

ceteb - ca

Centro de Educação Tecnológica do Estado da Bahia  
Unidade de Camaçari

ceteb - ca

Centro de Educação Tecnológica do Estado da Bahia  
Unidade de Camaçari

**Química Analítica Qualitativa**

Curso: Processos Industriais	Módulo: Básico	Carga Horária: 46h.
Docente: Joelma fadigas	Turno: Matutino/Vespertino	Turma: Única
Discente:		

## SUMÁRIO

1-O Surgimento da Química Analítica	3
1.1- Análise Gravimétrica	3
1.2- Análise Volumétrica	3
1.3- Faraday e a Eletroquímica	4
1.4- Métodos Instrumentais	4
1.5- Legado nos nossos dias	5
2- Técnicas de Reações Analíticas	6
2.1- Reações Por Via Seca	6
2.2- Ensaio Por Via Úmida	8
3- Análise Funcional e Sistemática	9
4- Classificação dos Cátions (íons metálicos) em Grupos Analíticos	9
4.1- Primeiro Grupo de Cátions	10
4.2- Segundo Grupo de Cátions	13
4.3- Terceiro Grupo de Cátions	25
4.4- Quarto Grupo de Cátions	32
4.5- Quinto Grupo de Cátions	36
5- Classificação dos Ânions em Grupos Analíticos	38
6- Análise de Amostras (Cátions e Ânions)	51
6.1- Ensaio Confirmatório para Ânions	51
6.2- Ensaio Especial para Misturas de Ânions	51
7- Leis da Ação das Massas	52
7.3- Separação e Identificação dos Cátions em Solução	53
8- Eletrólitos Fortes e Fracos: Grau e Constante de Dissociação	54
9- Equilíbrio Iônico	56
10- Atividade e Coeficiente de Atividade	57
11- pH e pOH	57
12- Sistema Tampão	58
13- Bibliografia	60

## 1- O surgimento da Química Analítica

### 1.1- Análise Gravimétrica

Nas últimas décadas do século XVIII e o começo do XIX a análise química dos compostos, minerais, orgânicos e biológicos, desenvolveu-se e ampliou-se consideravelmente. Os métodos que usavam a balança (métodos gravimétricos) sofreram pronunciado refinamento desde a época de Lavoisier. A balança, por sua vez, normalmente construída por exímios artesãos, sob encomenda, sofreu grande aperfeiçoamento e a partir de 1850 já era comercializada por várias firmas.

A parte quantitativa da análise foi aperfeiçoada graças aos esforços de químicos de vários países da Europa. Na Alemanha destacou-se Martin Heinrich Klaproth (1743-1817), contemporâneo de Lavoisier, cuja preocupação principal era seguir uma metodologia analítica rigorosamente científica na determinação da proporção dos componentes nos compostos. Para isto adotou técnicas e métodos analíticos que levaram a resultados mais rigorosos que os obtidos normalmente pelos outros químicos e suscitaram a descoberta de novos elementos. Na análise percentual de compostos minerais, por exemplo, mostrou que muitas vezes o valor que deixava de ser considerado para totalizar 100 poderia ser atribuído a novas substâncias. Assim, foi levado a descobrir algumas "terras": óxidos de zircônio, urânio, telúrio e titânio. Essas, somente muitos anos mais tarde, forneceram os respectivos elementos obtidos por outros químicos usando métodos de redução. Na França, Louis Nicolas Vauquelin (1763 - 1829) trabalhava com compostos orgânicos e com análise de compostos inorgânicos. Embora seus métodos não fossem tão rigorosos como os de Klaproth descobriu o metal cromo e uma "terra", a glicínia ou berília, cujo metal só foi isolado muitos anos mais tarde. Na Inglaterra, William Hyde Wollaston (1766 - 1828), um médico versado em física e química, dedicou-se ao estudo das propriedades da platina, metal já conhecido desde 1750. Seus estudos levaram a descobrir, em 1803, o paládio e o rodio, encontrados como impurezas da platina. Um seu associado, Smithson Tennant (1761 - 1815), que também estudava a platina, descobriu em 1804 dois novos elementos, o irídio e o osmio, em resíduos de dissolução de platina bruta com água régia. Na Rússia, Karl Karlovitch Klaus (1796 - 1864), um farmacêutico e químico, muito versado no estudo de metais semelhantes à platina, descobriu em 1844 o elemento rênio.

### 1.2- Análise Volumétrica

Os métodos da análise química chamada volumétrica, relativa às soluções, seus equipamentos de laboratório e técnicas associadas, começaram lentamente a evoluir a partir de 1750. Já em 1729 C.L. Geoffroy procurava determinar a "força" de vinagres indiretamente pesando a quantidade de álcali necessária para neutralizá-los. O ponto de neutralização era determinado pela cessação do ruído da reação ou pela ausência de efervescência. Nas décadas seguintes, essa prática de neutralização foi usada para estimar a força de ácidos fortes, como o nítrico.

Também, em muitos casos, usava-se a mudança de cor de uma substância adicionada (indicador) como o tornassol, a curcuma e outras. Esses indicadores adquirem cor diferente ao se atingir o ponto de neutralização ácido-base.

Os equipamentos de vidro utilizados, cilindros graduados, pipetas, buretas graduadas volumetricamente, foram inicialmente desenvolvidos entre 1782 e 1806. As medidas eram grosseiras e os resultados não muito confiáveis e não havia sido desenvolvida uma maneira de aferir os resultados usando-se soluções padrões. Análises volumétricas mais precisas começaram a surgir a partir de 1824 com o trabalho de Gay-Lussac sobre titulação quantitativa de ácidos e bases. Mas, somente a partir de 1850, observou-se uma popularização destes métodos de análise.

Karl Friedrich Mohr (1806 - 1879), um farmacêutico muito interessado em química analítica, foi responsável por um número grande de aperfeiçoamentos dos equipamentos e métodos usados na análise gravimétrica e na volumétrica. Desenvolveu-se também o uso de substâncias padrões na alcalimetria (ácido oxálico) e o chamado sal de Mohr (sulfato ferroso amoniacal) na oxidimetria. Em 1855, publicou um livro intitulado *Lehrbuch der chemisch-analytischen Triermethode* ou Tratado do Método Titrimétrico de análise química. Nele, descreveu os métodos de análise volumétrica de soluções e propôs vários melhoramentos nos procedimentos de análise. Outros métodos de análise surgiram entre os quais um chamado de iodometria, introduzido por Bunsen a partir de 1853, para a determinação quantitativa de agentes oxidantes.

### **1.3- Faraday e a Eletroquímica**

Michael Faraday, que fazia pesquisas em física e química, em 1833, passou a estudar a condução de eletricidade por soluções de sais em água e de sólidos, como o gelo, e por sais minerais fundidos. Chegou-se à conclusão que havia uma relação quantitativa entre a quantidade de uma substância decomposta e a quantidade de eletricidade que passava através da solução quando fazia sua eletrólise numa célula eletrolítica. Para medir a quantidade de eletricidade, foi desenvolvida uma célula eletrolítica especial que permitia recolher os gases que se desprendiam com a decomposição da água. Mostrou-se que a quantidade de eletricidade que liberava um grama de hidrogênio liberava também quantidades específicas de outras substâncias. Assim, para 1 grama de hidrogênio liberado, 8 gramas de oxigênio, 36 de cloro, 125 de iodo, 104 de chumbo e 58 de estanho, eram liberados na eletrólise de seus respectivos compostos. Denominou tais quantidades de "equivalentes eletro-químicos".

Berzelius, muito ativo no estudo de pesos atômicos, não entendeu o significado da descoberta de Faraday e a ignorou. A descoberta de Faraday, entretanto, 50 anos mais tarde, revelou-se de importância fundamental na determinação de pesos atômicos. Faraday com a colaboração de William Whewell (1794-1866) estabeleceu a terminologia usada na eletroquímica- ânions, cátions, eletrodo, cátodo, eletrólito, etc., - de uso corrente. Com a atenção voltada para outros problemas de eletricidade, Faraday fez importantes descobertas como a indução magnética e ação do magnetismo sobre a luz.

### **1.4- Métodos Instrumentais**

Os métodos instrumentais básicos da Química Analítica desenvolveram-se, consideravelmente, na segunda metade do século XIX à partir de 1875, embora as técnicas físicas já fossem conhecidas anteriormente. A produção de vidros ópticos de melhor qualidade permitiu, neste século, a aplicação mais freqüente de refratômetros, espectrômetros, polarímetros e microscópios, aos problemas de interesse químico.

O espectrômetro, particularmente, sofreu muitos aperfeiçoamentos que permitiram fazer análise de elementos difíceis de serem estudados usando o método de queima de Bunsen. A química astronômica progrediu muito com o trabalho de um colega de Bunsen, Gustav Robert Kirchhoff (1824 - 1887), que em 1859 enunciou suas leis da espectroscopia. Mostrou-se que um corpo incandescente emite um espectro contínuo de luz e que um corpo excitado produz um espectro com linhas brilhantes. Os gases aquecidos, quando submetidos à luz branca, absorvem as mesmas cores emitidas por seus vapores quando excitados. Usando essas leis Kirchhoff e Bunsen descobriram vários elementos a partir de 1860. Os astrônomos com uso do espectrômetros passaram a determinar a composição química das estrelas. Os químicos passaram a utilizá-lo com freqüência nos seus estudos e nas suas análises.

A utilização da luz em análise orgânica iniciou-se com a polarimetria. Esta técnica utiliza o fenômeno de polarização da luz, descoberto por Huygens, no século XVII. Jean Baptiste Biot (1774 - 1862), cristalógrafo francês, em 1813, descobriu que a luz, ao atravessar uma placa de quartzo ou alguns líquidos, tem seu plano de polarização girado. Verificou-se esse fenômeno com a essência de terebentina, alguns óleos naturais, como o de limão ou uma solução alcoólica de cânfora.

A partir de 1828 foram feitos vários melhoramentos nos polarímetros. Passou-se a usar um prisma especial, invenção de William Nicol (1768 - 1851), para separar a luz polarizada incidente em dois feixes, e utilizou-se luz monocromática alguns anos mais tarde. O polarímetro tornou-se mais popular depois que se descobriu como usar luz branca introduzindo-se no caminho óptico uma cunha de quartzo compensadora. Como o açúcares são opticamente ativos, o polarímetro passou a ser adotado na análise de alimentos, particularmente na determinação da sacarose, na indústria açucareira, a partir de 1860. O uso de luz polarizada se estendeu ao estudo do isomerismo óptico de compostos e complexos orgânicos, a partir de 1891.

Os avanços da Óptica levaram à melhoria dos microscópios, que, a partir de 1820, passaram a ser usados regularmente. Um dos responsáveis por estes avanços foi Ernst Abbe (1840 - 1905), um físico, que em 1872 desenvolveu um condensador de luz o qual fica na parte inferior da platina do microscópio. Também foi responsável, em 1886, pelo aperfeiçoamento do refratômetro, comumente usado em química orgânica.

A análise eletroquímica que está baseada na eletrólise de soluções, a partir de 1865, passou a ser usada como método de análise química quantitativa. O. Wolcott Gibbs (1822 - 1908), a partir de 1864, descreveu métodos de determinação eletrolítica de metais. Determinou cobre, níquel, bismuto, prata, e por via indireta, a partir dos dióxidos, o manganês e o chumbo. Este processo de análise se tornou popular, tendo estudos mostrado a importância das diferenças de potencial usados na eletrodeposição. Também surgiram melhoramentos nos métodos usados: foram desenvolvidos eletrodos rotatórios e de telas metálicas, com excelentes resultados.

Muitos desses avanços foram obtidos por Alexander Classen (1843 - 1934), na Alemanha, que publicou um livro sobre este tipo de análise, Handbuch des chemischen Analyse durch Electrolyse. Ao final do século XIX, uma variedade considerável de instrumentos e métodos tinham sido desenvolvida e eram regularmente usados em química analítica. Muitos deles, passaram a serem usados nas indústrias, principalmente nas de alimentos e de remédios. A evolução do uso foi também consequência da disponibilidade de excelentes instrumentos produzidos por indústrias especiais que surgiram e ainda hoje se mantém ativas.

### **1.5- Legado nos Nossos Dias**

A alquimia medieval acabou fundando, com seus estudos sobre os metais, as bases da química moderna. Diversas novas substâncias foram descobertas pelos alquimistas, como o arsênico. Eles também deixaram como legado alguns procedimentos que usamos até hoje, como o famoso "banho-maria", devido à uma alquimista chamada Maria, a Judia. Ironia do destino, o desejo dos alquimistas de transmutar os metais tornou-se realidade nos nossos dias com a fissão e fusão nuclear.

A psicologia moderna também incorporou muito da simbologia da alquimia. Carl Jung reexaminou a simbologia alquímica procurando mostrar o significado oculto destes símbolos e sua importância como um caminho espiritual. Mas com certeza a maior influência da alquimia foi nas chamadas ciências ocultas. Não há ramo do ocultismo ocidental que não tenha recebido alguma idéia da alquimia, e que não a referencie.

Acima de tudo, a alquimia deixou para nós uma mensagem poderosa de busca pela perfeição. Em um mundo tomado pelo culto ao dinheiro, à aparência exterior, em que pouco o homem busca a si próprio e ao seu íntimo, as vozes dos antigos alquimistas aparecem como um chamado para que o homem reencontre seu lado espiritual e superior.

## 2- Técnicas de Reações Analíticas

A análise qualitativa é a parte de química analítica que se preocupa com a identificação dos constituintes de uma amostra, que pode ser de natureza mineral, vegetal ou animal. O procedimento para a identificação de uma espécie química consiste em provocar, na mesma, uma variação em suas propriedades, que possa ser facilmente observada e que corresponda com a constituição da dita substância. O agente que promove a variação, chama-se reagente, pois reage quimicamente com o produto que se deseja reconhecer. Pode-se trabalhar com o reagente dissolvido ou não em solução, logo existem dois tipos de ensaios: reações por via seca e reações por via úmida.

As primeiras são aplicáveis a substâncias sólidas, e as últimas, a substâncias em solução. Os ensaios por via seca parecem ter perdido sua popularidade; no entanto, freqüentemente eles fornecem informações úteis num período de tempo comparativamente mais curto.

A análise qualitativa pode ser conduzida em várias escalas. Em macroanálise, a quantidade de substâncias empregada é de 0,5- 1g e o volume de solução tomado para análise é cerca de 20 mL. Na chamada semimicroanálise, a quantidade usada para análise é reduzida por fator de 0,1- 0,05, isto é, para cerca de 0,05g e o volume de solução para cerca de 1 mL. Para microanálise o fator é da ordem de 0,01 ou menos. Não há uma linha nítida de demarcação entre semimicro e microanálise. A primeira é chamada análise por centigramas, e a última, análise por miligrama, mas estes termos, apenas, indicam as quantidades usadas em análise. Para uma análise de rotina, a escolha se situa entre semimicro e macroanálise. A maioria das reações por via seca pode ser usada com pequenas modificações para a semimicroanálise. São empregadas técnicas diferentes para reações por via úmida em macro, semimicro e microanálise.

