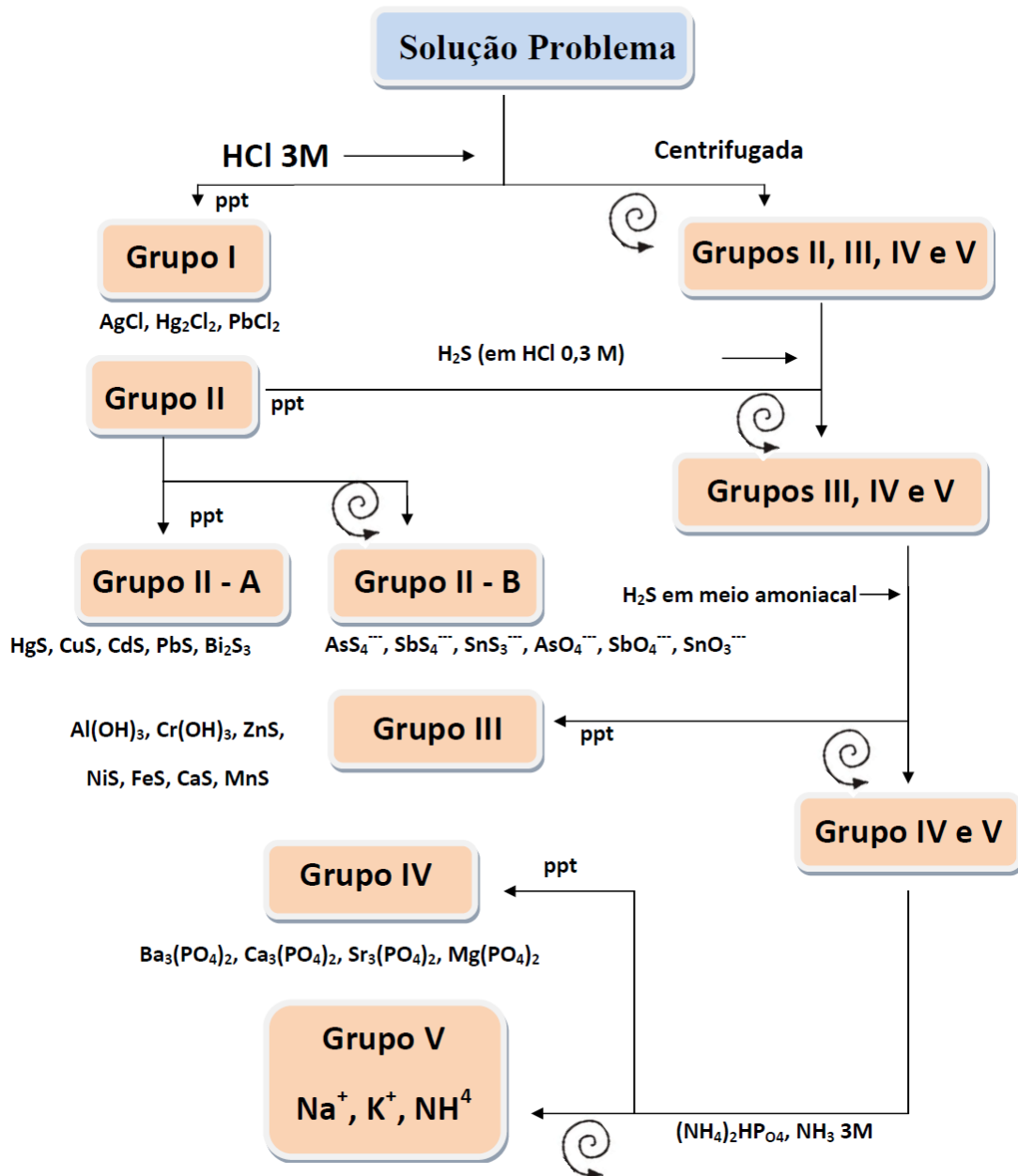
<i>Grupo</i>	Reagente coletor Do grupo	Características do Grupo	(Cátions)
<i>I</i>	Cloreto (Cl) HCl dil.	↓ Cloretos insolúveis em HCl dil.	Pb ²⁺ , Ag ²⁺ , Hg ²⁺
<i>II – A</i>	Sulfeto (S ²⁻) H ₂ S em presença de HCl dil.	↓ Sulfetos insolúveis Em HCl dil.	Hg ²⁺ , Cu ²⁺ , Cd ²⁺ Bi ³⁺ , Pb ²⁺
<i>II – B</i>	Sulfeto (S ²⁻) H ₂ S em presença de HCl dil.	↓ Sulfetos insolúveis em HCl dil.	As ³⁺ , Sb ³⁺ , Sn ³⁺
<i>III – A</i> <i>Grupo de Ferro</i>	NH ₄ OH Em presença de NH ₄ Cl	↓ Hidróxidos precipitáveis em NH ₄ OH + NH ₄ Cl Al (OH) ₃ , Cr(OH) ₃ , Fe(OH) ₃	Al ³⁺ , Cr ³⁺ , Fe ³⁺
<i>III – B</i> <i>Grupo de Zinco</i>	(NH ₄) ₂ S Em presença de NH ₄ OH e NH ₄ Cl	↓ Sulfetos precipitáveis por (NH ₄) ₂ S em presença de NH ₄ Cl, NiS, CaS	Ni ²⁺ , Ca ²⁺ Mn ²⁺ , Zn ²⁺
<i>IV</i> <i>Grupo do Cálcio</i>	(HPO ₄ ²⁻) em presença de ácido em meio amociacal (NH ₄)HPO ₄		Mg ²⁺ , Ba ²⁺ Sr ²⁺ , Ca ²⁺
<i>V</i> <i>Grupo dos</i> <i>Metais Alcalinos</i>	Sem Reagente do Grupo Sem Precipitante	Solúveis em água	K ⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺ íons que não precipitam nos grupos anteriores

Grupo IV – Reagente (NH₄OH e NH₄Cl)



N.B – Caso o reagente do grupo IV = (NH₄)₂CO₃ / NH₄OH + NH₄Cl o Mg⁺⁺ precipitará no grupo V.

Figura 1- Esquema da Análise Sistemática dos Cátions



Primeiro Grupo de Cátions

Chumbo (II), Mercúrio (I) e Prata (I)

Reagente do grupo: ácido clorídrico diluído 2M

Reação do grupo: precipitado branco de cloreto de chumbo (PbCl_2), cloreto de mercúrio (I) (Hg_2Cl_2) e cloreto de prata (AgCl).

Chumbo, Pb: características analíticas do Pb^{2+} .

O chumbo é um metal cinza azulado com uma alta densidade ($11,48 \text{ g mL}^{-1}$). Dissolve-se facilmente em solução de concentração média de ácido nítrico (8M), produzindo os íons chumbo (II).

Os produtos de análise: Ligas metálicas (solda, fusíveis, projéteis), canos, munição, baterias, minérios (galena- PbS , cerusita- PbCO_3 , anglesita- PbSO_4), inseticidas, vernizes, esmaltes, tintas (zarcão), antidetonante da gasolina [$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$], recobrimento de cabos telefônicos, chapas contra radiações.

Usado, principalmente, na forma de acetato de chumbo, como adstringente em loções e tinturas de cabelo.

As principais reações:

1- Ácido clorídrico diluído (ou cloretos solúveis): forma-se um precipitado branco (cloreto de chumbo) em solução fria e não muito diluída.

2- Ácido sulfúrico em meio neutro ou ligeiramente ácido: forma-se um precipitado preto de sulfeto de chumbo.

3- Cromato de potássio em solução neutra de ácido acético ou de amônia: forma-se um precipitado amarelo de cromato de chumbo. Ele é dissolvido em ácido nítrico ou hidróxido de sódio.

4- Iodeto de potássio: precipitado amarelo de iodeto de chumbo: A solução mais concentrada de iodeto de potássio (6M) dissolve o precipitado e forma íons tetraiodoplumbato (II) ($[\text{PbI}_4]^{2-}$). Ele é moderadamente solúvel em água fervente, dando uma solução incolor, da qual se separa por resfriamento, formando lâminas amarelo-douradas.

5- Hidróxido de sódio: forma-se um precipitado branco de hidróxido de chumbo.

6. Ácido sulfúrico diluído (ou sulfatos solúveis): precipitado branco de sulfato de chumbo.

7- Ensaios por via seca: Ensaios do maçarico de sopro: quando um sal de chumbo é aquecido na presença de um carbonato alcalino sobre carvão vegetal, obtém-se uma pérola maleável de chumbo (que é mole e marcará o papel) circundada por uma incrustação amarela de monóxido de chumbo.

Mercúrio, Hg: características analíticas do Hg_2^{2+} .

O mercúrio é um metal branco prateado, líquido nas temperaturas normais e apresenta um peso específico de $13,534 \text{ g mL}^{-1}$ a 25°C . Não é atacado pelo ácido clorídrico ou pelo ácido

sulfúrico 2M, mas reage prontamente com o ácido nítrico. A frio e em concentração média de ácido nítrico (8M), com um excesso de mercúrio produz íons mercúrio (I) e com excesso de ácido nítrico concentrado a quente, formam-se íons de mercúrio (II). O ácido sulfúrico concentrado, a quente, também dissolve o mercúrio. Se o mercúrio estiver em excesso, serão obtidos íons mercúrio (I) e se o ácido estiver em excesso, serão os íons mercúrio

Os produtos de análise: Minérios (cinábrio- HgS), amálgamas (Hg- Cd “odontologia”), tubos fluorescentes, lâmpadas ultravioleta, tintas submarinas (HgO), produtos farmacêuticos, inseticidas, detonadores.

Como cloreto mercúrico, tem ação antibactericida e como cloreto amomercúrico, utilizado no tratamento de infecção da pele. Porém, em ambos os casos, apresenta efeito tóxico (uso desaprovado).

As principais reações:

1 - Ácido clorídrico diluído (ou cloretos solúveis): Precipitado branco de cloreto de mercúrio (I) calomelano. O precipitado é insolúvel em ácidos diluídos, porém solúvel em água régia (HNO₃/HCl: 1/3) formando o cloreto de mercúrio (II). Comparando o comportamento do cloreto de chumbo, visto na seção anterior, com o cloreto de mercúrio (I) em solução de amônia são observadas alterações (diferenças dos íons mercúrio (I), chumbo (II) e prata (I)). Isso é devido a conversão do precipitado numa mistura de amido-cloreto de mercúrio (II) e mercúrio metálico, formando dois precipitados insolúveis. O nome calomelano é de origem grega, que significa preto bonito, e se deve a mistura proveniente da dissolução do cloreto de mercúrio (I) em amônia. O aminocloreto de mercúrio (II) é um precipitado branco, mas o mercúrio finamente dividido o torna preto brilhante.

2-Solução de amônia: precipitado preto que é uma mistura de mercúrio metálico e amidonitrato básico de mercúrio (II), que é ele mesmo um precipitado branco. Essa reação pode ser utilizada para diferenciar os íons mercúrio (I) e mercúrio (II).

3- Cloreto de estanho (II): reduz os íons mercúrio (I) a mercúrio metálico, apresentando-se sob a forma de um precipitado preto acinzentado. Os íons mercúrio (II) reagem de modo semelhante.

Prata, Ag: características analíticas do Ag⁺.

A prata é um metal branco, maleável e ductil. Apresenta um elevado peso específico (10,5 g.mL⁻¹) e funde a 960,5°C. É insolúvel em ácido clorídrico, sulfúrico diluído (1M) e nítrico diluído (2M). Dissolve-se em ácidos mais concentrados, tais como: ácido nítrico (8M) ou em ácido sulfúrico concentrado a quente. A prata em solução forma íons monovalentes incolores.

Produtos de análise: Minérios (argentita- Ag₂S, pirargirita- Ag₃SbS₃, prata- córnea- AgCl, proustita- Ag₃AsS₃), objetos de joalheria, aparelhos elétricos (relés), moedas, espelhos, indústria fotográfica (filmes), resíduos da calcinação de piritas e da purificação do chumbo e cobre (barro- eletrolítico).

Na forma de nitrato ou acetato, usada como desinfetante e em preparações anti-tabagismo. Ainda como nitrato de prata utilizada na oftalmologia, tratamento de verrugas e pequenos tumores de pele, redução de infecção por queimadura severas e adstringente.

As principais reações:

1- Ácido clorídrico diluído (ou cloretos solúveis): Precipitado branco de cloreto de prata. Na presença de ácido clorídrico concentrado, amônia diluída, cianeto de potássio e tiosulfato de sódio o precipitado é dissolvido, formando os respectivos íons complexos: dicloroargentato ($[AgCl_2]^-$), diaminoargentato ($[Ag(NH_3)_2]^+$), dicianoargentato ($[Ag(CN)_2]^-$) e ditiosulfatoargentato ($[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$). A reação de formação desse último complexo ocorre na fixação de negativos fotográficos ou positivos, após a revelação. A fixação compreende a retirada do excesso de cloreto de prata ou outro halogeneto de prata, que não foi decomposto pela luz solar ou radiação ultravioleta em prata metálica, tornando o negativo revelado insensível à luz.

2- Iodeto de potássio: precipitado amarelo de iodeto de prata. O precipitado é insolúvel em amônia diluída ou concentrada, mas dissolve-se rapidamente em cianeto de potássio e em tiosulfato de sódio, formando íons complexos.

3- Cromato de potássio em solução neutra: Precipitado vermelho de cromato de prata. O precipitado é solúvel em ácido nítrico diluído e em solução de amônia, sendo que nesta última forma-se íon complexo. A solução acidificada torna-se laranja pela formação de íons dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$) na reação.

4- Ensaio por via seca (ensaio do maçarico de sopro): quando um sal de prata é aquecido com um carbonato alcalino sobre carvão, forma-se uma pérola branca, maleável, sem qualquer incrustação de óxido, facilmente solúvel em ácido nítrico. A solução é imediatamente precipitada pelo ácido clorídrico diluído, porém o ácido sulfúrico bastante diluído não produz o mesmo efeito (diferença do chumbo).

SEPARAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DOS CÁTIONS DO GRUPO I

1) Transferir 30 ml da mistura dos cátions do grupo I para um tubo de ensaio e adicionar 10 ml ácido clorídrico 2 M até precipitação total. Decantar.

Precipitado: $PbCl_2$ e $AgCl$.

Sobrenadante: possível presença de cátions de outros grupos.

2) Decantar e verificar se a precipitação foi completa pela adição de 1 gota de HCl 6 mol/L ao sobrenadante;

Adicionar 2 mL de água destilada contendo 3 gotas de HCl 6 mol/L;

Agitar bem e filtrar e separar o sobrenadante para análises dos demais grupos, caso necessário, se não deve desprezá-lo;

Repetir o procedimento de lavagem do mesmo modo e chamar o precipitado de Precipitado I;

3) Transferir o precipitado com um pouco de água desionizada para um béquer. Ferver. Se permanecer resíduo, supõe-se presença de $AgCl$. No caso de solubilidade total, supõe-se somente presença de $PbCl_2$.