### 2.1- Reações por Via Seca

Vários ensaios úteis podem ser conduzidos por via seca, isto é, sem dissolver a amostra. Esses ensaios, muitas vezes, são considerados etapas preliminares para a identificação das amostras em estudo

#### 2.1.1- Aquecimento

Estes ensaios podem ser realizados em tubos fechados numa das extremidades (contendo ou não reagente) e em tubos abertos nas duas extremidades. O ensaio, utilizando o segundo tubo, é realizado quando se necessita de forte oxidação para a identificação da espécie desejada. O aquecimento da amostra (com ou sem reagente) presente em ambos, pode ocorrer uma sublimação ou o material pode fundir-se ou decompor-se, acompanhado de modificação na cor, ou desprender um gás que pode ser reconhecido por certas propriedades características.

##### a) Formação de gases ou vapores incolores

Introduzem-se duas tiras de papel de tornassol (azul e vermelho) previamente umedecidas próximo à abertura do tubo de ensaio que contém a amostra.

- 1- Papel de tornassol vermelho passa para azul: amoníacos dos sais amoniacais (sulfato, cloreto, acetato)
- 2- Papel de tornassol azul passa para vermelho: ácidos voláteis (acético, cianídricos e sulfídricos), ácido fluorídrico (corrosão do vidro) e gás carbônico (turvação da água de cal).
- 3- Descoram o tornassol: gás sulfúrico de sulfitos (não alcalinos), alguns sulfatos, sulfetos, tiosulfatos (com sublimação do enxofre)
- 4- Não agem sobre um tornassol: oxigênios dos peróxidos, cloratos, bromatos, iodatos, nitratos e outros (intensificam a combustão), condensam nas paredes dos tubos, água (gotas incolores) e mercúrio (gotas cinzentas)

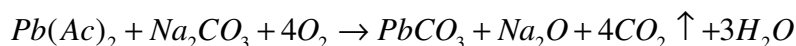
b) Formação de gases ou vapores coloridos

- 1- Cloro: amarelo- esverdeado colore em violáceo a água alcalina de anilina
- 2- Bromo: vermelho colore em azul a água de anilina
- 3- Nitrosos: vermelhos colorem em azul a solução sulfúrica de difenilamina
- 4- Iodo: roxo característico

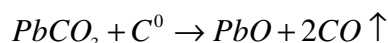
2.1.2- Ensaio do Maçarico de Sopro

Utiliza-se para estes ensaios uma chama de um bico de Bunsen. Ele é efetuado numa cavidade na superfície do bloco de carvão, sendo a amostra em exame misturada com carbonato de sódio e umedecida para formar uma pasta queimada na chama redutora (interna, azul), sobre a superfície de carvão vegetal. O carvão além de servir como suporte, participa da reação exercendo a ação redutora ao queimar-se.

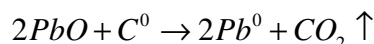
As reações que se passam podem ser exemplificadas com a análise do acetato de chumbo (Pb(Ac)<sub>2</sub>):



A água e o gás carbônico formados evoluem pelo aquecimento; o óxido de sódio (Na<sub>2</sub>O) infiltra-se no carvão e o carbonato de chumbo (PbCO<sub>3</sub>) é transformado em óxido:



Parte deste óxido chumbo (PbCO<sub>3</sub>) fica na superfície do carvão, nas vizinhanças do ensaio; a porção restante é reduzida ao metal (Pb):



2.1.3- Ensaio da chama

Os compostos de certos metais são volatilizados na chama de Bunsen, comunicando-lhe cores características. Os cloretos estão entre os compostos mais voláteis. O ensaio é conduzido com a imersão de um fio de platina em ácido clorídrico concentrado e numa porção da amostra em exame, ou seja os cloretos são preparados *in situ*, em seguida esse mesmo fio umedecido é levado à chama. A tabela abaixo mostra as cores de diferentes metais.

Tabela 1: Coloração da chama

Observação	Inferência
Chama amarelo- dourada persistente	Na
Chama violeta ou lilás (cor carmesim através do vidro de azul de cobalto)	K
Chama vermelho- tijolo (vermelha amarelada)	Ca
Chama carmesim	Sr
Chama verde amarelada	Ba
Chama azul-pálida (fio lentamente corroído)	Pb, As, Sb, Bi, Cu

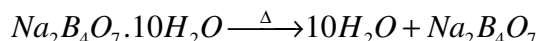
A chama de sódio mascara a de outros elementos como, por exemplo, a do potássio. As misturas podem ser detectadas rapidamente com um espectroscópio de visão direta. Um método mais simples é observar a chama através de duas espessuras de vidro de azul de cobalto, onde a coloração amarela devida ao sódio é mascarada ou absorvida; a coloração devida ao potássio aparece, então, carmesim.

#### 2.1.4- Ensaio com pérolas

As pérolas comumente usadas nos ensaios por via seca são as de bórax ou de sal de fósforo.

##### a) Pérolas de Bórax

O bórax cristalizado,  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ , levado à chama oxidante<sup>1</sup> por meio de um fio de platina, funde a princípio em sua água de cristalização, dando uma massa branca intumescida (bórax calcinado)



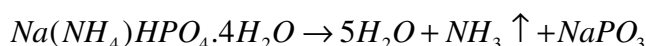
Continuando o aquecimento entra em fusão ígnea e deixa, pelo esfriamento, uma massa vítrea (bórax fundido), que tem o aspecto de uma pérola transparente.

Aquecendo-se, até fusão, a pérola transparente de bórax com os óxidos metálicos (ou compostos susceptíveis de dar óxidos metálicos) nas regiões de oxidação e de redução de uma chama, obtêm-se boratos coloridos ou incolores, utilizados na caracterização dos respectivos metais.

No item 4, referente a classificação dos cátions, será abordado esse ensaio para alguns cátions.

##### b) Pérola de Sal de Fósforo

O sal de fósforo ( $Na(NH_4)HPO_4 \cdot 4H_2O$ ) aquecido num fio de platina, funde em água de cristalização e se transforma em uma pérola transparente de metafosfato de sódio ( $NaPO_3$ ).



A pérola de sal de fósforo tem a propriedade (como o bórax) de verificar os óxidos metálicos, dando origem a fosfatos de colorações características, ou incolores, que identificam o metal.

O bórax é mais usado porque adere melhor ao fio de platina, facilitando, a análise. Há pérolas que são mais nítidas com o sal de fósforo (molibdênio, tungstênio) e outras com o bórax (cério, vanádio). Em geral as colorações das pérolas são semelhantes.

## 2.2- Ensaio Por Via Úmida

Investigações preliminares são realizadas antes de se realizar estes ensaios. São observações válidas para as etapas subseqüentes de investigação das amostras:

1- Observar a cor, odor e qualquer propriedade física especial

2- Observar a reação ao papel de tornassol.

- a) A solução é neutra: estão ausentes os ácidos livres, bases livres, sais ácidos e sais que apresentam uma reação ácida ou alcalina, devido à hidrólise.
- b) A solução apresenta reação alcalina: isso pode ser devido a hidróxidos dos metais alcalinos e alcalino-terrosos, carbonatos, sulfetos, hipocloritos e peróxidos de metais alcalinos etc.
- c) A solução apresenta reação ácida: pode ser causada por ácidos livres, sais ácidos, sais que produzem uma reação ácida, devido à hidrólise, ou uma solução de sais em ácidos.

3- Evaporar a solução à secura e observar a cor e aspecto do resíduo. Se não houver resíduo, apenas as substâncias voláteis podem estar presentes, tais como: dióxido de carbono, amônia, dióxido de enxofre, gás sulfídrico, ácido clorídrico, bromídrico e iodídrico, ácido fluorídrico, ácido nítrico ou sais de amônio.

<sup>1</sup> Zona de fusão: externa, ao lado da chama azul interna



Após a etapa preliminar, percebe-se que a adição de um reagente a solução que contém a amostra em estudo leva a formação de um precipitado, por desprendimento de gás, ou por mudança de cor. A maioria das reações de análise qualitativa é conduzida por via úmida; maiores detalhes serão dados nos itens seguintes.

### 3- Análise Funcional e Sistemática

A análise funcional e sistemática de uma solução deve ser iniciada pelos ensaios preliminares, seguida de ensaios para ânions e separação e identificação dos cátions presentes. Essa identificação é feita com a adição de reagentes específicos (ácido clorídrico, gás sulfídrico, amônia, sulfeto de amônio ou carbonato de amônio) que promoverá a formação de precipitados e em seguida eles são analisados. Os grupos de cátions são classificados de acordo com a adição desses reagentes específicos. A classificação dos ânions, adotada por Arthur Vogel, envolve a identificação por produtos voláteis obtidos por tratamento com ácidos e os que dependem de reações em solução. Este procedimento é chamado de ensaio.

O estudo da análise sistemática será iniciado através do estudo de cátions e ânions no que consistem suas classificações e reações. Serão discutidos os procedimentos de como tratar os produtos de cada reação no que tange diferenciação entre os cátions e ânions: quais os reagentes que distingue um cátion de um mesmo grupo e quais procedimentos e/ ou ensaios distinguem os ânions. Na classificação ainda dos ânions estão presentes as reações que compõe os ensaios confirmatórios para ânions.

### 4- Classificação dos Cátions (íons metálicos) em Grupos Analíticos

Para fins de análise qualitativa sistemática, os cátions são classificados em cinco grupos, tomando-se por base sua peculiaridade a determinados reagentes, ou seja, os íons de comportamento análogo são reunidos dentro de um grupo. Os reagentes usados para a classificação dos cátions mais comuns são o ácido clorídrico, o ácido sulfídrico (sulfeto de hidrogênio), o sulfeto de amônio e o carbonato de amônio. A classificação baseia-se no modo como os cátions reagem a tais reagentes pela formação ou não de precipitados.

Os cinco grupos e suas características são, como se segue:

**Grupo I** Classificação dos Cátions (íons metálicos) em Grupos Analíticos : Os cátions deste grupo formam precipitados com ácido clorídrico diluído. Os íons deste grupo são: chumbo ( $Pb^{2+}$ ), mercúrio (I) ( $Hg_2^{2+}$ ), e prata ( $Ag^+$ ).

**Grupo II:** Os cátions deste grupo não reagem com ácido clorídrico, mas formam precipitados com ácido sulfídrico em meio ácido mineral diluído. Os íons deste grupo são: mercúrio (II) ( $Hg^{2+}$ ), cobre ( $Cu^{2+}$ ), bismuto ( $Bi^{3+}$ ), cádmio ( $Cd^{2+}$ ), arsênio (III) ( $As^{3+}$ ), arsênio (V) ( $As^{5+}$ ), antimônio (III) ( $Sb^{3+}$ ), antimônio (V) ( $Sb^{5+}$ ), estanho (II) ( $Sn^{2+}$ ), estanho (III) ( $Sn^{3+}$ ) e estanho (IV) ( $Sn^{4+}$ ). Os quatro primeiros formam o subgrupo II.A, e os seis últimos, o subgrupo II.B. Enquanto os sulfetos dos cátions do grupo II.A são insolúveis em polissulfeto de amônio, os do grupo II.B são solúveis.

**Grupo III:** Os cátions deste grupo não reagem nem com ácido clorídrico e nem com ácido sulfídrico em meio ácido mineral diluído. Todavia, formam precipitados com sulfeto de amônio em meio neutro ou amoniacal. Os cátions deste grupo são: **cobalto (II) ( $Co^{2+}$ )**, **níquel (II) ( $Ni^{2+}$ )**, ferro (II) ( $Fe^{2+}$ ), ferro (III) ( $Fe^{3+}$ ), cromo (III) ( $Cr^{3+}$ ), alumínio ( $Al^{3+}$ ), **zinco ( $Zn^{2+}$ )** e **manganês (II) ( $Mn^{2+}$ )**.

Curiosidade: Vaitsman e Olymar classificam os cátions que não estão em negrito em grupo III e os em negrito em grupo IV. A solução que contém o primeiro grupo, após acidificada com HCl conc. é aquecida com cloreto de amônia (sólido) e hidróxido de amônio conc., formando hidróxidos. A solução que contém o segundo grupo tratada com ácido sulfídrico leva a formação de sulfetos.

**Grupo IV:** Os cátions deste grupo não reagem nem com reagentes do grupo I, nem do II, nem do III. Eles formam precipitados com carbonato de amônio na presença de cloreto de amônio em meio neutro ou levemente ácido. Os cátions deste grupo são: cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), estrôncio ( $\text{Sr}^{2+}$ ) e bário ( $\text{Ba}^{2+}$ ).

**Grupo V:** Os cátions comuns, que não reagem com nenhum dos reagentes dos grupos anteriores, formam o último grupo, que inclui os íons magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), sódio ( $\text{Na}^+$ ), potássio ( $\text{K}^+$ ), amônio ( $\text{NH}_4^+$ ), lítio ( $\text{Li}^+$ ) e hidrogênio ( $\text{H}^+$ ).

O sistema de grupo de cátions pode ser estendido para satisfazer a inclusão de íons menos comuns, como o tungstênio, molibdênio, titânio, vanádio e berílio que têm importantes aplicações industriais. São denominados íons menos comuns ou mais raros devido sua análise qualitativa de rotina ser menos comum. Logo, nosso estudo se restringirá apenas aos cátions que ocorrem com mais frequência nas amostras comuns. Sendo que serão estudadas apenas as reações mais importantes de um número limitado de cátions.

#### **4.1- Primeiro Grupo de Cátions**

Chumbo (II), Mercúrio (I) e Prata (I)

Reagente do grupo: ácido clorídrico diluído 2M

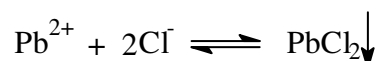
Reação do grupo: precipitado branco de cloreto de chumbo ( $\text{PbCl}_2$ ), cloreto de mercúrio (I) ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) e cloreto de prata ( $\text{AgCl}$ ).

4.1.1- Chumbo, Pb: características analíticas do  $\text{Pb}^{2+}$ .

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).

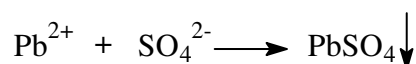
Para o estudo das reações, podem ser utilizadas as soluções de nitrato de chumbo ou acetato de chumbo, ambas são fontes dos íons chumbo (II). As principais reações:

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



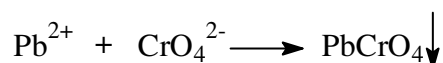
O precipitado pode ser tratado com água quente na qual apresenta uma certa solubilidade ( $33,4 \text{ g L}^{-1}$  a  $100^\circ\text{C}$  contra  $9,9 \text{ g L}^{-1}$  a  $20^\circ\text{C}$ ). Ele é também solúvel em ácido clorídrico concentrado ou cloreto de potássio concentrado, formando íons tetracloroplumbato (II) ( $[\text{PbCl}_4]^{2-}$ ). Se o precipitado for lavado por decantação e se adicionar amônia diluída, não se observará qualquer alteração (diferença dos íons mercúrio (I) ou prata), embora ocorra uma reação de precipitação concorrente, formando-se o hidróxido de chumbo.

2- Ácido sulfúrico diluído (ou sulfatos solúveis): forma-se um precipitado branco de sulfato de chumbo.



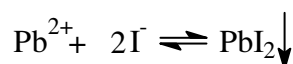
O precipitado é insolúvel em excesso de reagente. A quente, ele é solúvel em ácido sulfúrico concentrado formando o hidrogenossulfato de chumbo ( $\text{HSO}_4^-$ ). O sulfato de chumbo é também solúvel em soluções concentradas de acetato de amônio 10M ou tartarato de amônio 6M, na presença de amônia, formando os íons tetracetatoplumbato (II) ( $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4]^{2-}$ ) e ditartaroplumbato (II) ( $[\text{Pb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2]^{2-}$ ). Na presença de carbonato de sódio, ele é convertido em carbonato 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- Ensaio por via seca: Ensaio 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.

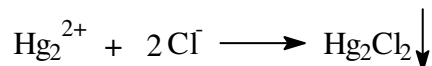
**Os produtos de análise:** Ligas metálicas (solda, fusíveis, projéteis), canos, munição, baterias, minérios (galena-  $\text{PbS}$ , cerusita-  $\text{PbCO}_3$ , anglesita-  $\text{PbSO}_4$ ), inseticidas, vernizes, esmaltes, tintas (zarcão), antidetonante da gasolina  $[\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$ , recobrimento de cabos telefônicos, chapas contra radiações...

4.1.2- Mercúrio, Hg: características analíticas do ( $\text{Hg}_2^{2+}$ ).

O mercúrio é um metal branco prateado, líquido nas temperaturas normais e apresenta um peso específico de  $13,534 \text{ g mL}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ . 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 (II).

Para o estudo das reações, pode ser utilizada a solução de nitrato de mercúrio (I), fonte dos íons mercúrio (I). As principais reações:

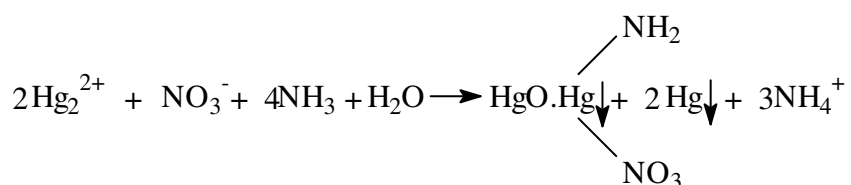
1-Ácido clorídrico diluído (ou cloretos solúveis): Precipitado branco de cloreto de mercúrio (I) calomelano.



O precipitado é insolúvel em ácidos diluídos, porém solúvel em água régia ( $\text{HNO}_3/\text{HCl}$ : 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.

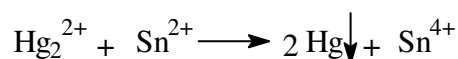
O aminocloreto de mercúrio (II) é um precipitado branco, mas o mercúrio finamente dividido o torna preto brilhante.

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.

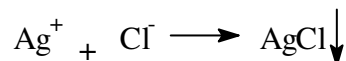
**Os produtos de análise:** Minérios (cinábrio-  $\text{HgS}$ ), amálgamas ( $\text{Hg}$ -  $\text{Cd}$  “odontologia”), tubos fluorescentes, lâmpadas ultravioleta, tintas submarinas ( $\text{HgO}$ ), produtos farmacêuticos, inseticidas, detonadores ( $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ )...

4.1.3- Prata,  $\text{Ag}$ : características analíticas do  $\text{Ag}^+$ .

A prata é um metal branco, maleável e dútil. Apresenta um elevado peso específico ( $10,5 \text{ g.mL}^{-1}$ ) e funde a  $960,5^\circ\text{C}$ . 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.

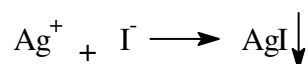
Para o estudo das reações, pode ser utilizada a solução de nitrato de prata, fonte dos íons prata (I). As principais reações:

1- Ácido clorídrico diluído (ou cloretos solúveis): Precipitado branco de cloreto de prata



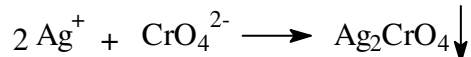
Na presença de ácido clorídrico concentrado, amônia diluída, cianeto de potássio e tiosulfato de sódio o precipitado é dissolvido, formando os respectivos íons complexos: dicloroargentato ( $[\text{AgCl}_2]^-$ ), diaminoargentato ( $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ), dicianoargentato ( $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ) e ditiosulfatoargentato ( $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ ). 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 ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) 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).

**Produtos de análise:** Minérios (argentita-  $\text{Ag}_2\text{S}$ , pirargirita-  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ , prata- córnea-  $\text{AgCl}$ , proustita-  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ ), 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)...

#### 4.2- 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).

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<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (marrom), sulfeto de arsênio (III) As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (amarelo), sulfeto de arsênio (V) (amarelo), sulfeto de antimônio (III) Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (laranja), sulfeto de antimônio (V) (laranja), sulfeto de estanho (II) SnS (marrom) e sulfeto de estanho (IV) SnS<sub>2</sub> (amarelo).

#### 4.2.1- Mercúrio, Hg- Mercúrio (II)

As propriedades físico- químicas mais importantes desse metal foram descritas no item 4.1.2.

Para o estudo das reações, pode ser utilizada a solução diluída de nitrato de mercúrio (II), fonte dos íons mercúrio (II). As principais reações:

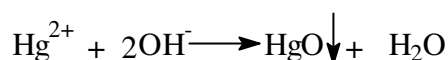
##### 1- Sulfeto de hidrogênio (gás sulfídrico ou solução aquosa saturada).

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) (reação 2):



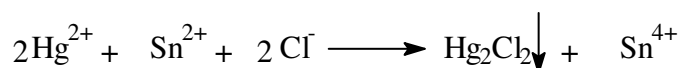
O precipitado formado é insolúvel em água, ácido nítrico diluído a frio e a quente, hidróxidos alcalinos e no sulfeto ou polissulfeto de amônio. Ele é solúvel em sulfeto de sódio (2M) formando os íons complexos dissulfomercurato (II) ([HgS<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>). Esses íons complexos são convertidos novamente em sulfeto de mercúrio (II) com a adição de cloreto amônio. O precipitado é também solúvel em água régia (HCl:HNO<sub>3</sub>/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):

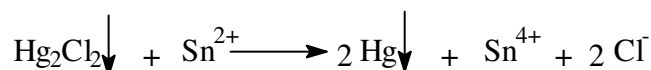


O precipitado é insolúvel em excesso de hidróxido de sódio e solúvel em ácidos. Essa reação é característica para íons mercúrio (II) e pode ser utilizada para diferenciar o mercúrio (II) do mercúrio (I).

3- Cloreto de estanho (II), quando adicionado em quantidades moderadas: precipitado branco acetinado de cloreto de mercúrio (I) (calomelano):



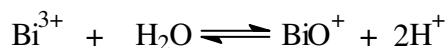
Essa reação é muito utilizada para remover o excesso de íons estanho (II), empregada na redução preliminar, em titulações de óxido- redução. Se for adicionado mais reagente, prosseguirá a redução do cloreto de mercúrio (I) à sua forma elementar, preto.



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.

#### 4.2.2- 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)<sup>2</sup> 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, Bi<sup>3+</sup>. O hidróxido, Bi(OH)<sub>3</sub>, é uma base fraca; portanto, os sais de bismuto hidrolisam-se rapidamente, de acordo com a seguinte reação:

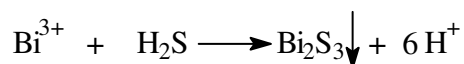


O íon bismutita, BiO<sup>+</sup>, forma sais insolúveis, como o cloreto de bismutita, BiOCl, com a maioria dos íons. Se desejarmos manter o bismuto em solução, devemos acidificar a solução, quando o equilíbrio acima se desloca para a esquerda.

O bismuto pentavalente forma o íon bismutato, BiO<sub>3</sub><sup>-</sup>. A maioria de seus sais é insolúvel em água.

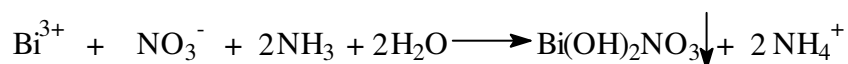
Para o estudo das reações, pode ser utilizada a solução de nitrato de bismuto (III), fonte dos íons Bismuto (III). As principais reações:

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

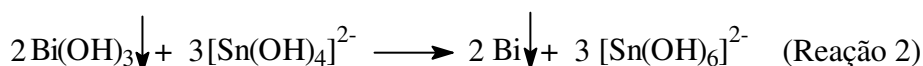


O precipitado é insolúvel em excesso de reagente (diferente do cobre ou cádmio).

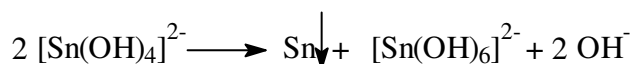
<sup>2</sup> Potencial de eletrodo padrão. Os metais que apresentam potencial normal negativo deslocarão o hidrogênio e poderão, portanto, ser dissolvidos por ácidos com liberação de hidrogênio; aqueles com potencial normal positivo somente poderão ser dissolvidos por ácidos oxidantes. Esses valores compõem a série eletroquímica dos metais que são apresentados em tabelas.

3- Tetrahydroxiestanato (II) de sódio, (0,125M, recém- preparado): em solução a frio, reduz os íons bismuto (III) a bismuto metálico, que se separa sob a forma de um precipitado preto.

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) (reação 2).



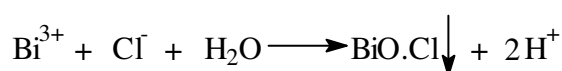
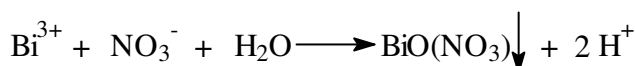
O reagente deve ser recém- preparado e o ensaio deve ser realizado a frio. Ele decompõe-se lentamente, formando um precipitado preto de estanho metálico:



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):



**Produtos de análise:** Minérios (bismutina-  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , bismita-  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), ligas com Sn.Cd.Pb, perlas artificiais ( $\text{BiOCl}$ )...

#### 4.2.3- Cobre, Cu

O cobre é um metal vermelho- pálido, macio, maleável e dúctil. Funde a  $1038^\circ\text{C}$ . Devido a seu potencial normal ser positivo (+0,34V para o par  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$ ), 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.

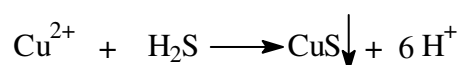
Existem duas séries de compostos de cobre. Os compostos de cobre (I) são derivados de óxidos de cobre (I) vermelho,  $\text{Cu}_2\text{O}$  e contém íons cobre (I),  $\text{Cu}^+$ . Tais compostos são incolores, a maioria dos sais de cobre (I) é insolúvel em água e seu comportamento geralmente assemelha-se ao dos compostos de prata (I). Eles se oxidam rapidamente a compostos de cobre (II), que são provenientes do óxido de cobre (II) preto,  $\text{CuO}$ .



Os compostos de cobre (II) contêm os íons cobre (II),  $\text{Cu}^{2+}$ . 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,  $\text{CuSO}_4$ , são brancos ou levemente amarelados. Na prática, somente os íons cobre (II) são importantes, portanto, apenas suas reações serão consideradas.

Para o estudo das reações, pode ser utilizada a solução de sulfato de cobre (II), fonte dos íons cobre (II). As principais reações:

1- Sulfeto de Hidrogênio (gás sulfídrico ou solução aquosa saturada): precipitado preto de sulfeto de cobre (II):

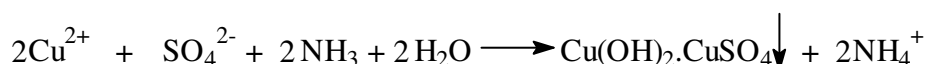


O precipitado é insolúvel em ácido sulfúrico diluído (1M) fervente (diferença do cádmio), em hidróxido de sódio, sulfeto de sódio e em sulfeto de amônio, e só é ligeiramente solúvel em polissulfetos.

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 ( $\text{S}_2^{2-}$ ) incolores.

Quando exposto ao ar, no estado úmido, o sulfeto de cobre (II) tende a oxidar-se a sulfato de cobre (II) ( $\text{CuSO}_4$ ) 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.

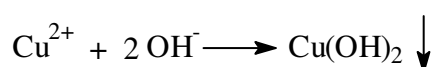
2- Solução de Amônia, quando escassamente adicionada: precipitado azul de um sal básico (sulfato básico de cobre):



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.

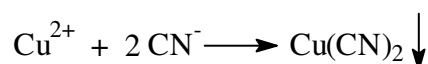
3- Hidróxido de Sódio em Solução a Frio: precipitado azul de hidróxido de cobre (II):



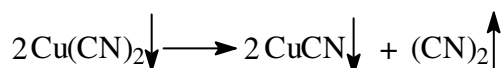
O precipitado é insolúvel em excesso de reagente. Quando aquecido, ele se converte em óxido de cobre (II) ( $\text{CuO}$ ) preto, por desidratação.

Na presença de solução de ácido tartárico ( $\text{HOOC} \cdot [\text{CH}(\text{OH})_2]_2 \text{COOH}$ ) 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 ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), por ebulição. A solução alcalina do sal de cobre (II), contendo ácido tartárico é conhecida como reagente de Fehling; contém o íon complexo  $[\text{Cu}(\text{COO} \cdot \text{CHO})]^{2-}$ .

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

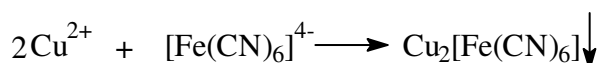


Que se decompõe rapidamente em cianeto de cobre (I) branco e cianogênio (gás extremamente venenoso)



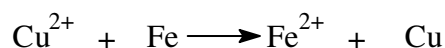
Em excesso de reagente, o precipitado dissolve-se, formando o complexo incolor de tetracianocuprato (I) ( $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ ). Esse complexo formado apresenta uma alta estabilidade que pode ser comprovada na presença do gás sulfídrico. Nessa situação, o precipitado de sulfeto de cobre (I) 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 ( $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ), coloração azul- escura e ele é decomposto pelo hidróxido de sódio, formando-se o hidróxido de cobre (II) ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ), azul.

6- Ferro: se um prego de ferro ou uma lâmina de canivetes limpos forem imersos numa solução de um sal de cobre, obtém-se um depósito vermelho de cobre e uma quantidade equivalente de ferro se dissolve. O potencial de eletrodo do cobre, mais precisamente o sistema cobre- cobre (II), é mais positivo que o ferro ou sistema ferro- ferro (II).



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.

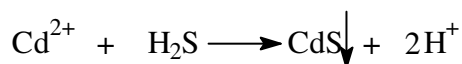
**Produtos de análise:** Minérios (calcopirita-  $\text{CuFeS}_2$ , malaquita-  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ), ligas metálicas (latão, bronze), moedas, material elétrico...

4.2.4- cádmio, Cd

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

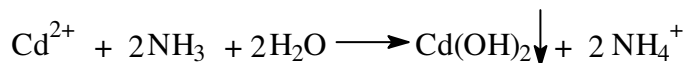
Para o estudo das reações, pode ser utilizada a solução de sulfato de cádmio, fonte dos íons cádmio (II). As principais reações:

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



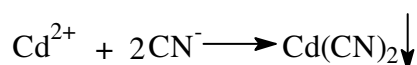
A reação é reversível; se a concentração do ácido forte for superior a 0,5M, a precipitação será incompleta. Os ácidos concentrados dissolvem o precipitado por essa razão. O precipitado é insolúvel em cianeto de potássio, que distingue os íons cádmios dos íons cobre.