4) Ao Precipitado I, adicionar cerca de 4,0 mL de água destilada e aquecer em banho-maria durante três minutos, agitando constantemente;

5) Filtrar, decantar e separar o líquido sobrenadante, que pode conter Pb, em um tubo de ensaio;

6) Tratar o sobrenadante adicionando-se a seguir 2 gotas de ácido acético 6 mol/L e 4 gotas de K_2CrO_4 1 mol/L; o aparecimento de um pp amarelo indica presença de chumbo. O aparecimento de um precipitado amarelo indicam a presença de Pb^{2+}

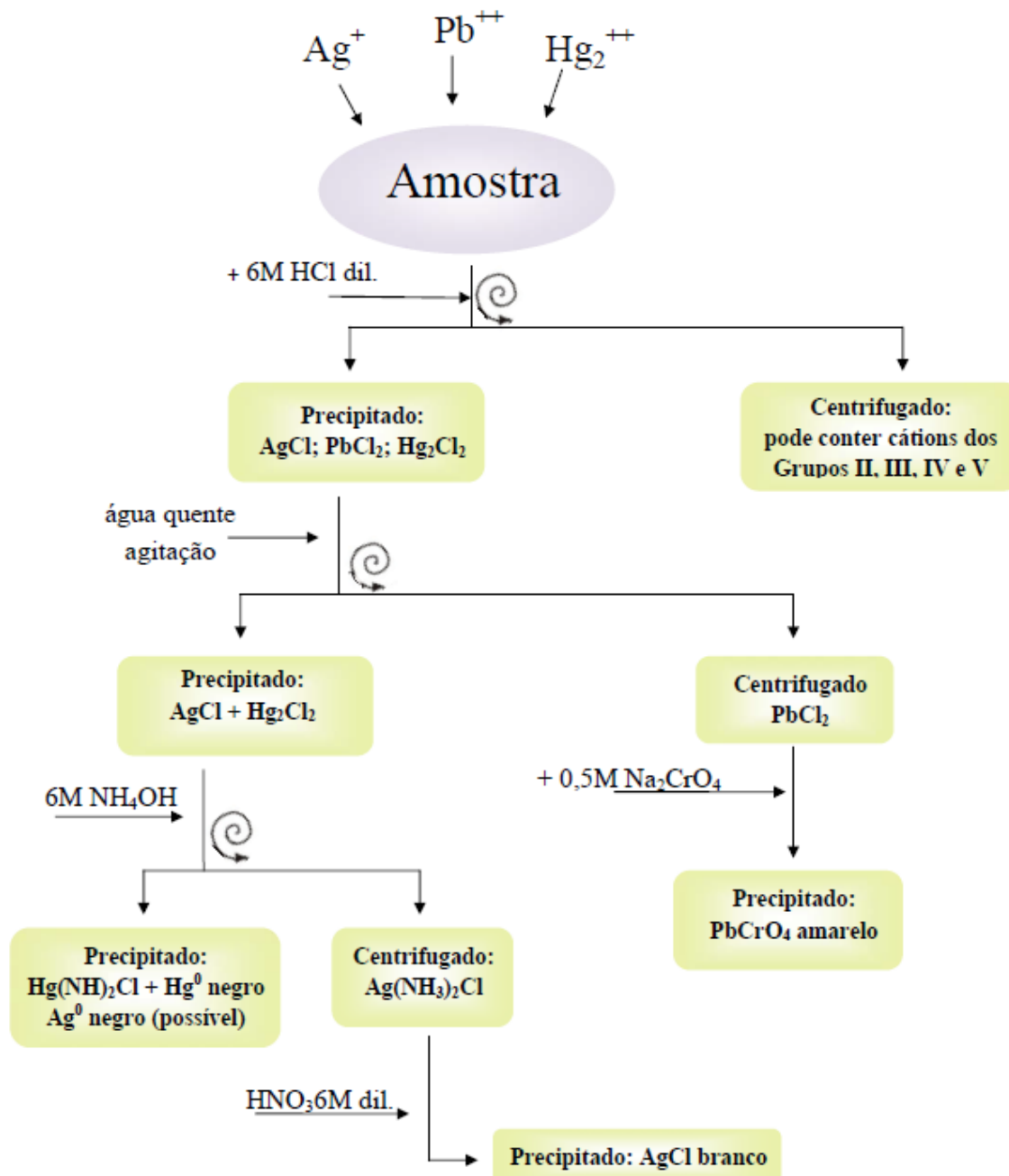
6) Adicionar, ao precipitado, 10 gotas de hidróxido de amônio 6 M, obtendo o precipitado 2 e sobrenadante 2 em tubo de ensaio, o qual conterà íon prata.

Ao precipitado lavado adicionar 2 mL de NH_4OH 6 mol/L e agitar bem; filtrar e o aparecimento de um precipitado preto ou cinza escuro indicam a presença de Hg^{2+}

7) Ao líquido sobrenadante, retirado do item 6, adicionar 3,0 mL de HNO_3 6 mol/L e o aparecimento de um precipitado branco indica a presença de Ag^+ .

Figura 2. Protocolo de Análise do Grupo 1 de Cátions

O grupo I de cátions se distingue dos outros grupos pelo fato de formar cloretos insolúveis. O agente precipitante é o ácido clorídrico.



SEPARAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DO 1º GRUPO DE CÁTIONS

1. Objetivo deste experimento:

2. Relação dos equipamentos e dos reagentes empregados nesta análise:

3. Esquema do procedimento experimental empregado utilizando um diagrama de blocos, em folha anexa.

4. Tabela de Dados Obtidos:

CÁTION ANALISADO	REAGENTE UTILIZADO	COR DO PPTO.	FÓRMULA QUÍMICA DO PPTO.	NOME QUÍMICO DO PPTO.	SOLUBILIDADE EM ÁGUA
Pb⁺⁺					
Ag⁺					
Hg₂⁺⁺					

5. REAÇÕES QUÍMICAS OBSERVADAS:

Escrever as reações químicas observadas na separação e identificação de cada cátion, indicando os nomes de todos os componentes das mesmas:

⇒ **Cátion Prata - Ag⁺**

1) _____

2) _____

3) _____

⇒ **Cátion Chumbo (II)- Pb⁺⁺**

1) _____

2) _____

3) _____

4) _____

⇒ **Cátion Mercúrio (I) - Hg_2^{++}**

1) _____

2) _____

3) _____

6.CONCLUSÃO: Foi possível atingir o objetivo proposto? Justificar.

QUESTIONÁRIO – 1º Grupo de Cátions

1. Quais os componentes do primeiro grupo de cátions?

FÓRMULA DO CÁTION	NOME DO CÁTION

2. Qual a propriedade destes cátions?

3. Que propriedade do chumbo II é utilizada para separá-lo dos demais cátions?

4. Que propriedade do cátion prata é utilizada para separá-lo dos demais cátions?

5. Que cuidados são necessários na utilização da água régia?

6. Sobre a filtração e a centrifugação responder:

A) Qual finalidade desses processos?

B) Quais as vantagens e desvantagens de cada processo?

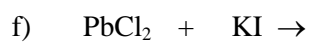
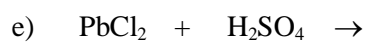
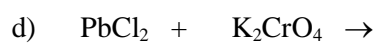
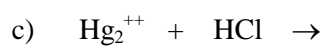
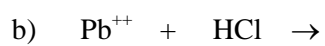
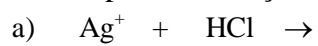
C) Que cuidados são necessários para realizar uma boa filtração?

7. Dar o nome do composto químico: $[Ag (NH_3)_2] Cl$.

8. Dar a função de cada substância abaixo na marcha analítica do primeiro grupo de cátions:

SUBSTÂNCIA	FUNÇÃO
ÁCIDO CLORÍDRICO	
ÁCIDO NÍTRICO	
ÁCIDO SULFÚRICO	
ACETATO DE SÓDIO	
ÁGUA RÉGIA	
CLORETO ESTANOSO	
CROMATO DE POTÁSSIO	
HIDRÓXIDO DE AMÔNIO	
IODETO DE POTÁSSIO	
ÁGUA QUENTE	

8. Completar as reações químicas indicando o nome do precipitado formado, quando houver:



Segundo Grupo de Cátions

Os íons deste grupo são: mercúrio (II), chumbo (II), bismuto (III), cobre (II), cádmio (II), arsênio (III) e (V), antimônio (III) e (V), estanho (II) e (IV).

Reagente do grupo: sulfeto de hidrogênio (gás ou solução aquosa saturada). O ácido sulfídrico (H_2S) pode ser gerado por aquecimento da tioacetamida (CH_3CSNH_2).

Reação do grupo: precipitados de cores diferentes; sulfeto de mercúrio (II) HgS (preto), sulfeto de chumbo (II) PbS (preto), sulfeto de cobre (II) CuS (preto), sulfeto de cádmio CdS (amarelo), sulfeto de bismuto (III) Bi_2S_3 (marrom), sulfeto de arsênio (III) As_2S_3 (amarelo), sulfeto de arsênio (V) (amarelo), sulfeto de antimônio (III) Sb_2S_3 (laranja), sulfeto de antimônio (V) (laranja), sulfeto de estanho (II) SnS (marrom) e sulfeto de estanho (IV) SnS_2 (amarelo).

As reações que envolvem o uso de tioacetamida devem ser sempre conduzidas na **CAPELA**. Os tubos devem permanecer até cessar a liberação do gás H_2S .

Mercúrio, Hg- Mercúrio (II)

As propriedades físico- químicas mais importantes desse metal já foram descritas.

As principais reações:

1- Sulfeto de hidrogênio (gás sulfídrico ou solução aquosa saturada).

Na presença de ácido clorídrico diluído, forma-se de início um precipitado branco de clorossulfeto de mercúrio (II) (reação 1), que se decompõe por adição de novas quantidades de sulfeto de hidrogênio, formando-se um precipitado preto de sulfeto de mercúrio (II). O precipitado formado é insolúvel em água, ácido nítrico diluído a frio e a quente, hidróxidos alcalinos e no sulfeto ou polissulfeto de amônio. Ele é solúvel em sulfeto de sódio (2M) formando os íons complexos dissulfomercurato (II) ($[HgS_2]^{2-}$). Esses íons complexos são convertidos novamente em sulfeto de mercúrio (II) com a adição de cloreto amônio. O precipitado é também solúvel em água régia ($HCl:HNO_3/3:1$).

2- Hidróxido de sódio, quando adicionado em pequenas quantidades: precipitado vermelho pardacento com composição variada; se a adição for estequiométrica, a cor do precipitado muda para amarela, devido à formação do óxido de mercúrio (II). O precipitado é insolúvel em excesso de hidróxido de sódio e solúvel em ácidos. Essa reação é característica para íons mercúrio (II) e pode ser utilizada para diferenciar o mercúrio (II) do mercúrio (I).

3- Cloreto de estanho (II), quando adicionado em quantidades moderadas: precipitado branco acetinado de cloreto de mercúrio (I) (calomelano). Essa reação é muito utilizada para remover o excesso de íons estanho (II), empregada na redução preliminar, em titulações de óxido-redução. Se for adicionado mais reagente, prosseguirá a redução do cloreto de mercúrio (I) à sua forma elementar, preto.

4- Ensaio por via seca: todos os compostos de mercúrio, independentemente de sua valência, produzem mercúrio metálico, quando aquecidos na presença de um excesso de carbonato de sódio anidro.

Bismuto, Bi

O bismuto é um metal quebradiço, cristalino e de coloração branca avermelhada. Funde a 271,5°C. Ele é insolúvel em ácido clorídrico, devido a seu potencial normal (0,2V)² e solúvel em ácidos oxidantes, tais como ácido nítrico concentrado, água - régia e ácido sulfúrico concentrado a quente. O bismuto forma íons trivalentes e pentavalentes. O mais comum é o trivalente, Bi³⁺. O hidróxido, Bi(OH)₃, é uma base fraca; portanto, os sais de bismuto hidrolisam-se rapidamente.

O íon bismutita, BiO⁺, forma sais insolúveis, como o cloreto de bismutita, BiOCl, com a maioria dos íons. Se desejarmos manter o bismuto em solução, devemos acidificar a solução, quando o equilíbrio acima se desloca para a esquerda.

O bismuto pentavalente forma o íon bismutato, BiO₃⁻. A maioria de seus sais é insolúvel em água.

Produtos de análise: Minérios (bismutina- Bi₂S₃, bismita- Bi₂O₃), ligas com Sn.Cd.Pb, perlas artificiais (BiOCl)...

Compostos de bismuto têm sido usados por suas propriedades antiácidas e adstringentes em uma variedade de distúrbios gastro-intestinais e aplicados topicamente em distúrbios da pele. Alguns sais de bismuto são utilizados no tratamento de úlceras pépticas. Uso excessivo e prolongado pode levar ao acúmulo de bismuto, podendo causar danos no fígado e encefalopatia.

As principais reações:

1- Sulfeto de hidrogênio (gás sulfídrico ou solução aquosa saturada): precipitado preto de sulfeto de bismuto. O precipitado é insolúvel em ácidos diluídos a frio e em sulfeto de amônio, e solúvel nos ácidos nítrico diluído e clorídrico concentrado, ambos a quente.

2- Solução de amônia: sal básico, branco, de composição variável. O precipitado é insolúvel em excesso de reagente (diferente do cobre ou cádmio).

3. Hidróxido de sódio: O hidróxido existente nos reagentes reage com íons bismuto (III) (reação 1). O hidróxido de bismuto (III) formado é então reduzido pelos íons tetrahydroxiestanato (II), produzindo bismuto metálico e íons hexahydroxiestanato (IV).

O reagente deve ser recém- preparado e o ensaio deve ser realizado a frio. Ele decompõe-se lentamente, formando um precipitado preto de estanho metálico.

O estanho é tetravalente no íon hexahydroxiestanato (IV). O aquecimento acelera a decomposição.

4- Água: Quando uma solução de um sal de bismuto é colocada num grande volume de água, forma-se um precipitado branco do sal básico correspondente, o qual é solúvel em ácidos minerais diluídos, mas é insolúvel em ácido tartárico (distinção do antimônio) e hidróxidos (distinção do estanho):

Cobre, Cu

O cobre é um metal vermelho- pálido, macio, maleável e dúctil. Funde a 1038°C. Devido a seu potencial normal ser positivo (+0,34V para o par Cu/Cu²⁺), é insolúvel em ácido clorídrico e ácido sulfúrico diluído, embora na presença de oxigênio possa ocorrer alguma solubilização. O ácido nítrico, medianamente concentrado (8M), ácido sulfúrico concentrado a quente e água régia dissolvem rapidamente o cobre.

Existem duas séries de compostos de cobre. Os compostos de cobre (I) são derivados de óxidos de cobre (I) vermelho, Cu_2O e contém íons cobre (I), Cu^+ . Tais compostos são incolores, a maioria dos sais de cobre (I) é insolúvel em água e seu comportamento geralmente assemelha-se ao dos compostos de prata (I). Eles se oxidam rapidamente a compostos de cobre (II), que são provenientes do óxido de cobre (II) preto, CuO . Os compostos de cobre (II) contêm os íons cobre (II), Cu^{2+} . Os sais de cobre (II) são geralmente azuis, tanto no estado sólido hidratado como em soluções aquosas diluídas. A coloração é, na verdade, característica dos íons tetraaquocuprato (II), $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. Os sais anidros de cobre (II), tais como sulfato de cobre (II) anidro, CuSO_4 , são brancos ou levemente amarelados. Na prática, somente os íons cobre (II) são importantes, portanto, apenas suas reações serão consideradas.

Produtos de análise: Minérios (calcopirita- CuFeS_2 , malaquita- $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), ligas metálicas (latão, bronze), moedas, material elétrico...

Cobre é um elemento-traço essencial ao organismo, complexos com cobre são utilizados como agentes colorantes na área de alimentos, na medicina e em cosméticos, sulfato e outros sais de cobre têm ação adstringente. Cobre também pode ser utilizado como contraceptivo uterino em dispositivos (diu).