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) ( $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ), 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 (item 4.2.3) e cádmio, de acordo com a estabilidade dos complexos.

#### 4- Ensaio por Via Seca:

- 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,  $\text{CdO}$ .
- 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.

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

#### 4.2.5- 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),  $\text{As}_2\text{O}_3$ . 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 ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ), que produz sais, tanto com ácidos fortes (íons arsênio,  $\text{As}^{3+}$ ) como com bases fortes (íons arsenitos,  $\text{AsO}_3^{3-}$ ). Os compostos de arsênio (V) são derivados do pentóxido de arsênio ( $\text{As}_2\text{O}_5$ ). Esse é o anidrido do ácido arsenico,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ , que forma sais como o arseniato de sódio ( $\text{Na}_2\text{AsO}_4$ ). O arsênio (V), portanto, existe em soluções, predominantemente, como íons arseniato ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ).

Para o estudo das reações, pode ser utilizada a solução de óxido de arsênio (III),  $\text{As}_2\text{O}_3$ , ou arsenito de sódio,  $\text{Na}_2\text{AsO}_3$ . 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. As principais reações:

#### 1- Gás Sulfídrico: precipitado amarelo de sulfeto de arsênio (III)

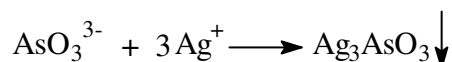


A solução deve estar fortemente ácida; se não houver ácido suficiente, somente se observará uma coloração amarela, devido à formação do  $\text{As}_2\text{S}_3$  coloidal. O precipitado é insolúvel em ácido clorídrico concentrado (distinção e método de separação do  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  e  $\text{SnS}_2$ ), mas se dissolve em ácido nítrico concentrado a quente.

O sulfeto de arsênio (III) é solúvel em soluções de hidróxidos alcalinos, amônia e em sulfeto de amônio. A dissolução do precipitado nestas três soluções leva a formação dos íons tioarsenito ( $\text{AsS}_3^{3-}$ ). 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 ( $\text{AsS}_4^{3-}$ ). 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 arseniotos):



O precipitado é solúvel tanto em ácido nítrico como em amônia.

3- Mistura Magnésiana (solução contendo  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  e um pouco de  $\text{NH}_3$ ): não forma precipitado (distinção do arsenioto). Um resultado semelhante obtém-se com o reagente de nitrato de magnésio (solução contendo  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  e um pouco de  $\text{NH}_3$ ).

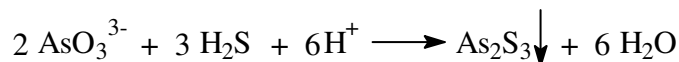
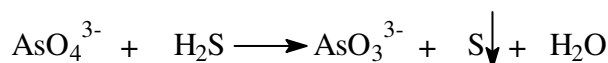
**Produtos de análise:** Minérios (rejalgar-  $\text{As}_2\text{S}_2$ , mispiquel-  $\text{SAsFe}$ ), como impureza em muitos minérios e produtos industriais, ligas (munição), inseticidas, pirotécnica...

#### 4.2.6- Arsênio, As- Arsênio (V)

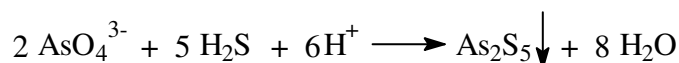
As propriedades do arsênio foram resumidas no item 4.2.5.

Uma solução de hidrogenoarseniato dissódico,  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 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),  $\text{As}_2\text{S}_3$ , e enxofre precipita-se lentamente. A precipitação é mais fácil numa solução a quente:

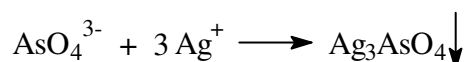


Ao adicionar um grande excesso de ácido clorídrico concentrado e passar o gás sulfídrico rapidamente na solução fria, será precipitado o pentassulfato de arsênio amarelo,  $\text{As}_2\text{S}_5$ ; em solução quente, o precipitado consiste em uma mistura de tri e pentassulfetos:



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:

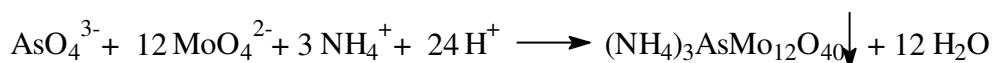


3- Mistura Magnesiânica: precipitado branco, cristalino, de arseniato de magnésio e amônio,  $Mg(NH_4)AsO_4 \cdot 6H_2O$ , a partir de soluções neutras ou amoniacais (distinção do arsenito):



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,  $(NH_4)_3AsMo_{12}O_{40}$ . O precipitado é insolúvel em ácido nítrico, mas se dissolve em solução de amônia e em solução de álcalis cáusticos.



#### 4.2.7- Antimônio, Sb- Antimônio (III)

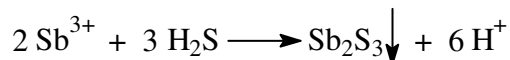
O antimônio é um metal brilhante, branco prateado, que funde a  $630^\circ C$ . É insolúvel em ácido clorídrico e em ácido sulfúrico diluído. Dissolve-se, lentamente, em ácido sulfúrico concentrado a quente, formando íons antimônio (III). O ácido nítrico oxida o antimônio, formando um produto insolúvel 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:

1- Gás Sulfídrico: precipitado vermelho alaranjado de trissulfeto de antimônio ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) a partir de soluções não muito ácidas.



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,  $\text{SbS}_4^{3-}$ ) e em soluções de hidróxidos alcalinos (formando antimonito,  $\text{SbO}_2^-$  e tioantimonito,  $\text{SbS}_2^-$ ). Acidificando o segundo e terceiro produto leva a formação do precipitado em estudo.

2- Água: quando a solução for despejada em água, forma-se um precipitado branco de cloreto de antimonila ( $\text{SbOCl}$ ) solúvel em ácido clorídrico e em ácido tartárico (diferença do bismuto). Com um grande excesso de água, produz-se o óxido hidratado  $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

3- Reagente ácido Fosfomolibdico ( $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ ): produz-se o “azul de molibdênio” com os sais de antimônio (III). Dos íons do grupo II, somente o estanho (II) interfere no ensaio.

**Produtos de Análise:** Ligas metálicas (tipo de imprensa- Sb.Pb.Sn), cobertas de fios elétricos (Sb.Pb), placas de acumuladores, minérios (antimonita-  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , kermesita-  $\text{Sb}_2\text{OS}_2$ ), pirotécnica, indústria de borracha, de vidro, de esmaltes, de porcelana...

#### 4.2.8- Estanho, Sn- Estanho (II)

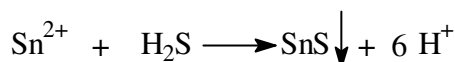
O estanho é um metal branco prateado, maleável e dúctil em temperaturas normais, mas a baixas temperaturas torna-se quebradiço, devido a sua transformação em outro estado alotrópico. Funde a  $231,8^\circ\text{C}$ . O metal dissolve-se lentamente em ácido clorídrico diluído e ácido sulfúrico com formação 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 tetrahidroxiestanato (II) ou estanito ( $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ). 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 hexahidroxiestanato (IV) ou estanato ( $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ ) em meio básico e os íons estanho (IV), meio ácido.

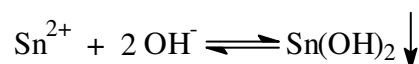
Utiliza-se para o estudo destas reações uma solução de cloreto de estanho (II) ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). A solução deve conter pelo menos 4% de ácido clorídrico livre (100mL de HCl concentrado por litro). As principais reações:

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

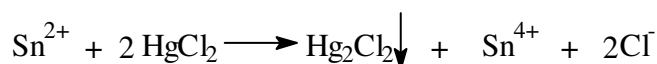


O precipitado é solúvel em ácido clorídrico concentrado, em polissulfeto de amônio amarelo formando o tioestanoato ( $\text{SnS}_3^{2-}$ ). O sulfeto de estanho (II) é praticamente insolúvel em solução de sulfeto de amônio incolor e álcalis cáusticos.

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.

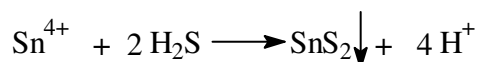
**Produtos de análise:** Minérios (cassiterita-  $\text{SnO}_2$ ), ligas metálicas (bronze- Sn. Cu, tipos de imprensa- Sn.Pb.Sb, lata- Fe.Sn), “papel de prata”...

#### 4.2.9- 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 hexacloroestanho (IV) de amônio. As principais reações:

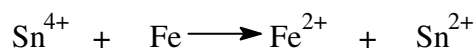
1- Gás Sulfídrico: precipitado amarelo de sulfeto de estanho (IV) ( $\text{SnS}_2$ ) a partir de soluções ácidas diluídas 0,3M.



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):





### **4.3- Terceiro Grupo de Cátions**

Ferro (II) e (III), alumínio, cromo (III) e (VI), níquel, cobalto, manganês (II) e (VII) e zinco.

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.

#### **4.3.1- 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, silicieto, 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:

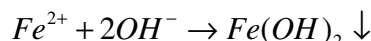
Os sais de ferro (II), ou ferrosos, são derivados do óxido de ferro (II), FeO. Em solução, contém o cátion Fe<sup>2+</sup> e normalmente possuem uma coloração verde- clara. Complexos por associação de íons e complexos quelatos, intensamente coloridos, são também comuns. Os íons ferro (II) são facilmente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

Os sais de ferro (III), ou férricos, são derivados do óxido de ferro (III), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Eles são mais estáveis que os sais de ferro (II). Em suas soluções estão presentes os cátions Fe<sup>3+</sup>, 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<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) ou sulfato de amônio e ferro (II) (sal Mohr, FeSO<sub>4</sub>.(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O), acidificada com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M, para o estudo destas reações. As reações principais:

#### **1- Solução de Hidróxido de Sódio**

Precipitado branco de hidróxido de ferro (II) (Fe(OH)<sub>2</sub>), 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)<sub>3</sub>).



#### **2- Solução de amônia**

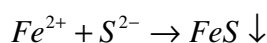
Ocorre a formação do precipitado hidróxido de ferro (II). Excesso de íons amônio não favorece a formação do precipitado. O mesmo é observado para os outros elementos divalentes do mesmo grupo: níquel, cobalto, zinco, manganês e também o magnésio (grupo V).

#### **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)).

**Produtos de análise:** Quase todos os produtos naturais, minérios (hepatita- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; limonita- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.1,5H<sub>2</sub>O; magnetita- Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; siderita- FeCO<sub>3</sub>; pirita- FeS<sub>2</sub>), meteoritos, ligas (aço), silicatos, hemoglobina.

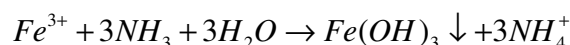
4.3.2- Ferro, Fe- Ferro (III)

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

Utiliza-se uma solução de cloreto de ferro (III), FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O para o estudo destas reações. As principais reações:

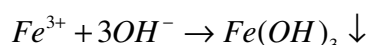
1- Solução de Amônia

Precipitado gelatinoso, marrom avermelhado, de hidróxido de ferro (III), Fe(OH)<sub>3</sub>, insolúvel em excesso do reagente, mas solúvel em ácidos:



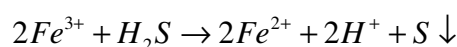
2- Solução de Hidróxido de Sódio

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



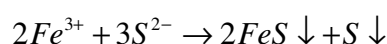
3- Gás Sulfídrico

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

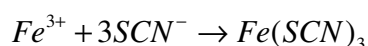
Forma-se um precipitado preto de sulfeto de ferro (II) e enxofre:



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<sub>2</sub>S<sub>3</sub>).

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):



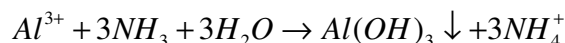
#### 4.3.3- Alumínio, Al

O alumínio é um metal branco, dúctil e maleável; seu pó é cinza. Funde a 659°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. As principais reações:

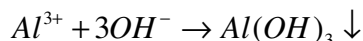
##### 1- Solução de Amônio

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



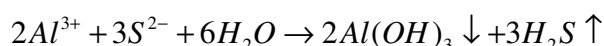
##### 2- Solução de Hidróxido de Sódio

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- Ensaio por Via Seca (ensaio do maçarico de sopra): 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.

**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, térmica (anticorrosivo do aço), folhas para a conservação de balas e chocolates...

#### 4.3.4- Cromo, Cr- Cromo (III)

O cromo é um metal branco, cristalino e não consideravelmente dúctil ou maleável. Funde a 1765°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.

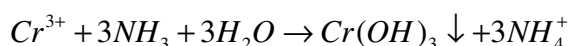
Os íons cromo (III) ou crômicos,  $Cr^{3+}$ , são estáveis e são derivados do trióxido de dicromo,  $Cr_2O_3$ . Em soluções eles são verdes ou violetas, dependendo dos íons complexos formados.

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),  $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ , ou uma solução de sulfato de cromo (III),  $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 15H_2O$ . As principais reações:

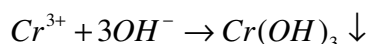
#### 1- Solução de Amônia

Precipitado gelatinoso, verde cinzento a azul cinzento, de hidróxido de cromo (III) ( $Cr(OH)_3$ ). É pouco solúvel em excesso do reagente, formando, a frio, uma solução violeta ou rosa, contendo o íon complexo hexaminocromato (III) ( $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ ). Ao aquecer a solução, o hidróxido de cromo é precipitado.



#### 2- Solução de Hidróxido de Sódio

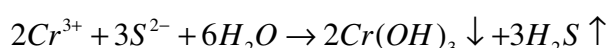
Precipitado de hidróxido de cromo (III):



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 tetrahidroxocromato (III) (ou íon cromito) ( $[Cr(OH)_4]^-$ ). Sendo essa última também reversível na presença de ácidos.

#### 3- Solução de Sulfeto de Amônio

Precipitado de hidróxido de cromo (III)



4- Ensaio 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)

**Produtos de análise:** Minérios (cromita-  $CrO_3 \cdot FeO$ ), aço especiais, banho eletrolíticos (cromado), resistências elétricas (nicrom-  $Ni \cdot Cr$ )...

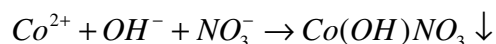
#### 4.3.5- Cobalto, Co

O cobalto é um metal de cor cinza- aço, levemente magnético. Funde a  $1490^\circ C$ . 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  $CoC$  e  $Co_2O_3$ , respectivamente. O óxido de cobalto (II)- Cobalto (III),  $Co_3O_4$ , também é reconhecido.

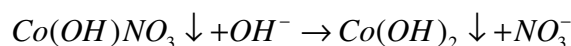
As reações dos íons cobalto (II) podem ser estudadas com uma solução de cloreto de cobalto (II),  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ou nitrato de cobalto (II),  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . As principais reações:

### 1- Solução de Hidróxido de Sódio

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

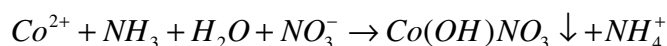


Aquecendo com excesso do reagente, o sal básico é transformado em um precipitado rosa hidróxido de cobalto (II) ( $\text{Co}(\text{OH})_2$ ). Na presença de ar é oxidado a hidróxido de cobalto (III) ( $\text{Co}(\text{OH})_3$ ), marrom- escuro.