As principais reações:

1- Sulfeto de Hidrogênio (gás sulfídrico ou solução aquosa saturada): precipitado preto de sulfeto de cobre (II). O precipitado é insolúvel em ácido sulfúrico diluído (1M) fervente (diferença do cádmio), em hidróxido de sódio, sulfeto de sódio e em sulfeto de amônio, e só é ligeiramente solúvel em polissulfetos. O ácido nítrico concentrado a quente dissolve o sulfeto de cobre (II), liberando o enxofre em forma de um precipitado branco. Quando fervido por mais tempo, o enxofre é oxidado a ácido sulfúrico e obtém-se uma solução límpida azul. O precipitado é também solubilizado em solução de cianeto de potássio formando os íons tetracianocuprato (I) ($[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$) e dissulfeto (S_2^{2-}) incolores. Quando exposto ao ar, no estado úmido, o sulfeto de cobre (II) tende a oxidar-se a sulfato de cobre (II) (CuSO_4) tornando-se solúvel. Neste processo, há uma considerável liberação de calor. Um papel de filtro, contendo sulfeto de cobre (II), jamais deve ser jogado em qualquer cesta de lixo que contenha papéis ou outras substâncias inflamáveis, devendo-se, em primeiro lugar, lavá-lo com água corrente.

2- Solução de Amônia, quando escassamente adicionada: precipitado azul de um sal básico (sulfato básico de cobre). O precipitado é solúvel em excesso de reagente, obtendo-se uma coloração azul intensa, devido à formação de íons complexos tetraminocuprato (II) ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$). Se a solução contém sais de amônio, não ocorre a precipitação, mas, de qualquer forma, aparece uma coloração azul. A reação é característica para íons cobre (II) na ausência de níquel.

3- Hidróxido de Sódio em Solução a Frio: precipitado azul de hidróxido de cobre (II). O precipitado é insolúvel em excesso de reagente. Quando aquecido, ele se converte em óxido de cobre (II) (CuO) preto, por desidratação. Na presença de solução de ácido tartárico ($\text{HOOC} \cdot [\text{CH}(\text{OH})_2] \text{COOH}$) ou ácido cítrico ($\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$), o hidróxido de cobre (II) não é precipitado por soluções de álcalis cáusticos, mas a solução adquire uma forte coloração azul. Se a solução alcalina for tratada com certos agentes redutores, tais como hidroxilamina, hidrazina, glucose e acetaldeído, forma-se um precipitado amarelo de hidróxido de cobre (I) por aquecimento e é convertido em óxido de cobre (I)

vermelho (Cu₂O), por ebulição. A solução alcalina do sal de cobre (II), contendo ácido tartárico é conhecida como reagente de Fehling; contém o íon complexo [Cu(COO.CHO)]²⁻.

4- Cianeto de Potássio: quando adicionado moderadamente, forma, de início, um precipitado amarelo de cianeto de cobre (II).

Que se decompõe rapidamente em cianeto de cobre (I) branco e cianogênio (gás extremamente venenoso).

Em excesso de reagente, o precipitado dissolve-se, formando o complexo incolor de tetracianocuprato (I) ([Cu(CN)₄]³⁻). Esse complexo formado apresenta uma alta estabilidade que pode ser comprovada na presença do gás sulfídrico. Nessa situação, o precipitado de sulfeto de cobre (I) não é formado devido à baixa quantidade de íons cobre (I).

5- Hexacianoferrato (II) de Potássio: Precipitado marrom avermelhado de hexacianoferrato (II) de cobre em meio neutro ou ácido. O precipitado é solúvel em amônia, formando-se íons complexo de tetramina de cobre ([Cu(NH₃)₄]²⁺), coloração azul- escura e ele é decomposto pelo hidróxido de sódio, formando-se o hidróxido de cobre (II) (Cu(OH)₂), azul.

7- Ensaio por Via Seca

a) Ensaio do maçarico de sopro. Quando os compostos de cobre são aquecidos com carbonatos alcalinos sobre carvão, forma-se cobre metálico vermelho e não se observa nenhum óxido.

b) Pérola de Bórax. Verde quando aquecida, e azul quando resfriada após aquecimento em chama oxidante; vermelha em chama redutora, sendo que melhores resultados são obtidos pela adição de traços de estanho.

c) Ensaio da chama. Verde, principalmente na presença de halogenetos, por exemplo, umedecendo com ácido clorídrico concentrado antes do aquecimento.

cádmio, Cd

O cádmio é um metal branco, prateado, maleável e dúctil. Funde a 321°C. Dissolve-se lentamente em ácidos diluídos, com liberação de hidrogênio (devido a seu potencial de eletrodo negativo). Ele forma íons divalentes, incolores.

Produtos de Análise: Minérios de zinco, ligas metálicas (Wood- Cd.Bi.Sn.Pb, cimento dentário- Cd.Hg, solda- Cd.Pb.Sn).

As principais reações:

1- Sulfeto de Hidrogênio (gás sulfídrico ou solução aquosa saturada): precipitado amarelo de sulfeto de Cádmio.

A reação é reversível; se a concentração do ácido forte for superior a 0,5M, a precipitação será incompleta. Os ácidos concentrados dissolvem o precipitado por essa razão. O precipitado é insolúvel em cianeto de potássio, que distingue os íons cádmios dos íons cobre.

2- Solução de Amônia, quando adicionada gota a gota: precipitado branco de hidróxido de cádmio (II).

O precipitado dissolve-se em ácido, quando o equilíbrio se desloca para a esquerda. Um excesso de reagente dissolve o precipitado com formação de íons tetraminocadmiato (II) ([Cd(NH₃)₄]²⁺), complexo incolor.

3- Cianeto de Potássio: precipitado branco de cianeto de cádmio, quando adicionado lentamente à solução.

Um excesso de reagente dissolve o precipitado com formação de íons tetracianocadmiato (II) ($[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$), complexo incolor. Esse complexo não é estável, sendo que na presença de gás sulfídrico precipita o sulfeto de cádmio. Com isso, serve como base para a separação dos íons cobre e cádmio, de acordo com a estabilidade dos complexos.

4- Ensaio por Via Seca:

a) Ensaio do maçarico de sopro: todos os compostos de cádmio, quando aquecidos com carbonato alcalino sobre carvão, produzem uma incrustação marrom de óxido de cádmio, CdO .

b) Ensaio de ignição: os sais de cádmio são reduzidos pelo oxalato de sódio a cádmio elementar, que se forma como um espelho metálico circundado por óxido de cádmio marrom. Pelo aquecimento com enxofre, o metal é convertido em sulfeto de cádmio amarelo.

Arsênio, As- Arsênio (III)

O arsênio é um sólido quebradiço, cinza- aço, que apresenta um brilho metálico. Sublima por aquecimento, evidenciando um odor característico de alho; por aquecimento num fluxo de ar, o arsênio queima com chama azul, produzindo vapores de óxido de arsênio (III), As_2O_3 . Todos os compostos de arsênio são venenosos. O elemento é insolúvel em ácido clorídrico e em ácido sulfúrico diluído; dissolve-se rapidamente em ácido nítrico diluído, produzindo íons arsenito, e ácido nítrico concentrado ou em água- régia ou em hipoclorito de sódio, formando arseniatos.

Duas séries de compostos de arsênio são comuns: a do arsênio (III) e a do arsênio (V). Os compostos de arsênio (III) podem ser derivados do trióxido de arsênio anfótero (As_2O_3), que produz sais, tanto com ácidos fortes (íons arsênio, As^{3+}) como com bases fortes (íons arsenitos, AsO_3^{3-}). Os compostos de arsênio (V) são derivados do pentóxido de arsênio (As_2O_5). Esse é o anidrido do ácido arsênico, H_3AsO_4 , que forma sais como o arseniato de sódio (Na_2AsO_4). O arsênio (V), portanto, existe em soluções, predominantemente, como íons arseniato (AsO_4^{3-}).

Para o estudo das reações, pode ser utilizada a solução de óxido de arsênio (III), As_2O_3 , ou arsenito de sódio, Na_2AsO_3 . O óxido de arsênio (III) não se dissolve em água fria, mas se obtém a dissolução completa por ebulição durante 30 minutos. A mistura pode ser resfriada sem perigo de precipitação do óxido.

Produtos de análise: Minérios (rejalgar- As_2S_2 , mispiquel- SAsFe), como impureza em muitos minérios e produtos industriais, ligas (munição), inseticidas, pirotécnica...

As principais reações:

1- Gás Sulfídrico: precipitado amarelo de sulfeto de arsênio (III). A solução deve estar fortemente ácida; se não houver ácido suficiente, somente se observará uma coloração amarela, devido à formação do As_2S_3 coloidal. O precipitado é insolúvel em ácido clorídrico concentrado (distinção e método de separação do Sb_2S_3 e SnS_2), mas se dissolve em ácido nítrico concentrado a quente.

A dissolução do precipitado nestas três soluções leva a formação dos íons tioarsenito (AsS_3^{3-}). Reacidificando essas soluções, eles se decompõem, formando o próprio precipitado e gás sulfídrico.

O sulfeto de amônio amarelo (polissulfeto de amônio), $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$, dissolve o precipitado, formando íons tioarseniato (AsS_4^{3-}). Ao acidificar essa solução, o precipitado de sulfeto de

arsênio (V) amarelo é formado, contaminado com enxofre (por causa da decomposição do excesso do reagente polissulfeto).

2- Nitrato de Prata: precipitado amarelo de arsenito de prata em solução neutra (distinção dos arseniados). O precipitado é solúvel tanto em ácido nítrico como em amônia.

3- Mistura Magnésiana (solução contendo $MgCl_2$, NH_4Cl e um pouco de NH_3): não forma precipitado (distinção do arseniado). Um resultado semelhante obtém-se com o reagente de nitrato de magnésio (solução contendo $Mg(NO_3)_2$, NH_4NO_3 e um pouco de NH_3).

Arsênio, As- Arsênio (V)

As propriedades do arsênio já foram resumidas.

Uma solução de hidrogenoarseniato dissódico, $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$, pode ser utilizada para o estudo destas reações. A solução deve conter algum ácido clorídrico diluído.

As principais reações:

1- Gás Sulfídrico: de imediato, não se forma precipitado algum na presença de ácido clorídrico diluído. Se continuar passando o gás, uma mistura de sulfeto de arsênio (III), As_2S_3 , e enxofre precipita-se lentamente. A precipitação é mais fácil numa solução a quente. Ao adicionar um grande excesso de ácido clorídrico concentrado e passar o gás sulfídrico rapidamente na solução fria, será precipitado o pentassulfato de arsênio amarelo, As_2S_5 ; em solução quente, o precipitado consiste em uma mistura de tri e pentassulfetos. Tanto o pentassulfeto de arsênio como o trissulfeto são rapidamente solúveis em hidróxidos alcalinos ou amônia, sulfeto de amônio, polissulfeto de amônio e carbonato de sódio ou de amônio. Acidificando-se essas soluções com ácido clorídrico, o pentassulfeto de arsênio é reprecipitado.

2- Solução de Nitrato de Prata: precipitado vermelho pardacento de arseniato de prata, Ag_3AsO_4 , a partir de soluções neutra (distinção do arsenito e fosfato que formam precipitados amarelos), solúvel em ácidos e em solução de amônia, mas insolúvel em ácido acético.

3- Mistura Magnésiana: precipitado branco, cristalino, de arseniato de magnésio e amônio, $Mg(NH_4)AsO_4 \cdot 6H_2O$, a partir de soluções neutras ou amoniacais (distinção do arsenito).

Tratando o precipitado branco com a solução de nitrato de prata, que contém algumas gotas de ácido acético, forma-se o arseniato de prata vermelho (distinção do fosfato), Ag_3AsO_4 .

4- Solução de molibdato de amônio: quando o reagente e o ácido nítrico são adicionados em considerável excesso a uma solução de arseniato, por ebulição (distinção dos arsenitos que não dão precipitados, e dos fosfatos que o produzem a frio ou após leve aquecimento), obtém-se um precipitado amarelo, cristalino, de arsenomolibdato de amônio, $(NH_4)_3AsMo_12O_{40}$. O precipitado é insolúvel em ácido nítrico, mas se dissolve em solução de amônia e em solução de álcalis cáusticos.

Antimônio, Sb- Antimônio (III)

O antimônio é um metal brilhante, branco prateado, que funde a $630^\circ C$. É insolúvel em ácido clorídrico e em ácido sulfúrico diluído. Dissolve-se, lentamente, em ácido sulfúrico

concentrado a quente, formando íons antimônio (III). O ácido nítrico oxida o antimônio, formando um produto insolúvel que pode ser considerado uma mistura de Sb_2O_3 e Sb_2O_5 . Esses anidridos podem ser dissolvidos em ácido tartárico. A água- régia dissolve o antimônio, formando íons antimônio (III).

São conhecidas duas séries de sais, derivados dos óxidos Sb_2O_3 e Sb_2O_5 , contendo, respectivamente, íons antimônio (III) e antimônio (V). Os compostos de antimônio (III) são facilmente dissolvidos em ácidos, quando os íons Sb^{3+} formados são estáveis. Se a solução for alcalinizada ou a concentração de íons hidrogênio diminuir por diluição, ocorrerá a hidrólise e, nessa ocasião, irão formar íons antimonila SbO^+ .

Os compostos de antimônio (V) contêm o íon antimoniato, SbO_4^{3-} . Suas características são semelhantes às dos correspondentes de arsênio.

Uma solução de cloreto de antimônio (III), $SbCl_3$, pode ser utilizada para o estudo destas reações.

Pode ser preparada pela dissolução do cloreto de antimônio (III) sólido ou do dióxido de antimônio (III), Sb_2O_3 , em ácido clorídrico diluído.

As principais reações:

O precipitado é solúvel em ácido clorídrico concentrado a quente (distinção e método de separação do sulfeto de arsênio (III) e sulfeto de mercúrio (II)), em polissulfeto de amônio (formando um tioantimoniato, SbS_4^{3-}) e em soluções de hidróxidos alcalinos (formando antimonito, SbO_2^- e tioantimonito, SbS_2^-). Acidificando o segundo e terceiro produto leva a formação do precipitado em estudo.

Produtos de Análise: Ligas metálicas (tipo de imprensa- Sb.Pb.Sn), cobertas de fios elétricos (Sb.Pb), placas de acumuladores, minérios (antimonita- Sb_2S_3 , kermesita- Sb_2OS_2), pirotécnica, indústria de borracha, de vidro, de esmaltes, de porcelana.

1. Sulfeto de hidrogênio (a partir de tioacetamida): NA CAPELA!!

2- Água: quando a solução for despejada em água, forma-se um precipitado branco de cloreto de antimonila ($SbO.Cl$) solúvel em ácido clorídrico e em ácido tartárico (diferença do bismuto). Com um grande excesso de água, produz-se o óxido hidratado $Sb_2O_3.xH_2O$.

3- Reagente ácido Fosfomolibdico ($H_3[PMo_{12}O_{40}]$): produz-se o “azul de molibdênio” com os sais de antimônio (III). Dos íons do grupo II, somente o estanho (II) interfere no ensaio.

Estanho, Sn- Estanho (II)

O estanho é um metal branco prateado, maleável e dúctil em temperaturas normais, mas a baixas temperaturas torna-se quebradiço, devido a sua transformação em outro estado alotrópico. Funde a $231,8^\circ C$.