### 2- Solução de Amônia

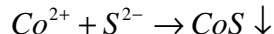
Na ausência de sais de amônio, quantidades pequenas de amônia precipitam o sal básico ( $\text{Co}(\text{OH})\text{NO}_3$ ).



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) ( $\text{CoS}$ ) 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- Ensaio 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.

**Produtos de Análise:** Meteoritos, minérios (esmaltina-  $\text{CoAs}_2$ , cobaltita-  $\text{CoAsS}$ ), aços rápidos, aços para ímãs, galvanoplastia, tintas simpáticas...

#### 4.3.6- Níquel, Ni

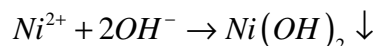
O níquel é um metal duro, branco, prateado, dúctil, maleável e muito tenaz. Funde a  $1455^\circ\text{C}$ . É ligeiramente magnético. O níquel (II) é dissolvido em ácido clorídrico (diluído e/ou concentrado) e em ácido sulfúrico diluído, com formação de hidrogênio. Ele é também dissolvido em ácido sulfúrico 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),  $\text{NiO}$ , que é uma substância verde. Em solução sua cor verde se deve a formação de íons complexos. Existe também o óxido de níquel (III),  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ , preto pardacento, mas este se dissolve em ácidos, formando os íons níquel (II).

Para o estudo destas reações, é empregada uma solução de sulfato de níquel,  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , ou cloreto de níquel,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

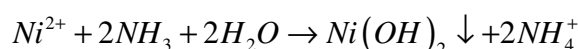
### 1- Solução de Hidróxido de Sódio

Precipitado verde de hidróxido de níquel (II) (Ni(OH)<sub>2</sub>). 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 ([Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>).



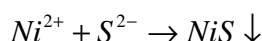
### 2- Solução de Amônia

Precipitado Verde de hidróxido de níquel (II) que se dissolve em excesso de reagente, formando íons complexos hexaminoniquelato (II) ([Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>).



### 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(BO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, ou do metaborato complexo Na<sub>2</sub>[Ni(BO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>], e cinza na chama redutora, devido ao níquel metálico.

**Produtos de Análise:** Minérios (pirita magnética- NiFeS, garnierita- NiMgSiO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O), meteoritos (Fe- Ni), niquelatos, baterias Ni /Fe, moedas, aços especiais, resistências elétricas (nicrom- Ni. Cr)...

#### 4.3.7- Manganês, Mn- Manganês (II)

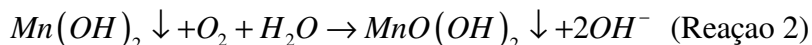
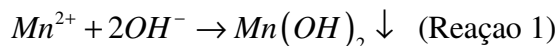
O manganês é um metal branco acinzentado, semelhante na aparência ao ferro fundido. Funde a cerca de 1250°C. O manganês é dissolvido em ácidos minerais diluídos e em ácido acético, com produção de sais de manganês (II) e hidrogênio. Em ácido sulfúrico concentrado a quente ocorre também a liberação de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

São conhecidos seis óxidos do manganês: MnO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, MnO<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> e Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. 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).

Para o estudo destas reações, é empregada uma solução de cloreto de manganês (II), MnCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O, ou sulfato de manganês (II), MnSO<sub>4</sub>.4H<sub>2</sub>O. As principais reações:

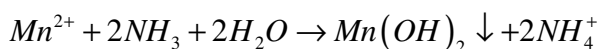
### 1- Solução de Hidróxido de Sódio

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)



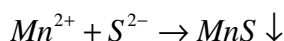
### 2- Solução de Amônia

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.

**Produtos de Análise:** Minérios (pirolusita-  $MnO_2$ ); aços duros; ligas não- ferrosas (manganina- Cu.Mn.Ni); quase todos os minérios de ferro, argilas e terra de lavoura; pilhas secas (despolarizante)...

#### 4.3.8- 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 ( $N_2O$ ) 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.

Emprega-se uma solução de sulfato de zinco,  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ , para o estudo destas reações. 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.



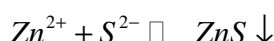
2- Solução de Amônia

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.



4- Ensaio 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. Umedecendo esta incrustação com solução de nitrato de cobalto e novamente aquecida, obtém-se uma massa verde (verde de Rinmann) que consiste amplamente em zincato de cobalto,  $CoZnO_2$ .

**Produtos de Análise:** Minérios (blenda-  $ZnS$ , esmithsonita-  $ZnCO_3$ , zincita-  $ZnO$ ), ferro galvanizado, ligas (latão-  $Cu.Zn$ , prata alemã-  $Cu.Zn.Ni$ ), pilhas secas (pólo negativo), cosméticos, cimentos- dentários, telas fluorescentes...

**4.4- 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  $NH_4O(NH_2)CO$ . 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.



Na ausência de amônia ou íons amônio, o magnésio também será precipitado. Os precipitados brancos formados com o reagente do grupo são: carbonato de bário  $BaCO_3$ , carbonato de estrôncio  $SrCO_3$  e carbonato de cálcio  $CaCO_3$ .

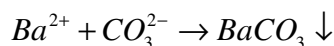
#### 4.4.1- Bário, Ba

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  $710^\circ C$ . 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),  $Ba^{2+}$ .

Para o estudo destas reações, é empregada uma solução de cloreto de bário,  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ , ou nitrato de bário,  $Ba(NO_3)_2$ . As principais reações:

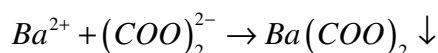
##### 1- Solução de Carbonato de Amônio

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.



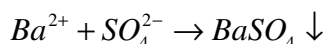
##### 2- Solução de Oxalato de Amônio

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



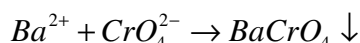
##### 3- Ácido Sulfúrico diluído

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.

**Produtos de Análise:** Minérios (witerita- BaCO<sub>3</sub>, baritina- BaSO<sub>4</sub>), lâmpadas de rádio, acendedor de motores, pigmento branco (BaSO<sub>4</sub>.ZnS), preparados radioscópicos, pirotécnica (BaCl<sub>2</sub>, Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), depilatórios e anti- sépticos (BaS)...

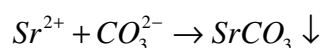
#### 4.4.2- Estrôncio, Sr

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, SrCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, ou de nitrato de estrôncio, Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. As principais reações:

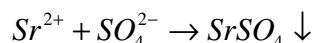
##### 1- Solução de Carbonato de Amônio

Precipitado branco de carbonato de estrôncio (SrCO<sub>3</sub>) é um tanto menos solúvel que o carbonato de bário.



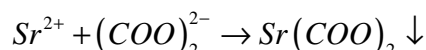
##### 2- Ácido Sulfúrico diluído

O precipitado branco de sulfato de estrôncio (SrSO<sub>4</sub>) formado é insolúvel em solução de sulfato de amônio, menos em ebulição (distinção do cálcio) e levemente solúvel em ácido clorídrico em ebulição.



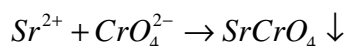
##### 3- Solução de Oxalato de Amônio

Forma-se precipitado branco de oxalato de estrôncio (Sr(COO)<sub>2</sub>) 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<sub>4</sub>) 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)

**Produtos de Análise:** Minérios (estroncianita- SrCO<sub>3</sub>, celestina- SrSO<sub>4</sub>), indústria açucareira (SrO, Sr(OH)<sub>2</sub>), pirotécnica (SrCl<sub>2</sub>, Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), medicamentos (SrI<sub>2</sub> e alguns compostos orgânicos)...

#### 4.4.3- Cálcio, Ca

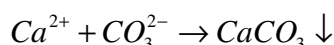
O cálcio é metal branco prateado, relativamente mole. Funde a 845°C. É atacado pelo oxigênio atmosférico e pela umidade, formando o óxido e/ ou hidróxido de cálcio. O cálcio se decompõe na água formando o hidróxido de cálcio e hidrogênio.

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.

Para o estudo destas reações, é empregada uma solução de cloreto de cálcio,  $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ . As principais reações:

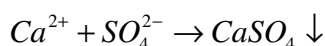
##### 1- Solução de Carbonato de Amônio

É formado um precipitado branco amorfo de carbonato de cálcio ( $CaCO_3$ ) 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.



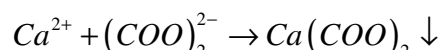
##### 2- Ácido Sulfúrico diluído

Forma-se precipitado branco de sulfato de cálcio ( $CaSO_4$ ). 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)

**Produtos de Análise:**  $CaCO_3$  (calcário, mármore, calcita, estalactites, estalagmites, espato de Islândia, conchas, pérolas, casca de ovo, Creta, coral), dolomita ( $CaMg(CO_3)_2$ ), gesso ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ), anidrita ( $CaSO_4$ ), fluorita ( $CaF_2$ ), fosforita ( $Ca_3(PO_4)_2$ ), ossos, dentes, argamassa, cimento comum, vidros planos, águas naturais...

#### 4.5- Quinto Grupo de Cátions

Magnésio, Sódio, Potássio e Amônio.

Reagente do grupo: os cátions do quinto grupo não reagem com ácido clorídrico, sulfeto de hidrogênio, sulfeto de amônio ou (na presença de sais de amônio) com carbonato de amônio. Reações especiais ou ensaios da chama podem ser usados para suas identificações.

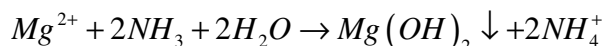
##### 4.5.1- Magnésio, Mg

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 Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. 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)<sub>2</sub>) 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 Mg<sup>2+</sup>.

Para o estudo destas reações, pode ser empregada uma solução de cloreto de magnésio, MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, ou sulfato de magnésio, MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O. As principais reações:

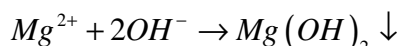
##### 1- Solução de Amônia

Ocorre uma precipitação parcial de hidróxido de magnésio (Mg(OH)<sub>2</sub>) 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 (MgCO<sub>3</sub>.Mg(OH)<sub>2</sub>.5H<sub>2</sub>O). Já a reação na presença de sais de amônio, nenhuma precipitação ocorre.



4- 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 reaquentando fortemente, obtém-se uma massa rosa- pálida.

**Produtos de Análise:** Minérios (magnésia- MgCO<sub>4</sub>, dolomita- MgCa(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), água do mar (MgCl, MgSO<sub>4</sub>), ligas leves para aviões (metal- Dow, magnalium), tijolos refratários (MgO), laxativos (sal de Epsom- MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O), pirotécnica, flash (Mg.KClO<sub>3</sub>), clorofila, águas minerais, tecidos animais, sinais luminosos bélicos, bombas incendiárias, leite de magnésia (Mg<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)...

#### 4.5.2- Potássio, K

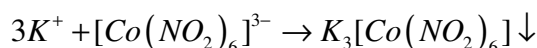
O potássio é um metal branco prateado e mole. Funde a 63,5°C. Ele permanece inalterado no ar seco, mas é rapidamente oxidado no ar úmido, cobrindo-se com um filme azul. O metal decompõe-se violentamente em água, desprendendo hidrogênio e queimando com uma chama violeta. Comumente, o potássio é guardado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

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

Uma solução de cloreto de potássio, KCl, pode ser usada para estas reações. As principais reações:

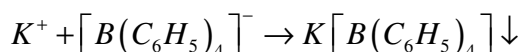
##### 1- Solução de Hexanitritocobaltato (III) de sódio, Na<sub>3</sub>[Co(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]

Forma-se um precipitado amarelo de hexanitritocobalto (III) de potássio (K<sub>3</sub>[Co(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]). 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.



#### 4.5.3- Sódio, Na

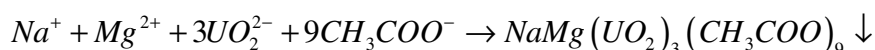
O sódio é um metal branco prateado e mole. Funde a 97,5°C. Ele oxida rapidamente no ar úmido e deve, portanto, ser mantido em nafta solvente ou xileno. O metal reage violentamente com a água, formando hidróxido de sódio e hidrogênio.

Em seus sais, o sódio aparece como cátion monovalente Na<sup>+</sup>. Esses sais formam soluções incolores, a menos que o ânion seja colorido. Quase todos os sais de sódio são solúveis em água.

Para o estudo destas reações, pode ser empregada uma solução de cloreto de sódio, NaCl. 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<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>9</sub>.9H<sub>2</sub>O) 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.

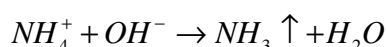
#### 4.5.4- Amônio, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

Os íons amônio são derivados do amoníaco, NH<sub>3</sub>, e do íon hidrogênio, H<sup>+</sup>. 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.

Para o estudo destas reações, pode ser usada uma solução de cloreto de amônio, NH<sub>4</sub>Cl. As principais reações:

##### 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.

**Produtos de Análise:** Fissuras dos vulcões (NH<sub>4</sub>Cl), seres vivos em decomposição, águas residuais, fertilizantes, explosivos, fermentos (NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>), pilhas secas (NH<sub>4</sub>Cl), adubos, corantes, fotografia (NH<sub>4</sub>SCN)...

## 5- Classificação dos Ânions em Grupos Analíticos

Os métodos utilizados para a detecção de ânions não são tão sistemáticos como os descritos para os cátions no item anterior. Não existe realmente um esquema satisfatório que permita a separação dos ânions comuns em grupos principais, e a subsequente separação inequívoca, em cada grupo, de seus componentes independentes. Eles podem ser separados de acordo com as solubilidades dos seus sais de prata, de cálcio ou de bário e dos sais de zinco; mas estes grupos podem ser considerados úteis apenas para dar indicação das limitações do método e confirmação dos resultados obtidos por processos mais simples. Sabe-se ainda que na prática, alguns ânions podem pertencer a mais de uma das subdivisões, já que não se têm bases teóricas. Estudaremos, então, a classificação adotada por Arthur Vogel, que é satisfatória na prática. Ele divide os ânions em dois grupos:

**Grupo I ou Classe A:** os que envolvem a identificação por produtos voláteis obtidos por tratamento com ácidos.

Esse grupo se subdivide em:

- I- Gases desprendidos com ácido clorídrico ou ácido sulfúrico diluídos: carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), hidrogenocarbonato (bicarbonato) (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), sulfito (SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), tiosulfato (S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>), sulfeto (S<sup>2-</sup>), nitrito (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), hipoclorito (OCl<sup>-</sup>), cianeto (CN<sup>-</sup>) e cianato (OCN<sup>-</sup>).
- II- Gases ou vapores desprendidos por tratamento com ácido sulfúrico concentrado. Incluem os de I e mais os seguintes: fluoreto (F<sup>-</sup>), hexafluorsilicato ([SiF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>), cloreto (Cl<sup>-</sup>), brometo (Br<sup>-</sup>), iodeto (I<sup>-</sup>), nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), clorato (ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>), perclorato (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>), permanganato (MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>), bromato (BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>), borato (BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>), hexacianoferrato (II) ([Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>), hexacianoferrato (III) ([Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>), tiocianato (SCN<sup>-</sup>),

formiato ( $\text{HCOO}^-$ ), acetato ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ), oxalato ( $(\text{COO})_2^{2-}$ ), tartarato ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ ) e citrato ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ ).

**Grupo II ou Classe B:** os que dependem de reações em solução.

Esse grupo se subdivide em:

- I- Reações de precipitação: sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), persulfato ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ), fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), fosfito ( $\text{HPO}_3^{2-}$ ), hipofosfito ( $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ ), arseniato ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ), arsenito ( $\text{AsO}_3^{3-}$ ), cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), silicato ( $\text{SiO}_3^{2-}$ ), hexafluorsilicato ( $[\text{SiF}_6]^{2-}$ ), salicilato ( $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}^-$ ), benzoato ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ ) e succinato ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^-$ ).
- II- Oxidação e redução em solução: **Manganato**, permanganato ( $\text{MnO}_4^-$ ), cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) e dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ).

Os acetatos, formiatos, salicilatos, benzoatos e succinatos formam também um outro grupo, pois todos dão uma coloração característica, ou precipitado, por adição de solução de cloreto de ferro (III) à solução praticamente neutra.

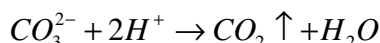
Assim como foi feito no estudo dos cátions, nosso estudo se restringirá apenas aos ânions que ocorrem com mais frequência nas amostras comuns. Como alguns ânions podem pertencer a mais de uma das subdivisões, serão estudadas apenas as reações mais importantes de um número limitado de ânions.

### 5.1- Carbonatos, $\text{CO}_3^-$

Os carbonatos normais, com exceção dos carbonatos de metais alcalinos e de amônio, são insolúveis em água. Os hidrogenocarbonatos ou bicarbonatos de cálcio, estrôncio, bário, magnésio e possivelmente de ferro existem em solução aquosa. Eles são formados pela ação do excesso de ácido carbônico sobre os carbonatos normais, tanto em solução aquosa como em suspensão, e decompostos por ebulição de suas soluções, formando dióxido de carbono e água. Os bicarbonatos dos metais alcalinos são solúveis em água, porém são menos solúveis que os carbonatos normais correspondentes.

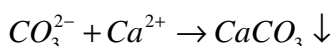
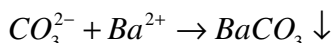
Para o estudo dessas reações, pode ser usada uma solução de carbonato de sódio,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . As principais reações são:

1- Ácido Clorídrico diluído: decompõe-se com efervescência, devido à liberação do dióxido de carbono (Reação de Confirmação):



O dióxido de carbono é identificado por suas propriedades de turvar a água de cal (formando o precipitado carbonato de cálcio) ou de barita (formando o precipitado de bário).

2- Solução de Cloreto de Bário ou de Cálcio: precipitado branco de carbonato de bário ou cálcio:



Essa reação serve para distinguir os carbonatos do hidrogenocarbonatos. Somente os carbonatos reagem. Os precipitados formados são solúveis em ácidos minerais e ácido carbônico.

**Produtos de Análise:** Calcário, mármore, soda- Solvay, calcita, estalactites, estalagmites, conchas, casca de ovo, coral...

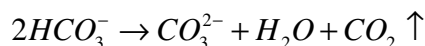
### 5.2- Hidrogenocarbonato (bicarbonato), $\text{HCO}_3^-$

A maioria das reações dos hidrogenocarbonatos (bicarbonatos) é semelhante às dos carbonatos.

Uma solução, recém- preparada, de hidrogenocarbonato de sódio,  $\text{NaHCO}_3$ , ou hidrogenocarbonato de potássio,  $\text{KHCO}_3$ , pode ser usada para o estudo dessas reações. Elas serão para distinguir os hidrogenocarbonatos dos carbonatos. As principais reações:

#### 1- Ebulição

Quando em ebulição, os hidrogenocarbonatos se decompõem em carbonatos liberando o dióxido de carbono. Esse por sua vez pode ser identificado com água de cal ou de barita (item 5.1).



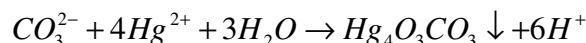
#### 2- Sulfato de Magnésio

Adiciona-se sulfato de magnésio a uma solução fria de hidrogenocarbonato. Ao aquecer a mistura forma-se um precipitado branco de carbonato de magnésio, seguida da liberação de  $\text{CO}_2$ . Esse último produto é detectado com água de cal ou barita.



#### 3- Cloreto de Mercúrio (II)

Nenhum precipitado se forma com íons hidrogenocarbonato, enquanto em uma solução de carbonato se forma um precipitado marrom avermelhado de carbonato básico de mercúrio (II) ( $3\text{HgO} \cdot \text{HgCO}_3 = \text{Hg}_4\text{O}_3\text{CO}_3$ )



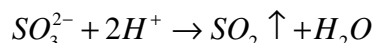
### 5.3- Sulfito, $\text{SO}_3^{2-}$

Somente os sulfitos de metais alcalinos e de amônio são solúveis em água. Os sulfitos dos outros metais são fracamente solúveis ou insolúveis.

Uma solução, recém- preparada, de sulfito de sódio  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  pode ser usada para o estudo destas reações. As principais reações:

#### 1- Ácido Clorídrico diluído (ou ácido sulfúrico diluído) (Reação de Confirmação)

Decompõem-se mais rapidamente a quente, com liberação de dióxido de enxofre:

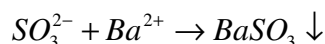




O dióxido de enxofre é detectado através de seus odores sufocantes de enxofre queimado. Um papel de filtro umedecido com solução de dicromato de potássio acidificado é colocado na boca do tubo de ensaio em que se processa a reação, o gás reage com o reagente do filtro formando íons cromo (III), cor verde. Utilizando uma solução de iodato de potássio e amido para umedecer o mesmo papel, verifica-se a coloração azul, devido à formação do iodo.

## 2- Solução de Cloreto de Bário ou Cloreto de Estrôncio

Precipitado branco de sulfito de bário ou de estrôncio (por agitação):

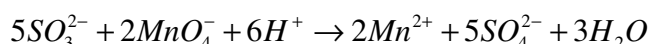


O sulfito formado dissolve-se em ácido clorídrico diluído, liberando o dióxido de enxofre.

Em repouso, o precipitado é lentamente oxidado a sulfato e torna-se então insolúvel em ácidos minerais diluídos.

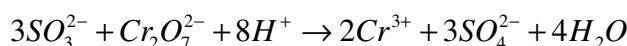
## 3- Solução de Permanganato de Potássio, previamente acidificada com ácido sulfúrico diluído

Descoloração por redução a íons manganês (II)



## 4- Solução de Dicromato de Potássio, previamente acidificada com ácido sulfúrico diluído

Coloração verde, devido à formação de íons cromo (III)



**Produtos de Análise:** Fixadores fotográficos, alvejantes de fibras têxteis, conservadores de vinho, indústria do papel...

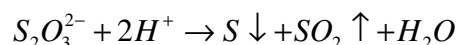
## 5.4- Tiosulfato, $S_2O_3^{2-}$

A maioria dos tiosulfatos que têm sido preparados é solúvel em água; os de chumbo, prata e bário são pouco solúveis. Muitos deles se dissolvem em excesso de solução de tiosulfato de sódio, formando sais complexos.

Para o estudo dessas reações, é usado uma solução de tiosulfato de sódio,  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ . As principais reações:

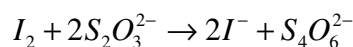
### 1- Ácido Clorídrico diluído

A modificação não é imediata a frio com a solução de tiosulfato. A solução acidulada turva-se devido à separação do enxofre e o ácido sulfúrico fica presente na solução. Aquecendo a solução, libera-se dióxido de enxofre (reconhecimento veja item 5.3). O enxofre forma, primeiro, uma solução coloidal.



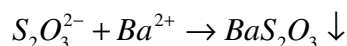
2- Solução de Iodo

Descora, formando uma solução incolor de íons tetrionato:



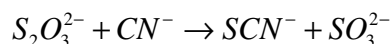
3- Solução de Cloreto de Bário

Precipitado branco de tiosulfato de bário,  $BaS_2O_3$ , provenientes de soluções moderadamente concentradas:



4- Solução de Cianeto de Potássio

Alcalinizando a solução de teste com hidróxido de sódio e adicionado cianeto de potássio, formam-se íons tiocianato por aquecimento:



**Produtos de Análise:** Fixadores fotográficos, produtos anticloro, extratores de prata, alvejantes de ossos, palha e marfim...

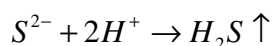
5.5- Sulfeto,  $S^{2-}$

O sulfeto ácido, normal, e os polissulfetos de metais alcalinos são solúveis em água; suas soluções aquosas dão reação alcalina, devido à hidrólise. Os sulfetos da maioria dos demais metais são insolúveis; os açalino-terrosos são escassamente solúveis, mas são gradualmente convertidos, por contato com a água, em hidrogenossulfetos (dissulfetos) solúveis. Os sulfetos de alumínio, cromo e magnésio podem somente ser preparados a seco, pois são completamente hidrolisados pela água. As cores características e solubilidades de muitos sulfetos metálicos já foram discutidas no item 4.

Para o estudo dessas reações, uma solução de sulfeto de sódio,  $Na_2S \cdot H_2O$ , pode ser usada. As principais reações:

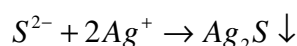
1- Ácido Clorídrico ou Sulfúrico diluídos (Reação de Confirmação)

O sulfeto de hidrogênio gasoso (gás sulfídrico) pode ser identificado por seu odor característico e pelo enegrecimento do papel de filtro umedecido com solução de acetato de chumbo (formação do sulfeto de chumbo):



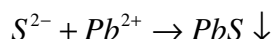
2- Solução de Nitrato de Prata

Precipitado preto de sulfeto de prata ( $Ag_2S$ ), insolúvel em ácido nítrico diluído a frio, mas nele solúvel a quente:



3- Solução de Acetato de Chumbo:

Precipitado preto de sulfeto de chumbo, PbS



4- Prata: quando uma solução de um sulfeto entra em contato com uma moeda de prata polida, produz-se uma mancha marrom- escura de sulfeto de prata. O resultado é obtido mais rapidamente, adicionando-se algumas gotas de ácido clorídrico diluído. A mancha pode ser removida, friccionando-se a moeda com cal úmida.

**Produtos de Análise:** Minérios (galena- PbS, cinábrio- HgS, blenda-ZnS, pirita- FeS<sub>2</sub>), águas naturais, decomposição de seres vivos, águas sulfurosas, exalações vulcânicas...

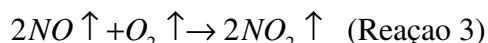
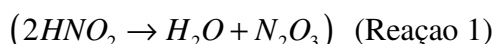
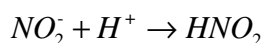
5.6- Nitrito, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>

O nitrito de prata é pouco solúvel em água. Todos os outros nitritos são solúveis em água.

Para os estudos destas reações, é usado uma solução de nitrito de potássio, KNO<sub>2</sub>, recém- preparada. As principais reações:

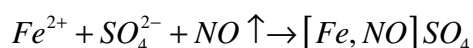
1- Ácido Clorídrico diluído

Adição cautelosa do ácido nítrico sólido a frio produz uma solução azul- pálida transitória (devido à presença de ácido nitroso livre, HNO<sub>2</sub>, ou seu anidrido, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (reação 1). Ocorre a liberação de vapores de cor marrom de dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>), produzido pela combinação do óxido nítrico (proveniente da reação 2) com o ar (reação 3). Resultados semelhantes são obtidos com a solução aquosa. A presença de nitrato não interfere neste procedimento.

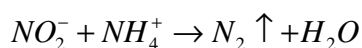


2- Solução de Sulfato de Ferro (II) (Reação de Confirmação)

Adiciona-se uma solução de nitrito cuidadosamente a uma solução concentrada (25%) de sulfato de ferro (II), acidulada com ácido acético diluído ou com sulfúrico diluído (fonte de óxido nítrico/ item anterior), forma-se um anel marrom na junção dos dois líquidos, devido ao composto [Fe,NO]SO<sub>4</sub>.



3- Cloreto de Amônio: fervendo uma solução de nitrito com excesso do reagente sólido, desprende-se nitrogênio, e o nitrito é completamente destruído.



**Produtos de Análise:** Nitratos, águas, algumas conservas, embutidos (salsicha), nitrocelulose, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> das baterias, produtos pirotécnicos...

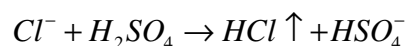
### 5.7- Cloreto, Cl<sup>-</sup>

A maioria dos cloretos é solúvel em água. O cloreto de mercúrio (I), cloreto de prata, cloreto de chumbo, cloreto de cobre (I) (CuCl), oxocloreto de bismuto (BiOCl), oxocloreto de antimônio (SbOCl) e oxocloreto de mercúrio (Hg<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>) são insolúveis em água.

Para o estudo dessas reações, é empregada uma solução de cloreto de sódio, NaCl. As principais reações:

#### 1- Ácido Sulfúrico concentrado

Ocorre uma decomposição considerável do cloreto a frio, e completa a quente, com desprendimento ácido clorídrico.



O produto é reconhecido por: a) seu odor picante e a produção de fumaças brancas que sopra na boca do tubo de ensaio; b) desenvolve nuvens brancas de cloreto amônio ao reagir com solução de amônia presente em um bastão de vidro colocado na boca do tubo e c) tornar vermelho o papel de tornassol.

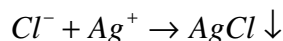
#### 2- Dióxido de Manganês e Ácido Sulfúrico concentrado (Reação de Confirmação)



A reação acima é feita a quente. O cloro (Cl<sub>2</sub>) é identificado por seus odores sufocantes, de cor verde amarelada, pelo branqueamento do papel de tornassol umedecido e a conversão para azul do papel de goma de amido- iodeto de potássio.

#### 3- Solução de Nitrato de Prata

Precipitado branco, floculento, de cloreto de prata (AgCl). Insolúvel em água e em ácido nítrico diluído, mas solúvel em solução diluída de amônia e em soluções de cianeto de potássio e tiosulfato de sódio.



**Produtos de Análise:** Água do mar (NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>, Mg<sub>2</sub>Cl), sal- gemas, suco gástrico (HCl), gases vulcânicos, água potável, alvejante, água de piscina (Cl<sub>2</sub>)...

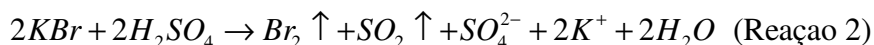
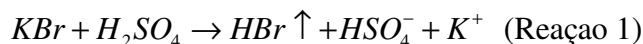
### 5.8- Brometo, Br<sup>-</sup>

Os brometos de prata, mercúrio (I) e cobre (I) são insolúveis em água. O brometo de chumbo é pouco solúvel a frio, mas muito solúvel em água fervendo. Todos os outros brometos são solúveis.

Para o estudo destas reações, é empregada uma solução de brometo de potássio, KBr. As principais reações:

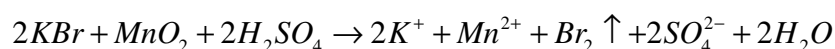
1- Ácido Sulfúrico concentrado

Na presença desse reagente observa-se a formação de uma solução marrom avermelhada (formação do ácido bromídrico (HBr)- reação 1) e em seguida o desprendimento de vapores de bromo (Br<sub>2</sub>) (reação 2) da mesma cor que acompanham o ácido bromídrico (fumaça em ar úmido). Essas reações são aceleradas por aquecimento.