O metal dissolve-se lentamente em ácido clorídrico diluído e ácido sulfúrico com formação de sais (estanhosos) de estanho (II). Os íons estanho (II) são formados com a dissolução do estanho em ácido nítrico, já os íons estanho (IV) são formados em ácido sulfúrico concentrado a quente e em água- régia.

Os compostos de estanho podem ser divalentes ou tetravalentes. Os compostos de estanho (II) ou estanhosos são geralmente incolores. Em solução ácida estão presentes os íons estanho (II), enquanto em soluções alcalinas se encontram os íons tetrahydroxiestanoato (II) ou estanita ($[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$). Os íons estanho (II) são fortes agentes da redução.

Os íons estanho (IV) ou compostos estânicos são mais estáveis. Em suas soluções aquosas estão presentes os íons hexahydroxiestanoato (IV) ou estanato ($[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$) em meio básico e os íons estanho (IV), meio ácido.

Utiliza-se para o estudo destas reações uma solução de cloreto de estanho (II) ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). A solução deve conter pelo menos 4% de ácido clorídrico livre (100mL de HCl concentrado por litro).

Produtos de análise: Minérios (cassiterita- SnO_2), ligas metálicas (bronze- Sn. Cu, tipos de imprensa- Sn.Pb.Sb, lata- Fe.Sn), “papel de prata”...

As principais reações:

1- Gás sulfídrico: forma-se um precipitado marrom de sulfeto de estanho (II) (SnS) a partir de soluções não muito ácidas.

O precipitado é solúvel em ácido clorídrico concentrado, em polissulfeto de amônio amarelo formando o tioestanoato (SnS_3^{2-}). O sulfeto de estanho (II) é praticamente insolúvel em solução de sulfeto de amônio incolor e álcalis cáusticos.

2- Solução de Hidróxido de Sódio: precipitado branco de hidróxido de estanho (II), solúvel em excesso de Álcali.

3- Solução de Cloreto de Mercúrio (II): forma-se um precipitado branco de cloreto de mercúrio (I), calomelano, se o reagente for adicionado em grande quantidade e rapidamente. Se os íons estanho estiverem em excesso, o precipitado irá se tornar cinza, por aquecimento, devido a uma posterior redução a mercúrio metálico.

Estanho, Sn- Estanho (IV)

As propriedades do estanho metálico forma descritas no início do item 4.2.8.

Para o estudo destas reações, pode ser utilizada uma solução de hexaoroestanho (IV) de amônio.

As principais reações:

1- Gás Sulfídrico: precipitado amarelo de sulfeto de estanho (IV) (SnS_2) a partir de soluções ácidas diluídas 0,3M.

O precipitado é solúvel em ácido clorídrico concentrado, em solução de hidróxidos alcalinos e também em sulfeto e polissulfeto de amônio. A acidificação dessas soluções favorece a formação do precipitado em estudo.

2- Solução de cloreto de mercúrio (II): nenhum precipitado (diferença do estanho (II)).

3- Ferro Metálico: reduz os íons estanho (IV) a estanho (II):

SEPARAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DOS CÁTIONS DO GRUPO II - A

1) Passar a amostra (mistura dos cátions do grupo II - A) para o tubo de ensaio e adicionar tioacetamida com HCl 0,3 M, aquecer em banho-maria. Decantar.

Precipitado: $\text{CuS} \downarrow$, $\text{Bi}_2\text{S}_3 \downarrow$.

Sobrenadante: possível presença de cátions de outros grupos.

2) Decantar o precipitado e transferir com um pouco de ácido nítrico 6N para um tubo de ensaio. Ferver em banho-maria. Há dissolução completa do precipitado. Adicionar gota a gota, lentamente, hidróxido de amônio (1:1) até pH alcalino.

Precipitado: $\text{Bi}(\text{OH})_3 \downarrow$

Sobrenadante: Cu^{2+}

3) Testes para o precipitado: Diluir o precipitado com gotas de HCl 2M e acrescentar gota a gota de KI 10% até formação do precipitado de iodeto de bismuto (III).

Testes com o sobrenadante: acrescentar ácido mineral diluído até pH neutro ou levemente ácido, após adicionar ferrocianeto de potássio até formação do precipitado.

SEPARAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DOS CÁTIONS DO GRUPO II - B

1) Passar a amostra (mistura dos cátions do grupo II - B) para o tubo de ensaio e adicionar tioacetamida com gotas de HCl 0,3 M, aquecer em banho-maria. Deixar decantar.

Precipitado: $\text{Sb}_2\text{S}_3 \downarrow$, $\text{SnS} \downarrow$.

Sobrenadante: possível presença de cátions de outros grupos.

2) Separar o precipitado do sobrenadante. Adicionar ao precipitado 2 ml de ácido clorídrico concentrado e aquecer até dissolução. Separar essa solução em dois tubos de ensaio.

Tubo de ensaio 1: adicionar um prego (Fe) – forma-se um pp preto. Presença de antimônio.

Tubo de ensaio 2: adicionar cloreto de mercúrio II – forma-se um pp branco. Presença de Sn^{2+} .

3) Testes para o precipitado do tubo de ensaio 1: Dissolver o precipitado com gotas de HNO_3 (1:1) e acrescentar gotas de tioacetamida até formação do precipitado de sulfeto de antimônio (III).

Figura 3. Protocolo de Análise do Grupo 2 de Cátions

II – A \Rightarrow Hg^{++} ; Bi^{3+} ; Cu^{++} ; Cd^{++}

II – B \Rightarrow As^{3+} ; Sb^{3+} ; Sn^{4+}

O grupo II de cátions se distingue dos outros grupos pelo fato de formar sulfetos insolúveis em meio ácido. O agente precipitante é o gás sulfídrico em meio ácido.

Os cátions do grupo II – B se diferenciam do grupo II – A por serem solúveis em sulfeto de amônio. Numa marcha analítica os cátions dos grupos II – A e II – B precipitam na forma de sulfetos em meio ácido e são separados pela lavagem do precipitado com $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

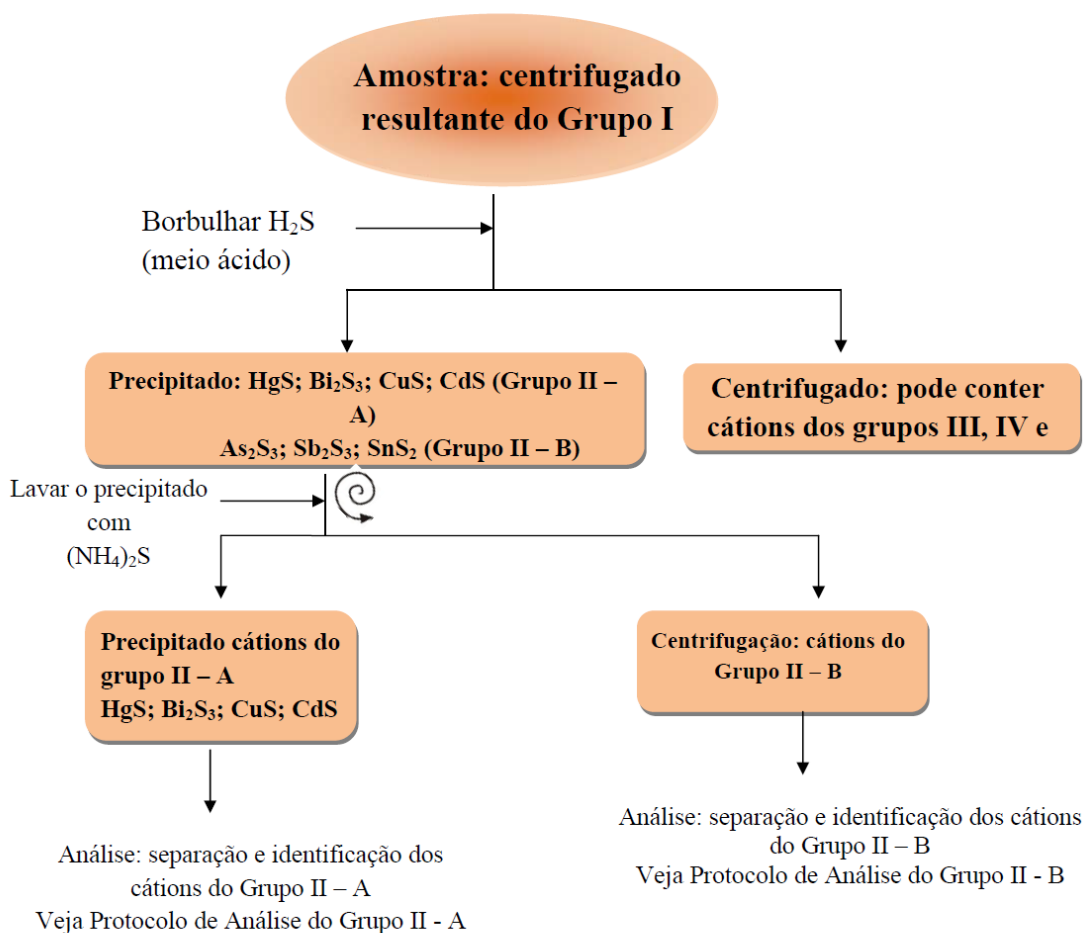


Figura 4. Protocolo de Análise do Grupo II = A

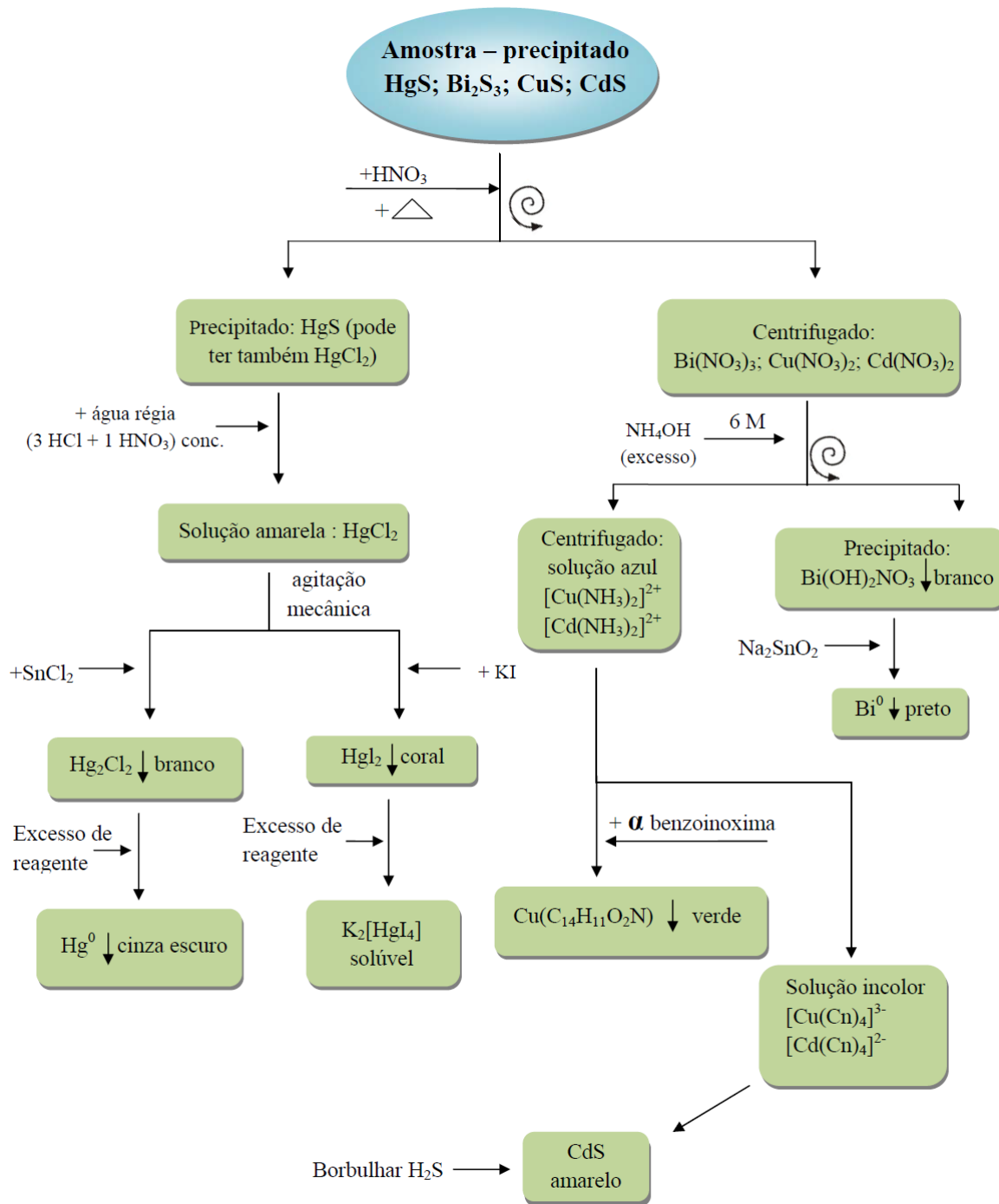
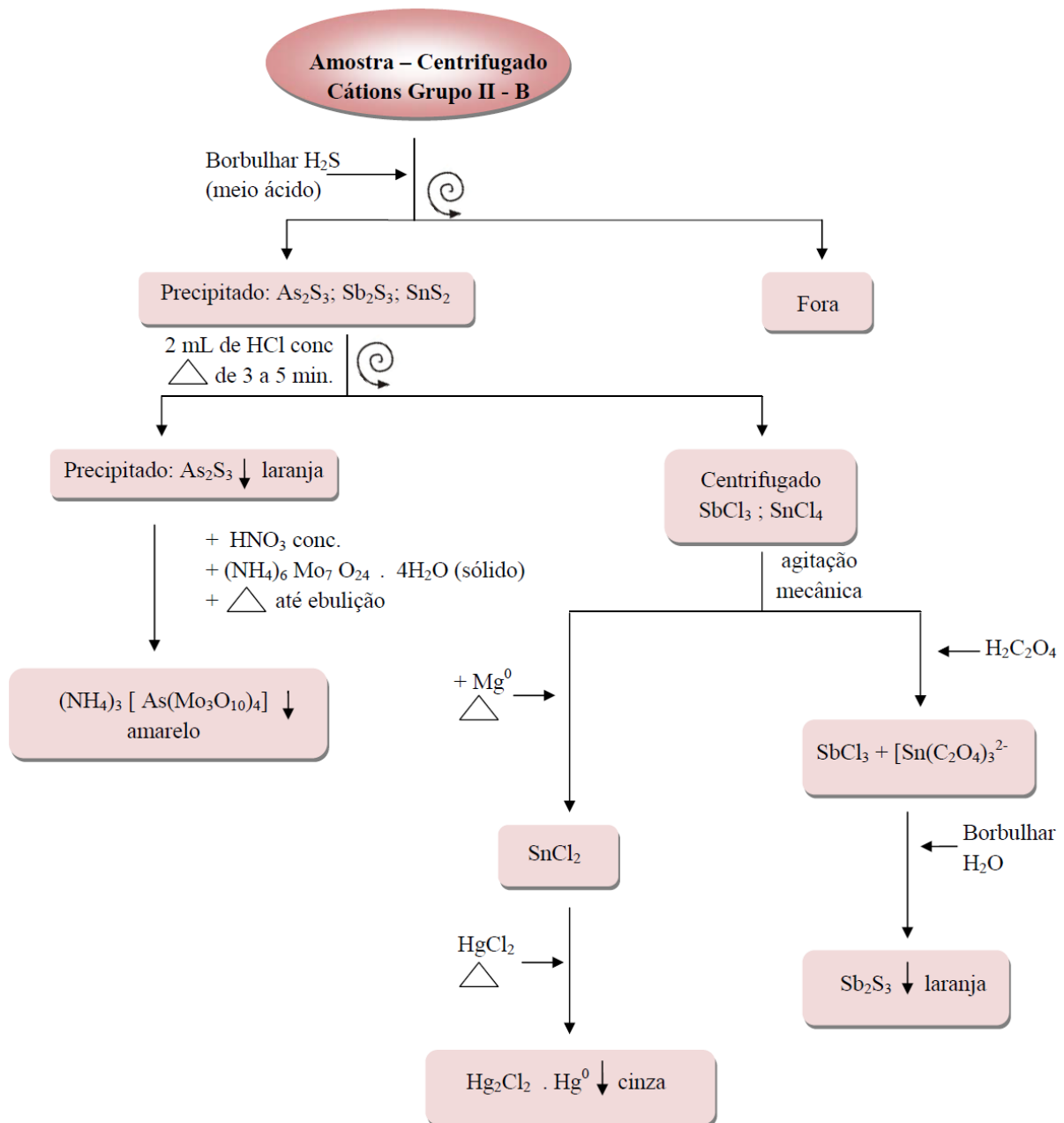