2- Dióxido de Manganês e Ácido Sulfúrico concentrado (Reação de Confirmação)

Desprendem-se vapores de bromo de cor marrom avermelhada.



3- Solução de nitrato de prata

Precipitado floculento, amarelo- pálido, de brometo de prata (AgBr) pouco solúvel em solução de amônia diluída e solúvel na concentrada. É também solúvel em soluções de cianeto de potássio e tiosulfato de sódio, mas insolúvel em ácido nítrico diluído.

**Produtos de Análise:** Água do mar (NaBr, KBr, MgBr<sub>2</sub>), filmes fotográficos (AgBr), reagentes, produtos farmacêuticos, gás lacrimogêneo (brometo de benzilo- C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>Br)...

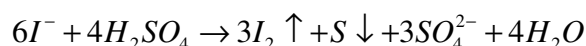
5.9- Iodeto, I<sup>-</sup>

As solubilidades dos iodetos são semelhantes às dos cloretos e brometos. Os iodetos de prata, mercúrio (I), mercúrio (II), cobre (I) e chumbo são os sais menos solúveis.

Essas reações podem ser estudadas com uma solução de iodeto de potássio, KI. As principais reações:

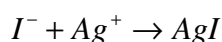
1- Ácido Sulfúrico concentrado

A reação desse reagente com iodeto sólido, com aquecimento, desprendem-se vapores de cor violeta que tornam azul o papel de goma de amido, liberação de iodo. O ácido iodídrico é formado, mas na maior parte o reagente é reduzido a dióxido de enxofre, ácido sulfídrico e enxofre, cujas proporções relativas dependem das concentrações dos reagentes.

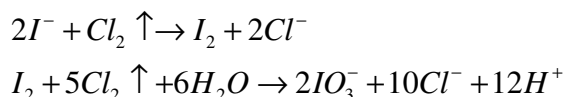


2- Solução de Nitrato de Prata

Precipitado amarelo, floculento, de iodeto de prata (AgI), facilmente solúvel em soluções de cianeto de potássio e tiosulfato de sódio e pouco solúvel em solução de amônia concentrada e insolúvel em ácido nítrico diluído



3- Água de Cloro (Reação de Confirmação): adicionando este reagente gota a gota à solução de um iodeto, libera-se iodo, que colore de marrom a solução. Agitando-se com clorofórmio ou tetracloreto de carbono, o iodo é dissolvido nesses solventes orgânicos formando uma solução violeta que ficará a baixo da camada aquosa (já que água e os solventes em estudo não solúveis). O iodo livre também pode ser identificado pela cor azul característica que forma com a solução de goma de amido. Se um excesso de água de cloro for adicionado, o iodo se oxida a ácido iódico incolor ( $\text{HIO}_3$ ).



Na prática, em vez de ser empregada a água de cloro, é mais conveniente utilizar a solução de hipoclorito de sódio diluído, acidulada com ácido clorídrico diluído.

**Produtos de Análise:** Água do mar ( $\text{MgI}_2$ ,  $\text{NaI}$ ,  $\text{KI}$ ), algas- marinhas, produtos farmacêuticos, reagentes, filmes fotográficos ( $\text{AgI}$ )...

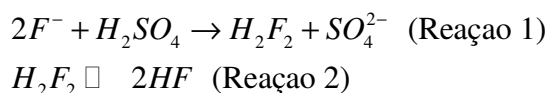
#### 5.10- Fluoreto, $F^-$

Os fluoretos de metais alcalinos comuns e de prata, mercúrio, alumínio e níquel são facilmente solúveis em água, os de chumbo, cobre, ferro (III), bário e lítio são pouco solúveis, e os demais alcalinos-terrosos são insolúveis em água.

Para estudo destas reações, é empregada uma solução de fluoreto de sódio,  $\text{NaF}$ . As principais reações:

#### 1- Ácido Sulfúrico concentrado (Reação de Confirmação)

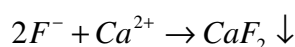
Aquecendo o reagente com fluoreto sólido, forma-se o fluoreto de hidrogênio dimerizado ( $\text{H}_2\text{F}_2$ ), que é um gás incolor e corrosivo (reação 1). A temperaturas elevadas ( $90^\circ\text{C}$ ), ele se dissocia completamente em monômero de fluoreto de hidrogênio (ácido fluorídrico) (reação 2):



Esse gás tem uma ação corrosiva sobre a sílica do vidro. Logo, os experimentos devem ser conduzidos em recipientes de teflon.

2- Solução de Nitrato de Prata: nenhum precipitado, pois o fluoreto de prata é solúvel em água.

3- Solução de Cloreto de Cálcio: precipitado branco, viscoso, de fluoreto de cálcio ( $\text{CaF}_2$ ), pouco solúvel em ácido acético e solúvel em ácido clorídrico diluído



**Produtos de Análise:** Minérios (fluorita-  $\text{CaF}_2$ , criolita-  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ), fundente nos altos- fornos ( $\text{CaF}_2$ ), gravação do vidro (HF), inseticidas, fungicidas, conservadores da madeira, água potável ( $\text{CaF}_2$  para prevenção de cáries nos dentes)...

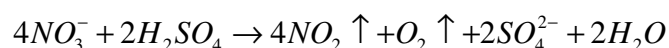
### 5.11- Nitrato, $\text{NO}_3^-$

Todos os nitratos são solúveis em água. Os nitratos de mercúrio e bismuto produzem sais básicos, tratando-os com água; estes são solúveis em ácido nítrico diluído.

Para o estudo destas reações, é usada uma solução de nitrato de potássio,  $\text{KNO}_3$ . As principais reações:

#### 1- Ácido Sulfúrico concentrado

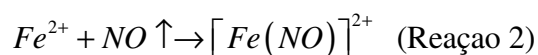
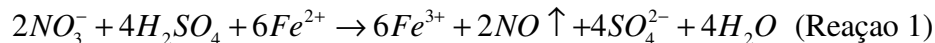
Forma-se vapores de cor marrom avermelhada de dióxido de nitrogênio, acompanhado de vapores ácidos de ácido nítrico. A reação é feita a quente.



Essa reação não se processa na presença de ácido sulfúrico diluído.

#### 2- Solução de Sulfato de Ferro (II) e Ácido Sulfúrico concentrado (Reação de Confirmação)

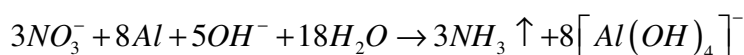
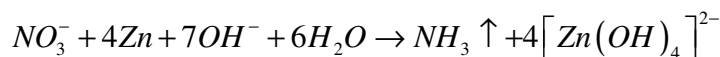
Leva a formação do íon  $[\text{Fe}(\text{NO})]^{2+}$ , é evidenciado pelo surgimento do anel marrom na zona de contato dos dois líquidos (reagente e amostra em estudo) (também verificado no item 5.6).



Agitando e aquecendo a mistura, a cor marrom desaparece, desprende-se óxido nítrico e permanece uma solução amarela de íons ferro (III) (reação 1). O ensaio não é confiável na presença de brometos, iodetos, nitritos, cromatos e cloratos.

#### 3- Redução de Nitratos em meio alcalino

Desprende-se amônia ( $\text{NH}_3$ ), que é detectada por seu odor, por sua ação sobre o papel de tornassol vermelho e sobre o papel de nitrato de mercúrio (I). Reação é feita por aquecimento e o meio alcalino hidróxido de sódio, na presença de pó de zinco ou alumínio em pó.



**Produtos de Análise:** Minérios (salitre- de Chile-  $\text{NaNO}_3$ , salitre- de- bengala-  $\text{KNO}_3$ ), adubos ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), pólvora- negra ( $\text{KNO}_3$ ), explosivos (TNT, nitrocelulose), produtos pirotécnicos, tinta para cabelo e industria fotográfica ( $\text{AgNO}_3$ ), papel de cópias ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ )...

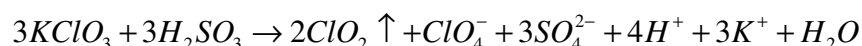
### 5.12- Clorato, $\text{ClO}_3^-$

Todos os cloratos são solúveis em água; o clorato de potássio é um dos menos solúveis e o clorato de lítio é um dos mais solúveis.

Para o estudo destas reações, é empregada uma solução de clorato de potássio. As principais reações:

#### 1- Ácido Sulfúrico concentrado

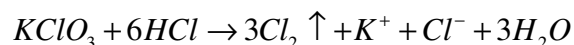
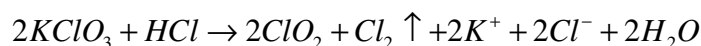
Cristais de clorato de potássio são tratados com ácido sulfúrico concentrado a frio; o dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ) explosivo amarelo pode ser observado ao agitar a solução. O tubo de ensaio não deve ser aquecido.



#### 2- Ácido Clorídrico concentrado

Todos os cloratos são decompostos por este ácido, desprendendo-se cloro, juntamente com quantidades variáveis de dióxido de cloro explosivo; o dióxido de cloro confere uma cor amarela ao ácido. É possível que as duas reações ocorram simultaneamente.

Reação 1



3- Solução de Nitrato de Prata (Reação de Confirmação): nenhum precipitado em solução neutra ou na presença de ácido nítrico diluído. Por adição de nitrato de sódio, obtém-se um precipitado branco de cloreto de prata ( $\text{AgCl}$ ), devido à redução do clorato a cloreto

**Produtos de Análise:** Alvejantes, antissépticos (pasta de dentes, infecções da garganta, lavoura), explosivo (fósforos de segurança, fogos de artifício, pavios)...

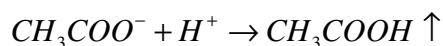
### 5.13- Acetato, $\text{CH}_3\text{COO}^-$

Todos os acetatos normais, com exceção dos acetatos de prata e mercúrio (I), que são pouco solúveis, são facilmente solúveis em água. Alguns acetatos básicos, como o de ferro, alumínio e cromo, são insolúveis em água.

Para o estudo destas reações, é empregada uma solução de acetato de sódio,  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . As principais reações:

#### 1- Ácido Sulfúrico diluído

Por aquecimento, desprende-se ácido acético, é reconhecido por seu odor semelhante a vinagre:



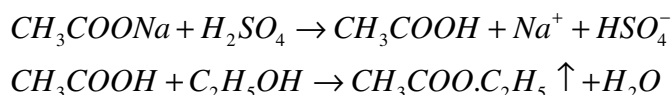


2- Ácido Sulfúrico concentrado

Por aquecimento, desprende-se ácido acético juntamente com dióxido de enxofre. Este último tende a mascarar o odor do vapor do ácido acético concentrado. Esse problema é resolvido com o uso do ácido sulfúrico diluído.

3- Etanol e Ácido Sulfúrico concentrado (Reação de Confirmação)

Por aquecimento, forma-se acetato de etila ( $CH_3COO.C_2H_5$ ) que é reconhecido por seu odor agradável de frutas. Esfriando e diluindo com água, a fragrância será mais facilmente detectada.



Na segunda reação, o ácido sulfúrico atua como um agente desidratante.

**Produtos de Análise:**  $CH_3COOH$  (vinagre),  $Pb(CH_3COO)_2$  (mordente, alvejante, produtos farmacêuticos),  $Cu(CH_3COO)_2$  (pesticidas),  $CH_3COONa$  (indústria de sabões, farmacêuticas e de corantes)...

5.14- Oxalato,  $(COO)_2^{2-}$

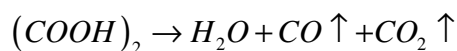
Os oxalatos de metais alcalinos e de ferro (II) são solúveis em água, os demais insolúveis. São solúveis em ácidos diluídos. Alguns oxalatos se dissolvem em solução concentrada de ácido oxálico em virtude da formação de oxalatos solúveis ácidos ou compostos.

Para o estudo destas reações, é empregado uma solução de oxalato de sódio  $(COONa)_2$  ou oxalato de amônio  $(COONH_4)_2.H_2O$ . As principais reações:

1- Ácido Sulfúrico Concentrado

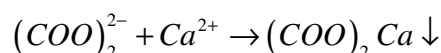
Ocorre a decomposição de todos os oxalatos sólidos com desprendimento de monóxido de carbono e dióxido de carbono. Este último pode ser detectado passando o gás através da água de cal e queimado o monóxido na boca do tubo de ensaio. O ácido sulfúrico atua como um agente desidratante.

Com ácido sulfúrico diluído, não ocorre nenhuma ação visível.



3- Solução de Cloreto de Cálcio (Reação de Confirmação)

Precipitado branco cristalino, de oxalato de cálcio, proveniente de soluções neutras, insolúvel em ácido acético diluído, ácido oxálico diluído e em solução de oxalato de amônio, mas solúvel em ácido clorídrico e em ácido nítrico diluídos.



**Produtos de Análise:** folhas de couve, indústria de corante...

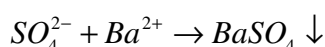
### 5.15- Sulfato, $SO_4^{2-}$

Os sulfatos de bário, estrôncio e chumbo são praticamente insolúveis em água, os de cálcio e mercúrio (II) são pouco solúveis e a maioria dos demais sulfatos metálicos é solúvel. Alguns sulfatos básicos, tais como os de mercúrio, bismuto e cromo, são também insolúveis em água, mas se dissolvem em ácido clorídrico ou nítrico diluídos.

Para o estudo dessas reações, é empregada uma solução de sulfato de sódio,  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ . As principais reações:

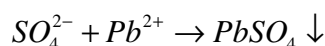
#### 1- Solução de Cloreto de Bário (Reação de Confirmação)

Precipitado branco de sulfato de bário,  $BaSO_4$ , insolúvel em ácido clorídrico diluído a quente e em ácido nítrico diluído, mas moderadamente solúvel em ácido clorídrico concentrado fervendo.



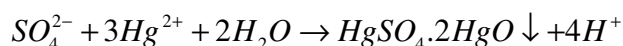
#### 2- Solução de Acetato de Chumbo

Precipitado branco de sulfato de chumbo,  $PbSO_4$ , solúvel em ácido sulfúrico concentrado a quente, em soluções de acetato de amônio e tartarato de amônio e em soluções de hidróxido de sódio.



#### 3- Solução de Nitrato de Mercúrio (II)

Precipitado amarelo de sulfato básico de mercúrio (II):



**Produtos de Análise:** Minérios (baritina-  $BaSO_4$ , anglesita-  $PbSO_4$ , glauberita-  $Na_2SO_4$ , epsomita-  $MgSO_4$ ), adubos, curtumes, corantes, materiais de construção, tintas, inseticidas ( $CuSO_4$ )...

### 5.16- Fosfato, $PO_4^{3-}$

São conhecidos três ácidos fosfóricos: ácido ortofosfórico ( $H_3PO_4$ ), ácido pirofosfórico ( $H_4P_2O_7$ ) e o ácido metafosfórico ( $HPO_3$ ). Existem sais dos três ácidos: os ortofosfatos são os mais estáveis e mais importantes. As de piro e metafosfatos passam a ortofosfatos, lentamente, à temperatura ambiente, e, mais rapidamente, por ebulição. Os metafosfatos, a menos que preparados por métodos especiais, são usualmente polímeros, isto é, são derivados do  $(HPO_3)_n$ .