Figura 5. Protocolo de Análise do Grupo II = B



SEPARAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DO SEGUNDO GRUPO DE CÁTIONS

1. Objetivo deste experimento:

2. Relação dos equipamentos e dos reagentes empregados nesta análise:

3. Esquema do procedimento experimental empregado utilizando um diagrama de blocos, em folha anexa.

4. Tabela de Dados Obtidos:

CÁTION ANALISADO	REAGENTE UTILIZADO	COR DO PPTO.	FÓRMULA QUÍMICA DO PPTO.	NOME QUÍMICO DO PPTO.	SOLUBILIDADE EM ÁGUA
Hg ⁺⁺					
Pb ⁺⁺					
Bi ⁺⁺⁺					
Cu ⁺⁺					
Cd ⁺⁺					

5. REAÇÕES QUÍMICAS OBSERVADAS:

Escrever as reações químicas observadas na separação e identificação de cada cátion, indicando os nomes de todos os componentes das mesmas:

⇒ **Cátion Mercúrio II - Hg⁺⁺**

1) _____

2) _____

3) _____

4) _____

⇒ **Cátion Chumbo (II)- Pb⁺⁺**

1) _____

2) _____

3) _____

4) _____

5) _____

⇒ **Cátion Bismuto - Bi³⁺**

1) _____

2) _____

3) _____

4) _____

5) _____

6) _____

⇒ **Cátion Cobre II - Cu⁺⁺**

1) _____

2) _____

3) _____

4) _____

5) _____

⇒ **Cátion Cádmio - Cd⁺⁺**

1) _____

2) _____

3) _____

4) _____

5) _____

6) _____

6. CONCLUSÃO: Foi possível atingir o objetivo proposto? Justificar.

QUESTIONÁRIO – 2º Grupo de Cátions

1. Quais os componentes do segundo grupo de cátions?

FÓRMULA DO CÁTION	NOME DO CÁTION
As ³⁺	
	arsênio V (arsênico)
Sb ³⁺	
	estanho II (estanoso)

2. Qual a propriedade destes cátions?

3. Que propriedade divide estes cátions em dois subgrupos?

4. Numa solução contendo cátions dos dois subgrupos, explicar como separá-los.

5. Que cuidados são necessários na utilização de estanho de sódio?

6. Dar a função de cada substância abaixo na marcha analítica do subgrupo do cobre:

SUBSTÂNCIA	FUNÇÃO
ÁCIDO CLORÍDRICO	
ÁCIDO NÍTRICO	
ÁCIDO SULFÚRICO	
SULFETO DE SÓDIO	
ÁCIDO ACÉTICO	
ÁGUA RÉGIA	
CLORETO ESTANHO II	
CROMATO DE POTÁSSIO	
HIDRÓXIDO DE AMÔNIO	
FERROCIANETO DE POTÁSSIO	

7. Dar as reações químicas entre os cátions do 2º grupo e o reagente precipitante comum a todos.

Reagente do grupo: sulfeto de hidrogênio (gás sulfídrico ou solução aquosa saturada) na presença de amônia e cloreto de amônio ou solução de sulfeto de amônio.

Reação do grupo: precipitados de cores diversas: sulfeto de ferro (II), preto; hidróxido de alumínio, branco; hidróxido de cromo (III), verde; sulfeto de níquel, preto; sulfeto de cobalto, preto; sulfeto de manganês (II), rosa e sulfeto de zinco, branco.

Ferro, Fe- Ferro (II)

O ferro, quimicamente puro, é um metal branco, prateado, tenaz e dúctil. Funde a 1535°C. O metal comercial raramente é puro e, em geral, contém pequenas quantidades de carbureto, siliceto, fosfeto e sulfeto de ferro, e um pouco de grafite. Estes contaminantes exercem um papel importante na resistência de estruturas metálicas de ferro. O ferro pode ser magnetizado. Os sais de ferro (II) são dissolvidos em ácido clorídrico diluído ou concentrado e em ácido sulfúrico diluído formando sais de ferro (II), liberando hidrogênio.

Já com ácido sulfúrico concentrado a quente sua dissolução produz íons ferro (III) e dióxido de enxofre. Os íons Ferro (II) são também formados em solução de ácido nítrico a frio, juntamente com os íons amônio.

O ferro forma duas importantes séries de sais:

Os sais de ferro (II), ou ferrosos, são derivados do óxido de ferro (II), FeO. Em solução, contém o cátion Fe^{2+} e normalmente possuem uma coloração verde- clara. Complexos por associação de íons e complexos quelatos, intensamente coloridos, são também comuns. Os íons ferro (II) são facilmente oxidados a ferro (III), sendo, portanto, agentes redutores fortes.

Os sais de ferro (III), ou férricos, são derivados do óxido de ferro (III), Fe_2O_3 . Eles são mais estáveis que os sais de ferro (II). Em suas soluções estão presentes os cátions Fe^{3+} , de coloração amarelo- clara; se a solução contiver cloretos, a coloração irá se tornar mais forte.

Utiliza-se uma solução recém- preparada de sulfato de ferro (II) ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) ou sulfato de amônio e ferro (II) (sal Mohr, $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$), acidificada com H_2SO_4 1M, para o estudo destas reações.

Produtos de análise: Quase todos os produtos naturais, minérios (hepatita- Fe_2O_3 ; limonita- $Fe_2O_3 \cdot 1,5H_2O$; magnetita- Fe_3O_4 ; siderita- $FeCO_3$; pirita- FeS_2), meteoritos, ligas (aço), silicatos, hemoglobina.

As reações principais:

1- Solução de Hidróxido de Sódio

Precipitado branco de hidróxido de ferro (II) ($Fe(OH)_2$), reação realizada em ausência de ar. O hidróxido de ferro (II) é insolúvel quando em excesso em ácidos, porém em solução de ácido diluído é solúvel.

Se exposto ao ar o precipitado é oxidado a hidróxido de ferro (III) ($Fe(OH)_3$).

2- Solução de amônia

Ocorre a formação do precipitado hidróxido de ferro (II). Excesso de íons amônio não favorece a formação do precipitado. O mesmo é observado para os outros elementos

divalentes do mesmo grupo: níquel, cobalto, zinco, manganês e também o magnésio (grupo V).

3- Gás sulfídrico

Não ocorre precipitação em solução ácida. Com adição de acetato de sódio em conjunto com os íons sulfetos favorece a precipitação parcial do sulfeto de ferro (II) (FeS).

4- Solução de Sulfeto de amônio

Precipitado preto de sulfeto de ferro (II) (FeS). É solúvel em ácidos com liberação de gás sulfídrico.

5- Solução de tiocianato de amônio

Não se obtém nenhuma coloração com os sais de ferro (II) puros (distinção dos íons ferro (III)).

Ferro, Fe- Ferro (III)

As características mais importantes do metal foram descritas no item 4.3.1.

Utiliza-se uma solução de cloreto de ferro (III), $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ para o estudo destas reações.

As principais reações:

1- Solução de Amônia

Precipitado gelatinoso, marrom avermelhado, de hidróxido de ferro (III), $Fe(OH)_3$, insolúvel em excesso do reagente, mas solúvel em ácidos.

2- Solução de Hidróxido de Sódio

Precipitado marrom avermelhado de hidróxido de ferro (III), insolúvel em excesso de reagente (distinção do alumínio e cromo).

3- Gás Sulfídrico

Em solução acidificada, reduz os íons ferro (III) a ferro (II) e forma-se enxofre como um precipitado branco leitoso:

4- Solução Sulfeto de Amônio

Forma-se um precipitado preto de sulfeto de ferro (II) e enxofre.

O ácido clorídrico dissolve o precipitado preto de sulfeto de ferro (II), tornando-se visível a coloração branca do enxofre. A partir de soluções alcalinas, obtém-se o sulfeto de ferro (III) preto (Fe_2S_3).

5- Solução de tiocianato de Amônio

Em solução ligeiramente ácida, forma-se uma intensa coloração vermelha (diferença dos íons ferro (II)), devida à formação de um complexo não dissociado de tiocianato de ferro (III).

Alumínio, Al

O alumínio é um metal branco, dúctil e maleável; seu pó é cinza. Funde a $659^\circ C$. Os objetos de alumínio expostos ao ar são oxidados na superfície, mas a camada de óxido protege o objeto de oxidação posterior. Dos ácidos clorídrico, sulfúrico e nítrico diluídos, somente o

primeiro dissolve o metal facilmente, sendo que o processo de dissolução nos dois últimos ácidos pode ser acelerado por adição de cloreto de mercúrio (II). Os mesmos ácidos só que concentrados dissolvem o alumínio facilmente. Ele é trivalente em todos os seus compostos (Al^{3+}).

Emprega-se uma solução de cloreto de alumínio, $AlCl_3$, ou uma solução de sulfato de alumínio, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$, ou alume de potássio, $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$, para o estudo destas soluções.

Produtos de Análise: Minérios (bauxita- $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$, mica, caulim, feldspato, corindon- Al_2O_3), utensílios domésticos, edifícios (35% de Al), ligas (magnalium- Al.Mg, duralumínio- Al.CuMn.Mg), material elétrico, espelhos de telescópios, térmita (anticorrosivo do aço), folhas para a conservação de balas e chocolates...

As principais reações:

1- Solução de Amônio

Precipitado branco, gelatinoso, de hidróxido de alumínio ($Al(OH)_3$) pouco solúvel em excesso do reagente.

2- Solução de Hidróxido de Sódio

Precipitado branco de hidróxido de alumínio. É dissolvido em excesso do reagente, formando íons tetrahidroxialuminato ($[Al(OH)_4^-]$).

3- Solução de Sulfeto de Amônio

Precipitado branco de hidróxido de alumínio.

4- Ensaios por Via Seca (ensaio do maçarico de sopro): aquecendo os compostos de alumínio com carbonato de sódio sobre carvão vegetal em uma chama de maçarico, obtém-se um sólido branco infusível, que brilha quando aquecido. Se o resíduo for aquecido com 1-2 gotas de solução de nitrato de cobalto e novamente aquecido, obtém-se uma massa azul infusível.

Cromo, Cr- Cromo (III)

O cromo é um metal branco, cristalino e não consideravelmente dúctil ou maleável. Funde a $1765^\circ C$. Em soluções aquosas, o cromo forma três tipos de íons; os cátions cromo (II) e (III) e o ânion cromato (e dicromato), no qual o cromo tem um estado de oxidação de +6.

O íon cromo (II) ou cromoso, Cr^{2+} , é derivado do óxido de cromo (II) CrO . Esses íons formam soluções de cor azul. Eles são os mais instáveis.

Os íons cromo (III) ou crômicos, Cr^{3+} , são estáveis e são derivados do trióxido de dicromo, Cr_2O_3 . Em soluções eles são verdes ou violetas, dependendo dos íons complexos formados.

Nos ânions cromato CrO_4^{2-} ou dicromato $Cr_2O_7^{2-}$, o cromo é hexavalente com um estado de oxidação +6. Estes íons são derivados do trióxido de cromo, CrO_3 . Os íons cromatos são amarelos, enquanto que os dicromatos têm uma cor laranja. Em soluções ácidas os cromatos são facilmente transformados em dicromatos. Em soluções neutras (ou alcalinas), o íon cromato é predominante.

Para o estudo destas reações, é empregada uma solução de cloreto de cromo (III), $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ou uma solução de sulfato de cromo (III), $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$.

Produtos de análise: Minérios (cromita- $\text{CrO}_3 \cdot \text{FeO}$), aço especiais, banho eletrolíticos (cromado), resistências elétricas (nicrom- $\text{Ni} \cdot \text{Cr}$).

As principais reações:

1- Solução de Amônia

Precipitado gelatinoso, verde cinzento a azul cinzento, de hidróxido de cromo (III) ($\text{Cr}(\text{OH})_3$). É pouco solúvel em excesso do reagente, formando, a frio, uma solução violeta ou rosa, contendo o íon complexo hexaminocromato (III) ($[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$). Ao aquecer a solução, o hidróxido de cromo é precipitado.

2- Solução de Hidróxido de Sódio.

Precipitado de hidróxido de cromo (III).

Essa reação torna-se reversível na presença de ácidos, dissolvendo o precipitado. Ele é também precipitado em excesso do reagente com a formação do íon tetrahidroxidocromato (III) (ou íon cromito) ($[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$). Sendo essa última também reversível na presença de ácidos.

3- Solução de Sulfeto de Amônio

Precipitado de hidróxido de cromo (III).

4- Ensaios por Via Seca: Fusão com carbonato de sódio e nitrato de potássio, em uma alça de fio de platina ou sobre uma lâmina de platina ou sobre a tampa de um cadinho de níquel, resulta na formação de uma massa amarela de cromato alcalino (reação).

Cobalto, Co

O cobalto é um metal de cor cinza- aço, levemente magnético. Funde a 1490°C . O metal dissolve-se facilmente em ácidos minerais diluídos. A dissolução em ácido nítrico é acompanhada pela formação de óxido de nitrogênio. Em soluções aquosas, o cobalto está normalmente presente como íon cobalto (II), Co^{2+} ; às vezes, especialmente em complexos, o íon cobalto (III), Co^{3+} , é encontrado. Estes dois íons são provenientes dos óxidos CoO e Co_2O_3 , respectivamente. O óxido de cobalto (II)- Cobalto (III), Co_3O_4 , também é reconhecido.

As reações dos íons cobalto (II) podem ser estudadas com uma solução de cloreto de cobalto (II), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou nitrato de cobalto (II), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Produtos de Análise: Meteoritos, minérios (esmalta- CoAs_2 , cobaltita- CoAsS), aços rápidos, aços para ímãs, galvanoplastia, tintas simpáticas...

As principais reações:

1- Solução de Hidróxido de Sódio

A reação a frio leva a precipitação de um sal básico azul ($\text{Co}(\text{OH})\text{NO}_3$).

Aquecendo com excesso do reagente, o sal básico é transformado em um precipitado rosa hidróxido de cobalto (II) ($\text{Co}(\text{OH})_2$). Na presença de ar é oxidado a hidróxido de cobalto (III) ($\text{Co}(\text{OH})_3$), marrom- escuro.

2- Solução de Amônia

Na ausência de sais de amônio, quantidades pequenas de amônia precipitam o sal básico ($\text{Co}(\text{OH})\text{NO}_3$).

O excesso do reagente dissolve o precipitado, formando íons hexaminocobalto (II) ($[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$).

3- Solução de Sulfeto de Amônio

Precipitado preto de sulfeto de cobalto (II) (CoS) de solução neutra ou alcalina.

Insolúvel em ácidos clorídrico ou acético diluídos, porém solúvel em ácido nítrico concentrado, a quente, ou em água- régia, levando a formação do enxofre branco.

4- Ensaios por Via Seca: pérola de bórax. Este ensaio dá uma pérola azul, na chama oxidante e na redutora. Forma-se o metaborato de cobalto $\text{Co}(\text{BO}_2)_2$ ou o sal complexo $\text{Na}_2\text{Co}(\text{BO}_2)_4$. A presença de uma grande quantidade de níquel não interfere.

Níquel, Ni

O níquel é um metal duro, branco, prateado, dúctil, maleável e muito tenaz. Funde a 1455°C . É ligeiramente magnético. O níquel (II) é dissolvido em ácido clorídrico (diluído e/ou concentrado) e em ácido sulfúrico diluído, com formação de hidrogênio. Ele é também dissolvido em ácido sulfúrico concentrado a quente, com formação de dióxido de enxofre e, facilmente, em ácido nítrico diluído e/ ou concentrado a frio.

Os sais de níquel (II) estáveis são derivados do óxido de níquel (II), NiO , que é uma substância verde.

Em solução sua cor verde se deve a formação de íons complexos. Existe também o óxido de níquel (III), Ni_2O_3 , preto pardacento, mas este se dissolve em ácidos, formando os íons níquel (II).

Produtos de Análise: Minérios (pirita magnética- NiFeS , garnierita- $\text{NiMgSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), meteoritos (Fe- Ni), niquelatos, baterias Ni /Fe, moedas, aços especiais, resistências elétricas (nicrom- Ni. Cr).

As principais reações são:

1- Solução de Hidróxido de Sódio

Precipitado verde de hidróxido de níquel (II) ($\text{Ni}(\text{OH})_2$). O precipitado é insolúvel em excesso de reagente, porém solúvel em amônia na presença de excesso de hidróxido alcalino. Os sais de amônio também dissolvem o precipitado, formando para ambos íons complexos ($[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$).

2- Solução de Amônia

Precipitado Verde de hidróxido de níquel (II) que se dissolve em excesso de reagente, formando íons complexos hexaminoniquelato (II) ($[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$).

3- Solução de Sulfeto Amônio

Precipitado preto de sulfeto de níquel (NiS) a partir de soluções neutras ou ligeiramente alcalinas.

O precipitado é praticamente insolúvel em ácido clorídrico diluído a frio (distinção dos sulfetos de manganês e zinco) e em ácido acético, mas dissolve-se em ácido nítrico concentrado e em água-régia. Com liberação de enxofre.

4- Ensaio por Via Seca: Pérola de bórax. Esta é marrom na chama oxidante, devido à formação do metaborato de níquel Ni(BO₂)₂, ou do metaborato complexo Na₂[Ni(BO₂)₄], e cinza na chama redutora, devido ao níquel metálico.

Manganês, Mn- Manganês (II)

O manganês é um metal branco acinzentado, semelhante na aparência ao ferro fundido. Funde a cerca de 1250°C. O manganês é dissolvido em ácidos minerais diluídos e em ácido acético, com produção de sais de manganês (II) e hidrogênio. Em ácido sulfúrico concentrado a quente ocorre também a liberação de dióxido de enxofre. Ele reage com água quente, formando o hidróxido de manganês (II) (precipitado- Mn(OH)₂) e hidrogênio.

São conhecidos seis óxidos do manganês: MnO, Mn₂O₃, MnO₂, MnO₃, Mn₂O₇ e Mn₃O₄. Os cinco primeiros são referentes aos estados de oxidação +2, +3, +4, +6 e +7, respectivamente, enquanto o último, associa-se aos óxidos de manganês (II) e manganês (III). Nesta seção, serão tratadas as reações dos íons manganês (II). Eles são derivados do óxido de manganês (II).

Produtos de Análise: Minérios (pirolusita- MnO₂); aços duros; ligas não- ferrosas (manganina- Cu.Mn.Ni); quase todos os minérios de ferro, argilas e terra de lavoura; pilhas secas (despolarizante)...

As principais reações:

1- Solução de Hidróxido de Sódio

Precipita-se, inicialmente, no hidróxido de manganês (II) (Mn(OH)₂), precipitado branco (reação 1). Sendo insolúvel em excesso de reagente. Em contato com o ar, forma o dióxido de manganês hidratado (MnO(OH)₂), precipitado marrom (reação 2)

$Mn(OH)_2 \square + O_2 + H_2O \square MnO(OH)_2 \square + 2OH^-$ Esta reação é imediata em presença de oxidantes, como peróxido de hidrogênio.

2- Solução de Amônia

Precipitação parcial de hidróxido de manganês (II).

3- Solução de Sulfeto de Amônio

Precipitado rosa de sulfeto de manganês (II) (MnS). É facilmente solúvel em ácidos minerais (diferença do níquel e cobalto) e em ácido acético (distinção do níquel, cobalto e zinco), Por exposição ao ar, o precipitado torna-se lentamente marrom, devido à sua oxidação a dióxido de manganês.

4- Ensaio por Via Seca: Pérola de bórax. A pérola produzida na chama oxidante por pequenas quantidades de sais de manganês é violeta enquanto quente, e vermelho- ametista

quando fria. Com quantidades maiores de manganês, a pérola é quase marrom e pode ser confundida com níquel. Na chama redutora, a pérola de manganês é incolor, enquanto a de níquel é cinza.

Zinco, Zn

O zinco é um metal branco azulado, moderadamente maleável e dúctil a 110- 150°C. Funde a 410°C e seu ponto de ebulição é 960°C. O metal puro dissolve-se muito lentamente em ácidos e em álcalis. A presença de impurezas ou contato com platina ou cobre, produzidas por adição de algumas gotas das soluções dos sais desses metais, acelera a dissolução do zinco. Isso explica a solubilidade do zinco comercial. Esses são facilmente solubilizados em ácido clorídrico diluído e em ácido sulfúrico diluído, levando a liberação de hidrogênio. Dissolve-se também em ácido nítrico muito diluído, sem desprendimento de gás, e em ácido nítrico diluído, com desprendimento de óxidos de dinitrogênio (N₂O) e nitrogênio (NO). Esse mesmo ácido concentrado tem pouco efeito sobre o zinco, devido à baixa solubilidade do nitrato de zinco em tal meio.

Por fim o zinco é também solúvel em ácido sulfúrico concentrado a quente, com desprendimento de dióxido de enxofre. Em meio alcalino, forma-se um complexo solúvel o íon tetrahidrozincato (II) ([Zn(OH)₄]²⁻).

O zinco forma somente uma série de sais. Esses contêm o cátion zinco (II), derivado do óxido de zinco, ZnO.

Produtos de Análise: Minérios (blenda- ZnS, esmithsonita- ZnCO₃, zincita- ZnO), ferro galvanizado, ligas (latão- Cu.Zn, prata alemã- Cu.Zn.Ni), pilhas secas (pólo negativo), cosméticos, cimentos- dentários, telas fluorescentes...

As principais reações:

1- Solução de Hidróxido de Sódio

Precipitado, branco, gelatinoso, de hidróxido de zinco(Zn(OH)₂). Ele é solúvel em ácidos e também em excesso de reagente.

2- Solução de Amônia

Precipitado branco de hidróxido de zinco, facilmente solúvel em excesso de reagente e em soluções de sais de amônio, devido a produção de íons complexos.

3- Solução de Sulfeto de Amônio

Precipitado branco de sulfeto de zinco (ZnS) a partir de soluções neutras ou alcalinas. É insolúvel em excesso de reagente, em ácido acético e em soluções de álcalis cáusticos, e solúvel em ácidos minerais diluídos.

OBS: Precipitação parcial em solução neutra; em solução ácida não precipita.

4- Ensaios por Via Seca: os compostos de zinco, quando aquecidos sobre o carvão vegetal com carbonato de sódio, produzem uma incrustação de óxido, que é amarela quando quente, e branca quando fria.

SEPARAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DOS CÁTIOS DO GRUPO III

1) Passar a amostra (mistura dos cátions do grupo III) para o tubo de ensaio e adicionar 15 gotas de NaOH 6N. Decantar.

Sobrenadante 1: CrO_4^{2-} , Al^{3+} e $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$

Precipitado 1: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e MnO_2

TRABALHAR COM O SOBRENADANTE 1:

Dividir o sobrenadante em três alíquotas:

- Primeira, adicionar Pb^{2+} : a formação de um pp amarelo de PbCrO_4 , indica a presença do íon CrO_4^{2-} e, conseqüentemente, do cátion Cr^{3+} ;
- Segunda, adicionar solução de ditizona: coloração vermelha indica formação do complexo Zn-ditizona (identificação de Zn^{2+});
- Terceira, adicionar aluminon: proceder conforme item 3 do cátion Al^{3+} .

TRABALHAR COM O PRECIPITADO 1:

Adicionar à mistura de precipitado cerca de 15 gotas de ácido sulfúrico 6 M e separar o pp por decantação.

Sobrenadante 2: Fe^{3+}

Precipitado 2: MnO_2

Dividir o *sobrenadante 2* em duas alíquotas:

- Adicionar gotas de NH_4SCN : complexo vermelho indica presença de Fe^{3+} ;
- Adicionar gotas de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: pp azul da Prússia de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ também indica a presença de Fe^{3+} .

Adicionar ao *pp 2*, 5 gotas de H_2SO_4 6 M e 10 gotas de H_2O_2 10 vol., e agitar até dissolução completa. Adicionar uma ponta de espátula de PbO_2 e 5 gotas de HNO_3 concentrado. Agitação e aquecimento (no mínimo 20 minutos) até observar leve coloração violeta sobre a superfície do PbO_2 , indicando presença do íon MnO_4^- e, conseqüentemente, do cátion Mn^{2+}

Figura 6. Protocolo de Análise do Grupo III - A

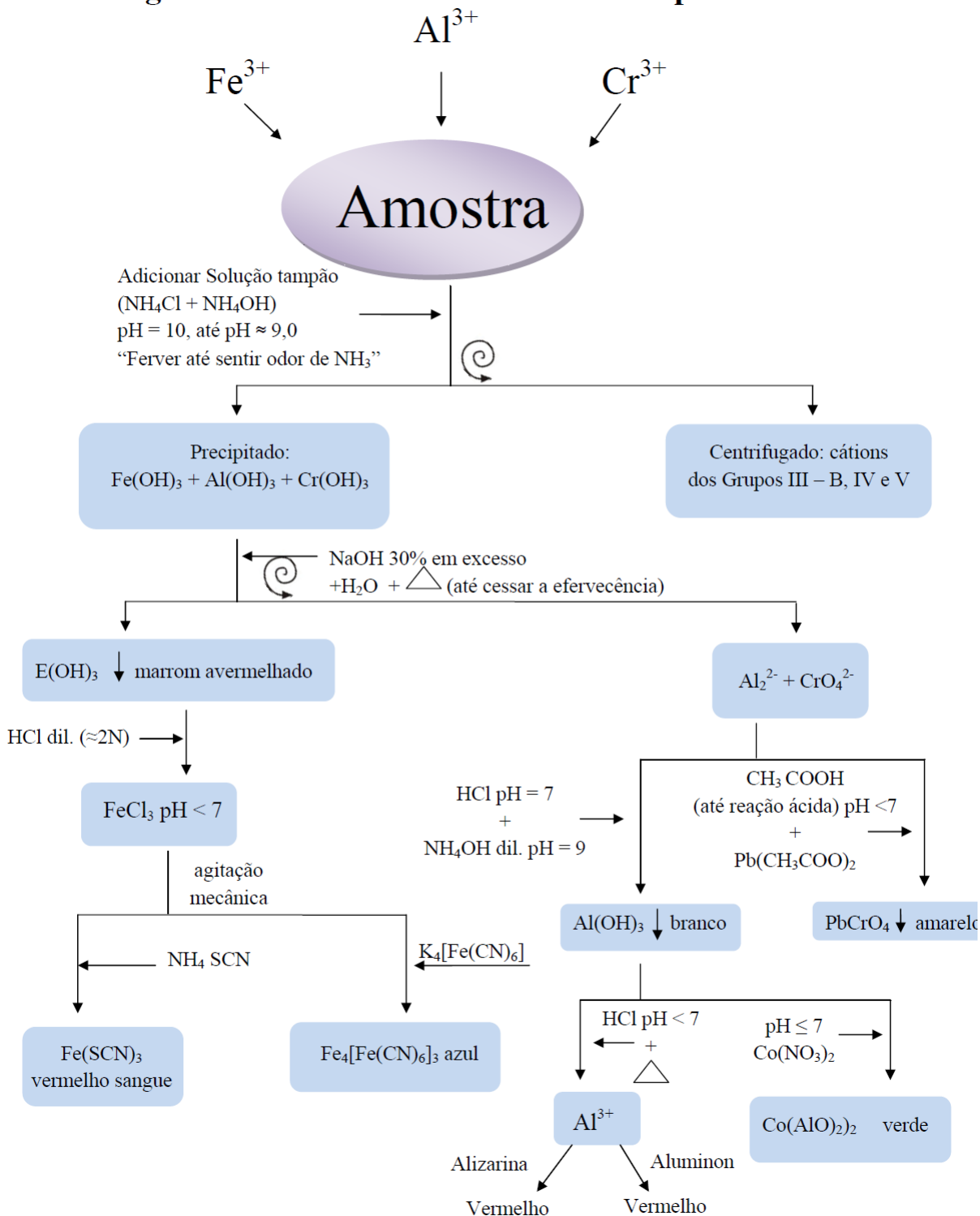
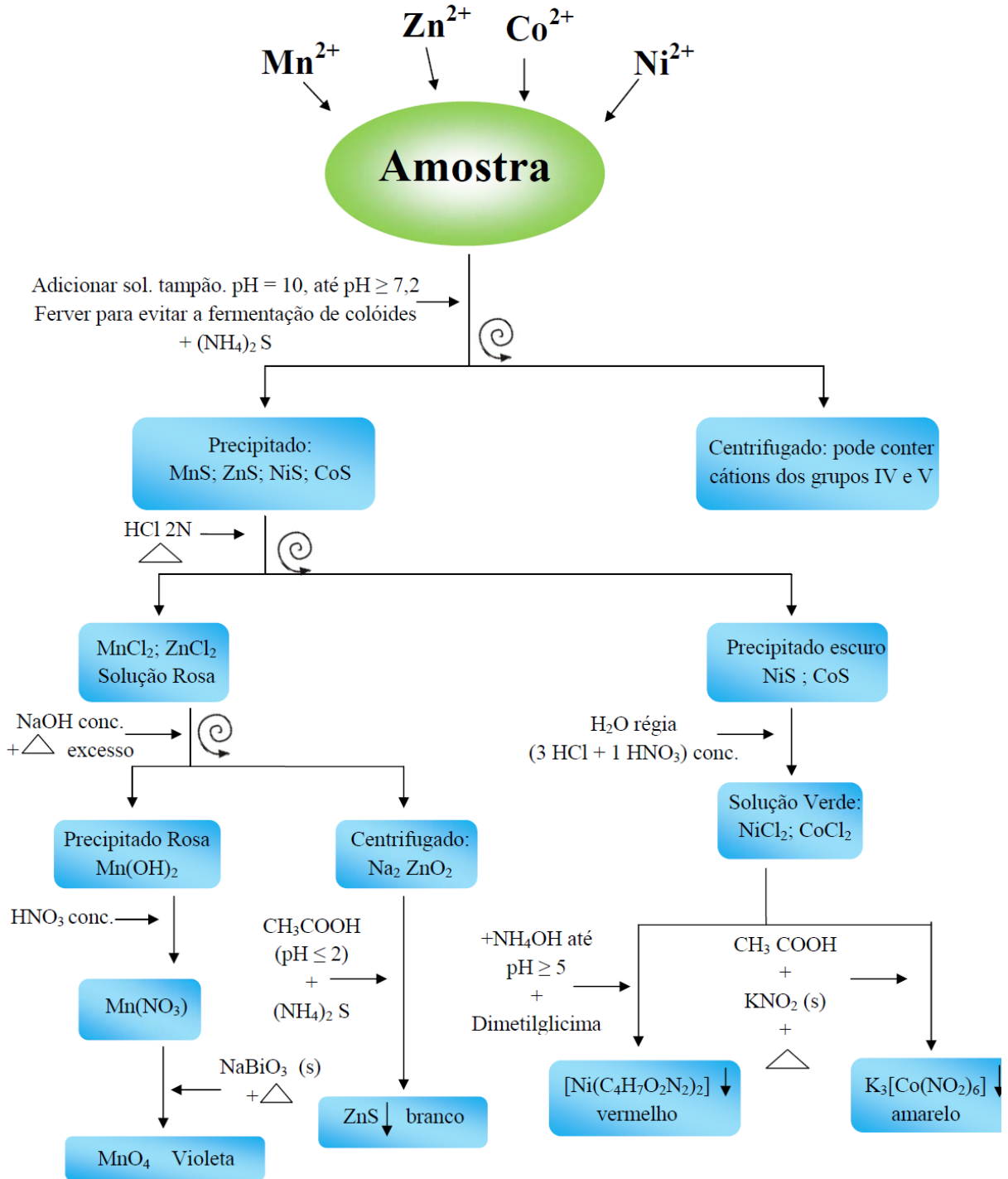


Figura 7. Protocolo de Análise do Grupo III – B



SEPARAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DO 3º GRUPO DE CÁTIOS

1. Objetivo deste experimento:

2. Relação dos equipamentos e dos reagentes empregados nesta análise:

3. Esquema do procedimento experimental empregado utilizando um diagrama de blocos, em folha anexa.

4. Tabela de Dados Obtidos:

CÁTION ESTUDADO	REAGENTE UTILIZADO	COR DO PPTO.	FÓRMULA DO PPTO.	NOME QUÍM. DO PPTO.	SOLUBILIDADE DE solúvel/insolúvel
Fe^{3+}					
Al^{3+}					
Cr^{3+}					
Mn^{2+}					
Zn^{2+}					
Ni^{2+}					
Co^{2+}					

5. REAÇÕES QUÍMICAS OBSERVADAS:

Escrever as reações químicas observadas no estudo do 3º grupo de cátions, indicando **os nomes de todos os componentes das mesmas:**

⇒ **Cátion Ferro II - Fe^{2+}**

1) _____

2) _____

3) _____

4) _____

⇒ **Cátion Ferro III- Fe^{3+}**

1) _____

2) _____

3) _____

4) _____

⇒ **Cátion Alumínio - Al^{3+}**

1) _____

2) _____

3) _____

4) _____

5) _____

⇒ **Cátion Cromo III - Cr^{3+}**

1) _____

2) _____

3) _____

4) _____

5) _____

6) _____

⇒ **Cátion Manganês II - Mn^{2+}**

1) _____

2) _____

3) _____

4) _____

5) _____

⇒ **Cátion Zinco- Zn^{2+}**

1) _____

2) _____

3) _____

4) _____

5) _____

⇒ **Cátion Níquel II - Ni^{2+}**

1) _____

2) _____

3) _____

4) _____

⇒ **Cátion Cobalto II - Co^{2+}**

1) _____

2) _____

3) _____

4) _____

5) _____

6. CONCLUSÃO: Foi possível atingir o objetivo proposto? Justificar.

QUESTIONÁRIO – 3º Grupo de Cátions

1. Quais os componentes do terceiro grupo de cátions? Dar a fórmula e o nome do cátion.
2. Qual a propriedade destes cátions?
3. Dar as reações entre os cátions e o reagente comum.
4. Que propriedade caracteriza os íons Zn^{++} , Ni^{++} e Co^{++} em quando em presença de NH_4OH ? Dar as reações correspondentes.
5. Explicar como se faz em laboratório:
 - Como alcalinizar uma solução? Dar um exemplo.
 - Como acidular uma solução? Dar um exemplo.
 - Como neutralizar uma solução? Dar um exemplo.
6. Esquematizar uma marcha analítica para separar e identificar as seguintes misturas:
 - Cromo III e alumínio
 - Níquel II e cobalto II
 - Ferro III e Zinco
7. Por que é difícil identificar o cátion Ferro II nesta análise?
8. Relacionar 8 reagentes (nomes e fórmulas) utilizados na identificação de cada cátion deste grupo.
9. Como diferenciar dois frascos não identificados contendo cada um deles os cátions ferro II e ferro III. Dar as reações químicas correspondentes.
10. Relacionar a fórmula e o nome de 3 compostos complexos observados nesta análise.

Quarto Grupo de Cátions

Bário, Estrôncio e Cálcio

Reagente do grupo: solução 1M de carbonato de amônio. Esse reagente é incolor e apresenta uma reação alcalina devido a hidrólise do íon carbonato (CO_3^{2-}). Ele é decomposto por ácidos (mesmo por ácidos fracos como o ácido acético), formando dióxido de carbono. Logo, ele deve ser usado em meio neutro ou ligeiramente alcalino. É interessante saber que o carbonato de amônio comercial contém sempre hidrogenocarbonato de amônio NH_4HCO_3 (bicarbonato de amônio) e carbamato de amônio $\text{NH}_4\text{O}(\text{NH}_2)\text{CO}$.

Esses compostos devem ser removidos antes de se iniciar as reações do grupo, pois os sais dos cátions em estudo são solúveis em água. Isso pode ser feito fervendo a solução reagente por algum tempo. O bicarbonato e carbamato de amônio são convertidos em carbonato de amônio.

Reação do grupo: esses cátions não reagem nem com ácido clorídrico, sulfeto de hidrogênio e de amônio, mas o carbonato de amônio (na presença de quantidades moderadas de amônia ou íons amônio) forma precipitados brancos. O ensaio deve ser efetuado em soluções neutras ou alcalinas.

Bário, Ba

O bário é um metal branco prateado, maleável e dúctil, que é estável em ar seco. Reage com a água no ar úmido, formando o óxido ou hidróxido. Funde a 710°C . Reage com a água à temperatura ambiente, formando hidróxido de bário e hidrogênio. Os ácidos diluídos dissolvem o bário facilmente, com desprendimento de hidrogênio. Ele é divalente em seus sais, formando o cátion bário (II), Ba^{2+} .

Produtos de Análise: Minérios (witerita- BaCO_3 , baritina- BaSO_4), lâmpadas de rádio, acendedor de motores, pigmento branco ($\text{BaSO}_4 \cdot \text{ZnS}$), preparados radioscópicos, pirotécnica (BaCl_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$), depilatórios e anti- sépticos (BaS)...

As principais reações:

1- Solução de Carbonato de Amônio

Precipitado branco de carbonato de bário (BaCO_3) solúvel em ácido acético e em ácidos minerais diluídos. O precipitado é ligeiramente solúvel em soluções de sais de amônio de ácidos fortes.

2- Solução de Oxalato de Amônio

Precipitado branco de oxalato de bário ($\text{Ba}(\text{COO})_2$), que é ligeiramente solúvel em água e por ácidos minerais.

3- Ácido Sulfúrico diluído

Forma-se um precipitado branco, pesado, finamente dividido, de sulfato de bário (BaSO_4), que é insolúvel em água, em ácidos diluídos e em solução de sulfato de amônio. Solúvel em ácido sulfúrico concentrado em ebulição.

4- Solução de Cromato de Potássio

Forma-se um precipitado amarelo de cromato de bário (BaCrO_4), que é insolúvel em água, em ácido acético diluído (distinção do estrôncio e do cálcio) e solúvel em ácidos minerais.

5- Ensaio por Via Seca (coloração da chama): os sais de bário, quando aquecidos na chama não- luminosa do bico de Bunsen, conferem uma cor verde amarelada à chama. Visto que a maioria dos sais de bário, com exceção do cloreto, não é volátil, o fio de platina é umedecido com ácido clorídrico concentrado antes de ser mergulhado na substância. O sulfato é primeiramente reduzido a sulfeto na chama redutora, então umedecido com ácido clorídrico concentrado e reintroduzido na chama.

Estrôncio, Sr

O estrôncio é um metal branco prateado, maleável e dúctil. Funde a 771°C. Suas propriedades são análogas às do bário.

Para o estudo destas reações, pode ser empregada uma solução de cloreto de estrôncio, $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ou de nitrato de estrôncio, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.

Produtos de Análise: Minérios (estroncianita- SrCO_3 , celestina- SrSO_4), indústria açucareira (SrO , $\text{Sr}(\text{OH})_2$), pirotécnica (SrCl_2 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$), medicamentos (SrI_2 e alguns compostos orgânicos)...

As principais reações:

1- Solução de Carbonato de Amônio

Precipitado branco de carbonato de estrôncio (SrCO_3) é um tanto menos solúvel que o carbonato de bário.

2- Ácido Sulfúrico diluído

O precipitado branco de sulfato de estrôncio (SrSO_4) formado é insolúvel em solução de sulfato de amônio, menos em ebulição (distinção do cálcio) e levemente solúvel em ácido clorídrico em ebulição.

3- Solução de Oxalato de Amônio

Forma-se precipitado branco de oxalato de estrôncio ($\text{Sr}(\text{COO})_2$) que é pouco solúvel em água e em ácido acético. É solúvel em ácidos minerais.

4- Solução de Cromato de Potássio

Forma-se um precipitado amarelo de cromato de estrôncio (SrCrO_4) que é consideravelmente solúvel em água, em ácido acético (distinção do bário) e em ácidos minerais.

5- Ensaio por Via Seca (coloração da chama): os compostos voláteis de estrôncio, especialmente o cloreto, conferem uma cor vermelho- carmim característica à chama não- luminosa do bico de Bunsen (Observações na seção referente ao bário).

Cálcio, Ca

O cálcio é metal branco prateado, relativamente mole. Funde a 845°C. É atacado pelo oxigênio atmosférico e pela umidade, formando o óxido e/ ou hidróxido de cálcio. O cálcio se decompõe na água formando o hidróxido de cálcio e hidrogênio.

O cálcio forma o cátion cálcio (II), Ca^{2+} , em soluções aquosas. Seus sais são normalmente pós brancos e formam soluções incolores, a menos que o ânion seja colorido.

Produtos de Análise: CaCO₃ (calcário, mármore, calcita, estalactites, estalagmites, espato de Islândia, conchas, pérolas, casca de ovo, Creta, coral), dolomita (CaMg(CO₃)₂), gesso (CaSO₄.2H₂O), anidrita (CaSO₄), fluorita (CaF₂), fosforita (Ca₃(PO₄)₂), ossos, dentes, argamassa, cimento comum, vidros planos, águas naturais...

As principais reações:

1- Solução de Carbonato de Amônio

É formado um precipitado branco amorfo de carbonato de cálcio (CaCO₃) que, por ebulição, se torna cristalino. Ele é solúvel em água que contenha um excesso de ácido carbônico e em ácidos, principalmente em ácido acético. Ligeiramente solúvel em soluções de sais de amônio de ácidos fortes.

2- Ácido Sulfúrico diluído

Forma-se precipitado branco de sulfato de cálcio (CaSO₄). Ele é consideravelmente solúvel em água, sendo mais solúvel que o sulfato de bário ou estrôncio. Na presença de etanol, a solubilidade é muito menor.

O precipitado dissolve-se em ácido sulfúrico concentrado a quente.

3- Solução de Oxalato de Amônio

Um precipitado branco de oxalato de cálcio (Ca(COO)₂) é formado rapidamente em soluções concentradas do reagente e lentamente em concentrações diluídas. Ele é insolúvel em água e em ácido acético, porém solúvel em ácidos minerais.

4- Solução de Cromato de Potássio

Não é formado nenhum precipitado com soluções diluídas (do reagente) e nem concentradas na presença de ácido acético.

5- Ensaio por Via Seca: (coloração da chama): os compostos voláteis de cálcio conferem uma cor vermelha amarelada à chama do bico de Bunsen (Observações na seção referente ao bário)

SEPARAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DOS CÁTIONS DO GRUPO IV

1. Passar a amostra (mistura dos cátions do grupo IV) para um tubo de ensaio e adicionar 4 gotas de NH₄Cl, alcalinizar com NH₄OH até pH □ 11*, adicionar (NH₄)₂CO₃ e agitar. Decantar. Separar o precipitado do sobrenadante;

Precipitado: BaCO₃ e CaCO₃ Sobrenadante: cátions dos demais grupos. 2. Dissolver os precipitados com ácido acético 6 N.

3. À solução obtida (cálcio e bário), acrescentar 5 gotas de cromato de potássio.

4. Separar o precipitado do sobrenadante:

Precipitado: BaCrO₄ amarelo indica a presença de Ba²⁺

Sobrenadante (recolher): Ca²⁺ e CrO₄²⁻

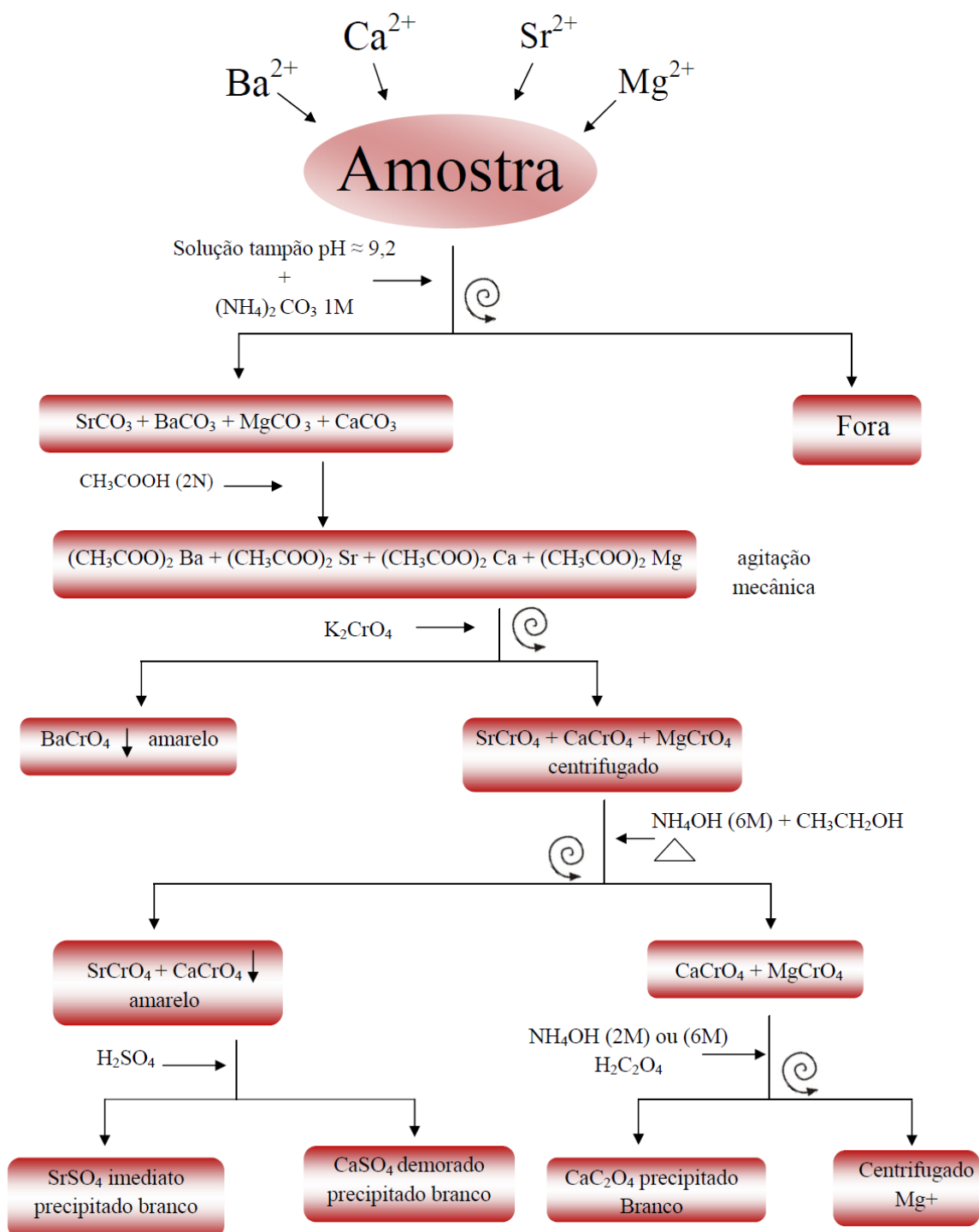
TRABALHO COM O SOBRENADANTE

Adicionar ao sobrenadante NaOH 6 N ** (até pH alcalino) e adicionar gotas de Na₂CO₃: precipita CaCO₃ (o aquecimento auxilia a precipitação).

* se não for possível a precipitação, a solução pode não estar alcalina o suficiente.

** não leve em consideração se formar algum precipitado após adição de NaOH, pois as soluções de NaOH encontram-se frequentemente contaminadas com carbonatos.

Figura 8. Protocolo de Análise do Grupo IV



SEPARAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DO 4º GRUPO DE CÁTIONS

1. Objetivo deste experimento:

2. Relação dos equipamentos e dos reagentes empregados nesta análise:

3. Esquema do procedimento experimental empregado utilizando um diagrama de blocos, em folha anexa.

4. Tabela de Dados Obtidos:

CÁTION ESTUDADO	REAGENTE UTILIZADO	COR DO PPTO.	FÓRMULA DO PPTO.	NOME QUÍM. DO PPTO.	SOLUBILIDADE Solúvel/insolúvel
Mg ²⁺					
Ba ²⁺					
Ca ²⁺					
Sr ²⁺					

5. REAÇÕES QUÍMICAS OBSERVADAS:

Escrever as reações químicas observadas no estudo do 4º grupo de cátions, indicando os nomes de todos os componentes das mesmas:

⇒ **Cátion Magnésio - Mg²⁺**

⇒ **Cátion Bário - Ba²⁺**

1) _____

2) _____

3) _____

4) _____

⇒ **Cátion Estrôncio - Sr²⁺**

1) _____

2) _____

3) _____

4) _____

5) _____

⇒ **Cátion Cálcio - Ca²⁺**

1) _____

2) _____

3) _____

4) _____

5) _____

6. CONCLUSÃO: Foi possível atingir o objetivo proposto? Justificar.

QUESTIONÁRIO - 4º Grupo de Cátions

1. Sobre o 4º grupo de cátions, responder:

- Quais são os cátions deste grupo? (fórmula e nome)
- Qual a propriedade química comum a estes cátions?
- Dar as reações químicas correspondentes ao item (b).

2. Esquematizar um método para separar e identificar as misturas abaixo:

- cálcio e estrôncio
- bário e cálcio

3. Sobre o teste de coloração de chama responder:
- Como é realizado?
 - Qual é seu objetivo?
 - Qual sua importância no estudo do 4º grupo de cátions?
 - Quais as características das colorações de chama deste grupo?
 - Por que utiliza-se tratamento da amostra com ácido clorídrico?

4. Completar e balancear as reações químicas abaixo:

- cátion bário + ácido acético
- cátion estrôncio + ácido acético
- cátion cálcio + oxalato de cálcio
- acetato de bário + cromato de potássio
- cromato de estrôncio + sulfato de amônio

5. Como diferenciar cromato de bário do cromato de estrôncio e cálcio?

6. Completar a tabela seguinte:

Espécie	Teste	Resposta ao teste
Ba ⁺²	teste de chama	
Ca ⁺²	teste de chama	
Sr ⁺²	teste de chama	
Mg ⁺²	teste de chama	

7. Explicar por que:

- Mg²⁺ não precipita nos grupos de cátions I, II e III.
- São formadas bolhas de gás quando BaCO₃ é tratado com ácido acético.

8. Escrever equações iônicas que expliquem por que há formação de precipitado quando são misturadas soluções:

- Sr²⁺ e CO₃²⁻
- Ca²⁺ e C₂O₄²⁻
- Ba²⁺ e CrO₄²⁻

Quinto Grupo de Cátions

Para fins de análise qualitativa sistemática, os cátions são classificados em cinco grupos, tomando-se por base sua peculiaridade a determinados reagentes [1,2,3]. Os reagentes usados para a classificação dos cátions mais comuns são o ácido clorídrico (HCl), ácido sulfídrico (HS), sulfeto de amônio (NH₄S) e o carbonato de amônio ((NH₄)₂CO₃) [1].

A classificação baseia-se no modo como os cátions reagem pela formação ou não de precipitados. Por isso, pode-se dizer que a classificação dos íons mais comuns é baseada nas diferenças de solubilidade de seus cloretos, sulfetos e carbonatos. Os cátions comuns, que não reagem com nenhum destes reagentes, formam um grupo que inclui os íons magnésio, sódio, potássio, amônio, lítio e hidrogênio.

Neste caso, como não há reagentes específicos para estes cátions, eles são analisados por reações específicas ou ensaios físicos, como o teste de chama. Tal teste consiste em inserir uma amostra contendo o cátion de interesse na chama de um bico de Bunsen. Quando os átomos do elemento recebem energia da chama ocorre promoção de seus elétrons a níveis energéticos mais elevados. Esta energia é quantizada, isto é, apenas uma energia específica pode promover elétrons entre os diferentes níveis energéticos. Assim, quando o elétron retorna ao estado fundamental, ocorre a liberação da mesma quantidade de energia usada para sua excitação. Uma vez que ela é quantizada ela é específica para uma dada espécie química e, quando a emissão se dá no visível ela ocorre com cores características e específicas.

Teste de Chama

Mergulhar o fio de platina no ácido clorídrico (HCl) concentrado (para limpeza e descontaminação), e depois na substância, de modo que uma quantidade suficiente desta fique aderida ao fio. Levar o fio à região oxidante da chama e observar a coloração apresentada. Em seguida anotar os resultados na Tabela 1.

Por último faça uma mistura de 1 mL de solução de sódio com 1 mL de solução de potássio

Tabela 1- Resultados do teste de chama para metais alcalinos

Cátion	Coloração da chama
lítio	
potássio	
sódio	
sódio + potássio (sem vidro de cobalto)	
sódio + potássio (através do vidro de cobalto)	

em um tubo de ensaio e faça o teste de chama com e sem o vidro de cobalto.

Após cada ensaio o fio de platina deverá ser limpo imergindo-se o mesmo em ácido clorídrico (HCl) e aplicando na chama, até que não se observe cor.

Magnésio, Mg

O magnésio é um metal branco, maleável e dúctil. Funde a 650°C. Queima facilmente em ar ou oxigênio com uma luz branca brilhante, formando o óxido MgO e o nitreto Mg₃N₂. O metal é levemente decomposto pela água à temperatura ambiente, mas, no ponto de ebulição da água, o precipitado de hidróxido de magnésio (Mg(OH)₂) é formado rapidamente. Na ausência de sais de amônio, esse hidróxido é praticamente insolúvel. O magnésio se dissolve facilmente em ácidos. O magnésio forma o cátion divalente Mg²⁺.

Produtos de Análise: Minérios (magnésia- MgCO₄, dolomita- MgCa(CO₃)₂), água do mar (MgCl, MgSO₄), ligas leves para aviões (metal- Dow, magnalium), tijolos refratários (MgO), laxativos (sal de Epsom- MgSO₄.7H₂O), pirotécnica, flash (Mg.KClO₃), clorofila, águas minerais, tecidos animais, sinais luminosos bélicos, bombas incendiárias, leite de magnésia (Mg₂(OH)₂CO₃).

As principais reações:

1- Solução de Amônia

Ocorre uma precipitação parcial de hidróxido de magnésio (Mg(OH)₂) branco e gelatinoso. Ele é pouco solúvel em água e solúvel em sais de amônio.

2- Solução de Hidróxido de Sódio

Forma-se um precipitado branco de hidróxido de magnésio que é insolúvel em excesso de reagente, porém solúvel em soluções de sais de amônio.

3- Solução de Carbonato de Amônio

A reação na ausência de sais de amônio, forma-se um precipitado branco de carbonato básico de magnésio (MgCO₃.Mg(OH)₂.5H₂O). Já a reação na presença de sais de amônio, nenhuma precipitação ocorre.

Em tubo de ensaio: 10 ml de solução de amostra + 10 ml de (NH₄)₂CO₃ 0,1 M e aquecer em banho-maria.

Repetir a operação, antes de adicionar o (NH₄)₂CO₃ 0,1M, adicionar 10 ml de NH₄Cl 0,1 M, e aquecer pelo mesmo tempo que a reação sem NH₄Cl.

4- hidrogenofosfato de dissódico

Adicionar em tubo de ensaio 2 gotas de uma solução de Mg(NO₃)₂ 0,2 mol L , 10 gotas de água, 2 gotas de HCl 6 mol /L, 3 gotas de hidrogenofostato dissódico 3 mol/ L , e por fim, adicionar lentamente gotas de NH OH 6 mol L até o meio da solução se tornar alcalino. Identificar o produto e os conceitos envolvidos.

5- Ensaio por Via Seca (ensaio do maçarico de sopra): todos os compostos de magnésio, quando calcinados sobre carvão na presença de carbonato de sódio, são convertidos em óxido de magnésio branco, que brilha quando aquecido. Umedecendo com 1- 2 gotas de solução de nitrato de cobalto e reaquecendo fortemente, obtém-se uma massa rosa- pálida.

Potássio, K

O potássio é um metal branco prateado e mole. Funde a 63,5°C. Ele permanece inalterado no ar seco, mas é rapidamente oxidado no ar úmido, cobrindo-se com um filme azul. O metal decompõe-se violentamente em água, despreendendo hidrogênio e queimando com uma chama violeta. Comumente, o potássio é guardado em nafta solvente.

Os sais de potássio contêm o cátion monovalente K^+ . Esses sais são geralmente solúveis e formam soluções incolores, a menos que o ânion seja colorido.

Sais como cloreto, gluconato e sulfato são usados em casos de deficiência de potássio. O tartarato ácido pode ser utilizado como aditivo alimentar. O brometo é usado como sedativo e anticonvulsivo e o clorato, como adstringente. Hidróxido possui grande ação cáustica e pode ser usado como removedor de verrugas e solvente de cutículas. Na forma de iodeto, é utilizado na profilaxia e no tratamento de distúrbios causados por deficiência de iodo e também como expectorante. O permanganato de potássio apresenta propriedades desinfetante, desodorizante e adstringente pode ser utilizado na limpeza de ferimentos, úlceras e abscessos.

As principais reações:

1- Solução de Hexanitrocobaltato (III) de sódio, $Na_3[Co(NO_2)_6]$

Forma-se um precipitado amarelo de hexanitrocobalto (III) de potássio ($K_3[Co(NO_2)_6]$). Os sais de amônio dão um precipitado semelhante e devem estar ausentes.

2- Ensaio de borotetrafenil de sódio

O potássio forma um precipitado branco em soluções neutras ou na presença de ácido acético. O precipitado é solúvel em ácidos, álcalis fortes e acetona.

3- ácido perclórico ($HClO_4$)

Sódio, Na

O sódio é um metal branco prateado e mole. Funde a $97,5^\circ C$. Ele oxida rapidamente no ar úmido e deve, portanto, ser mantido em nafta solvente ou xileno. O metal reage violentamente com a água, formando hidróxido de sódio e hidrogênio.

Em seus sais, o sódio aparece como cátion monovalente Na^+ . Esses sais formam soluções incolores, a menos que o ânion seja colorido. Quase todos os sais de sódio são solúveis em água. Sulfito e bissulfito são utilizados como antioxidantes em formulações farmacêuticas. Na forma de benzoato apresenta propriedades antibacteriana e antifúngica e é utilizado como conservante em cosméticos, medicamentos e alimentos. Como nitrito é empregado no tratamento de envenenamento por cianeto, juntamente com tiosulfato de sódio e também como conservante em alimentos. O ciclamato é utilizado como adoçante artificial e o fluoreto, na higiene oral para prevenção de cáries dentárias.

As principais reações:

1- Solução de Acetato de Urânio e Magnésio

Forma-se um precipitado amarelo, cristalino, de acetato de urânio, magnésio e sódio ($NaMg(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O$) obtido de soluções concentradas do reagente. A adição de cerca de um terço de volume de álcool auxilia a precipitação.

2- Ensaio por Via Seca (coloração da chama): a chama não- luminosa do bico de Bunsen é colorida de um amarelo intenso pelos vapores de sais de sódio. A cor não é visível, quando observada através de dois vidros de azul- cobalto, de espessura normal. Quantidades diminutas de sais de sódio dão este ensaio, e somente quando a cor é intensa e persistente é que quantidades consideráveis de sódio estão presentes.

Amônio, NH₄⁺

Os íons amônio são derivados do amoníaco, NH₃, e do íon hidrogênio, H⁺. As características destes íons são semelhantes às dos íons dos metais alcalinos. Os sais de amônio são geralmente compostos solúveis em água, formando soluções incolores (a menos que o seu ânion seja colorido). Por aquecimento, todos os sais de amônio decompõem em amoníaco e no ácido correspondente. As reações dos íons amônio são, em geral, semelhantes às do potássio, devido aos tamanhos dos dois íons serem idênticos.

Produtos de Análise: Fissuras dos vulcões (NH₄Cl), seres vivos em decomposição, águas residuais, fertilizantes, explosivos, fermentos (NH₄HCO₃), pilhas secas (NH₄Cl), adubos, corantes, fotografia (NH₄SCN).

1- Solução de Hidróxido de Sódio

Desprende-se amônia gasosa (gás amoníaco) por aquecimento.

2- Ensaio por Via Seca: todos os sais de amônio são volatilizados ou decompostos, quando aquecidos à temperatura próxima ao rubro. Em alguns casos, quando o ácido é volátil, os vapores recombina-se, para formar um sublimado do sal, por exemplo, cloreto de amônio.

Figura 09. Protocolo de análise de caracterização do Grupo V