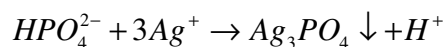
O ácido ortofosfórico é um ácido tribásico, dando três séries de sais: ortofosfatos primários ( $H_2PO_4^-$ ), ortofosfatos secundários ( $HPO_4^{2-}$ ) e ortofosfatos terciários ( $PO_4^{3-}$ ).

Os fosfatos dos metais alcalinos, com exceção do lítio, e de amônio são solúveis em água; os fosfatos primários dos metais alcalino-terrosos também são solúveis. Todos os fosfatos secundários e terciários dos metais alcalino-terrosos são pouco solúveis ou insolúveis em água.

Para estudo destas reações, é empregada uma solução de hidrogenofosfato dissódico,  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ . As principais reações:

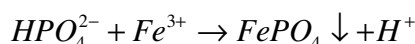
1- Solução de Nitrato de Prata

Precipitado amarelo de ortofosfato de prata ( $Ag_3PO_4$ ) (distinção do meta e pirofosfato), solúvel em solução de amônia diluída e ácido nítrico diluído:



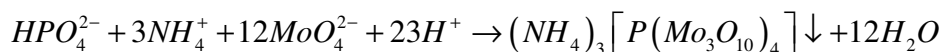
2- Solução de Cloreto de Ferro (III)

Precipitado branco amarelado de fosfato de ferro (III) ( $FePO_4$ ) solúvel em ácidos minerais diluídos, mas insolúvel em ácido acético diluído:



A precipitação é incompleta devido à produção de ácido mineral livre. Com a adição de sal de um ácido fraco (como acetato de amônio ou sódio) ela é completa.

3- Reagente Molibdato de Amônio (Reação de Confirmação): forma-se um precipitado amarelo, cristalino, de fosfomolibdato de amônio ( $(NH_4)_3[P(Mo_3O_{10})_4]$ ). A precipitação é acelerada por aquecimento a uma temperatura próxima a 40°C e por adição de solução de nitrato de amônio. O precipitado é solúvel em amônia e em soluções de álcalis cáusticos.



O íon  $MoO_4^{2-}$  é empregado na equação por uma questão de simplicidade, ele pode existir sob condições experimentais da reação.

**Produtos de Análise:** Minérios fosfatados, adubos, cimento dentário, ossos, purificadores de água...

## 6- Análise de Amostras (Cátions e Ânions)

Após um estudo minucioso dos grupos de cátions e ânions, podemos então estudar a análise das amostras, seguindo uma análise sistemática mais detalhada de acordo com o conceito abordado no item 3 deste módulo.

### 6.1- Ensaios Confirmatórios para Ânions

De um modo geral, a comprovação dos ânions deveria ser feita por apenas um ensaio confirmatório distinto. No item 4, referente a classificação dos ânions, apresenta o ensaio confirmatório (Reação de Confirmação) principal para cada ânion, especificado.

### 6.2- Ensaios Especiais para Misturas de Ânions

Os ensaios serão descritos de forma simplificada, sendo que suas reações estão descritas no item 4 desse módulo. Existem muitos ensaios, no entanto, estes foram escolhidos por serem simples e de grande valor de aprendizagem. Outros ensaios serão encontrados em livros textos específicos.

#### 6.2.1- Carbonato na Presença de Sulfito

1- Para detectar os carbonatos na presença de sulfitos, uma mistura sólida é tratada com ácido sulfúrico diluído e os gases despreendidos são coletados numa solução de dicromato de potássio e ácido sulfúrico

diluído. A solução de dicromato torna-se verde e, ao mesmo tempo, o dióxido de enxofre é removido. O gás residual é, então, testado em água de cal.

2- Um procedimento alternativo é adicionar dicromato de potássio pulverizado à mistura e, então, aquecê-la com ácido sulfúrico diluído, o gás desprendido é borbulhado em água de cal.

**Exercício:**

Quais são as reações envolvidas e qual os reagentes utilizados para a identificação de carbonato e sulfito?

Por que a coloração da solução de dicromato torna-se verde durante o contato com o gás desprendido da reação entre a amostra e o ácido sulfúrico?

Qual é o gás residual que é testado com a água de cal? Descreva a equação envolvida.

No método 2, o dióxido de enxofre é também borbulhado na água de cal? Qual seria a vantagem desse método?

**6.2.2- Nitrato na Presença de Nitrito**

Para detectar nitrato na presença de nitrito, adiciona-se a solução de cloreto de amônio e aquece a solução até cessar a efervescência, havendo liberação de um gás. Adiciona-se em seguida a solução de sulfato de ferro (II) diluído em ácido sulfúrico concentrado, forma-se então um anel marrom. Agitando e aquecendo a mistura, a cor marrom desaparece, desprende-se óxido nítrico e permanece uma solução amarela de íons ferro (III).

**Exercício:**

Quais são as reações envolvidas e qual reagente utilizado para a identificação de Nitrato e de nitrito?

Qual gás é liberado após reação da amostra com cloreto de amônio? Desenvolva a reação.

O nitrito é também confirmado com o reagente sulfato de ferro (II) diluído em ácido sulfúrico concentrado?

O nitrato interferiria o ensaio de identificação do nitrito?

**6.2.3- Nitrato na Presença de Brometo e Iodeto**

A solução que contém a amostra é aquecida até ebulição com hidróxido de sódio. Os sais de amônio, caso estejam presentes, são decompostos, quando a solução é resfriada. Alumínio ou zinco em pó é adicionado a mistura fria e aquecida novamente ocorrendo o desprendimento de amônia.

**Exercício:**

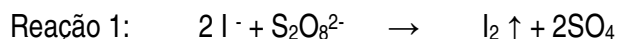
Por que o uso do reagente referente ao ensaio confirmatório do nitrato não foi usado neste procedimento?

Indique as reações químicas envolvidas neste ensaio.

Quais são os métodos que detectam a amônia?

**6.2.4- Cloreto na Presença de Brometo e Iodeto**

Este procedimento envolve a remoção do brometo e iodeto com persulfato ( $S_2O_8^{2-}$ ) de potássio ou amônio na presença de ácido sulfúrico diluído. Os halogênios livres são liberados e podem ser eliminados, seja por evaporação simples ou por evaporação a cerca de 80°C numa corrente de ar.



Após a remoção do brometo e iodeto, adiciona-se ao líquido incolor resultante solução de nitrato de prata e ácido nítrico diluído.

**Exercício:**

Indique as reações envolvidas após a remoção do brometo e iodeto.

O ensaio de identificação do cloreto também serve para o brometo e iodeto?

Como seria a determinação do brometo e iodeto na presença do cloreto?

**6.3- Separação e Identificação dos Cátions em Solução**

Os ensaios preliminares e os ensaios para ânions podem indicar a presença de certos elementos, que são normalmente identificados como cátions. Estes dados devem ser sempre considerados, quando se deseja processar uma separação e identificação dos cátions.

Alguns passos são importantes antes de iniciar a separação dos cátions em grupos:

1- Os ensaios devem ser conduzidos na ordem prevista. Um reagente do grupo deverá separar seu grupo especial daqueles que o seguem e não dos que o precedem. Desta forma, o gás sulfídrico na presença do ácido clorídrico separa o grupo II dos grupos III, IV e V, mas não separa o grupo II do grupo I. É muito importante, portanto, que um grupo seja precipitado, antes de iniciar a precipitação do grupo seguinte.

2- Existem tabelas descritas em livros de química analítica qualitativa que descrevem de forma sucinta o procedimento para a separação dos cátions em grupos e separação destes dentro de grupos individuais.

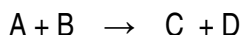
As reações referentes a esses ensaios estão descritas no item 4 deste módulo.

**7- Leis da Ação das Massas**

Muitas das reações da análise química qualitativa ocorrem em solução. O solvente é usualmente a água, mas outros líquidos podem ser usados. Por isso, o conhecimento fundamental das condições em que as reações de interesse da química analítica são feitas e dos fatores que as influenciam.

Guldberg e Waage (1867) enunciaram a lei da ação das massas (às vezes chamada de “lei do equilíbrio químico”) nos seguintes termos: “A velocidade de uma reação química é proporcional ao produto das massas ativas das substâncias que participam da reação”. A expressão “massa ativa” era interpretada como a concentração da substância expressa em moles por litro.

Considere, inicialmente, uma reação reversível que ocorre em uma temperatura constante:



A velocidade de conservação de A e B é proporcional às concentrações de A e B, logo:

$$r_1 = k_1 x[A]x[B]$$

em que  $k_1$  é uma constante, conhecida como constante de velocidade ou coeficiente de velocidade, e os colchetes fechados simbolizam as concentrações (mol.l<sup>-1</sup>) das substâncias representadas pelas fórmulas A e B.

Do mesmo modo, a velocidade de conversão de C e D é dada por

$$r_2 = k_2 x[C]x[D]$$

No equilíbrio, as duas velocidades de conversão são iguais:

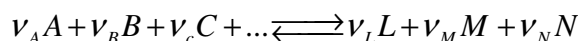
$$k_1 x[A] x[B] = k_2 x[C] x[D]$$

ou

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C] x[D]}{[A] x[B]}$$

em que K é a constante de equilíbrio da reação na temperatura em que ela ocorre.

Essa expressão pode ser generalizada para reações mais complexas. Para uma reação reversível, representada pela equação, tem-se:



onde  $\nu_A, \nu_B \dots$  etc são os números estequiométricos da reação, a constante de equilíbrio pode ser expressa por:

$$K = \frac{[L]^{\nu_L} + [M]^{\nu_M} + [N]^{\nu_N} \dots}{[A]^{\nu_A} + [B]^{\nu_B} + [C]^{\nu_C} \dots}$$

Em termos: quando se atinge o equilíbrio numa reação reversível, a uma pressão e temperatura constantes, é constante o produto das concentrações dos produtos dividido pelo produto das concentrações moleculares dos reagentes, sendo cada concentração elevada a uma potência determinada pelo número estequiométrico da substância considerada.

## 8- Eletrólitos Fortes e Fracos: Grau e Constante de Dissociação

As soluções de muitos dos sais de ácidos fortes (ácidos clorídrico, nítrico e sulfúrico) e bases fortes (hidróxido de sódio e hidróxido de potássio) em água são boas condutoras de eletricidade, ao contrário da água pura que é má condutora. Esses solutos são chamados de eletrólitos. Outros solutos, como o etano-1,2-diol (etilenoglicol), substância usada como anticoagulante, produzem soluções que, como a água, são más condutoras. Esses solutos são chamados de não- eletrólitos. A maior parte das reações da química analítica ocorre em soluções que envolvem eletrólitos em água e, por isso, é necessário considerá-las mais cuidadosamente.

Através da teoria de dissociação eletrolítica, foi estabelecido que é um processo reversível e que suas limitações variam de acordo com a concentração (e também com outras propriedades físicas, como a temperatura). O grau de dissociação ( $\alpha$ ) é igual à fração das moléculas que estão efetivamente dissociadas.

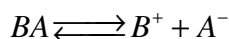
$$\alpha = \frac{\text{numero de moléculas dissociadas}}{\text{numero total de moléculas}}$$

O valor de  $\alpha$  pode variar de 0 a 1. Se  $\alpha = 0$ , não há dissociação, e se  $\alpha = 1$ , a dissociação será total. O grau de dissociação pode ser determinado por vários métodos experimentais. Os ácidos fortes, bases fortes e sais (incluindo os derivados de ácidos fracos e de bases fracas) pertencem ao grupo dos eletrólitos fortes, que se dissociam quase completamente mesmo em soluções diluídas. Os ácidos e bases fracas compõem o grupo dos eletrólitos fracos, dissociam-se somente em soluções diluídas.

### Sais

As estruturas cristalinas de numerosos sais têm sido estudadas por raios-X e outros métodos. Esses sais são compostos por átomos ou grupos de átomo com carga, que são mantidos juntos em uma rede cristalina e são chamados de compostos iônicos.

Quando essas substâncias são dissolvidas em um solvente de alta constante dielétrica, como a água, ou são aquecidos até fusão, as forças que atuam no cristal se enfraquecem e as substâncias se dissociam, liberando as partículas com carga, ou íons, preexistentes. Isso faz com que as soluções resultantes sejam boas condutoras de eletricidade. Esses sais, como os cianetos, os tiocianetos, os halogenetos de mercúrio e de cádmio, e o acetato de chumbo, dão solução que têm condutância elétrica significativa, mas muito menor do que a condutância observada no caso dos eletrólitos fortes nas mesmas concentrações. Solutos que têm este comportamento são chamados de eletrólitos fracos. Eles são, geralmente, compostos covalentes que se ionizam parcialmente em água:



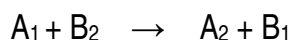
### Ácidos e Bases

De acordo com a teoria de Brønsted- Lowry, os ácidos são espécies que têm tendência a perder um próton e as bases são espécies que têm tendência a receber um próton. Estes conceitos podem ser representados por:

Ácido= próton + base conjugada

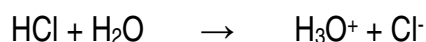


Deve-se enfatizar que o símbolo  $H^+$  representa o próton isolado e não o íon hidrogênio, de natureza diversa, que existe em solventes diferentes e que, portanto, a definição de ácido é independente do solvente. Como o próton livre não pode existir em solução em concentrações razoáveis, a reação não ocorre a não ser que se adicione uma base que aceite o próton. Combinando as equações  $A_1 = B_1 + H^+$  e  $B_2 + H^+ = A_2$ , temos:



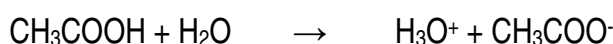
$A_1-B_1$  e  $A_2-B_2$  são chamados de pares de ácido e base conjugados. Esta é a expressão mais importante para as reações que envolvem ácidos e bases porque ela representa a transferência de um próton de  $A_1$  para  $B_2$  ou de  $A_2$  para  $B_1$ . Quando mais forte for o ácido  $A_1$  e mais fraco o ácido  $A_2$ , mais completa será a reação anterior apresentada. O ácido mais forte perde seu próton mais rapidamente do que um ácido fraco. A base mais forte aceita um próton mais prontamente do que uma base fraca. Logo, as bases conjugadas têm forças que variam inversamente às forças dos ácidos respectivos e vice-versa.

Nos casos de interesse em química analítica, as soluções são geralmente feitas com água, que é a base de referência:

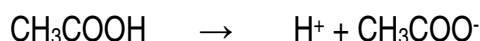


ácido 1 + base 2 = ácido 2 + base 1

Esse processo é essencialmente completo para todos os ácidos fortes (isto é, os altamente ionizados), tais como HCl, HBr, HI,  $HNO_3$  e  $HClO_4$ . Ao contrário, no caso dos ácidos fracos (isto é, os ácidos fracamente ionizados), tais como o ácido acético ou ácido propanóico, a reação se desloca pouco para a direita na equação abaixo:



Para simplificar temos:

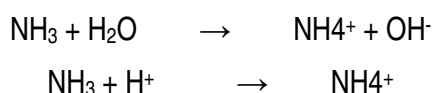


Aplicando a lei da ação das massas, temos

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$$

em que  $K_a$  a constante de equilíbrio em uma dada temperatura, usualmente conhecida como a constante de ionização ou constante de dissociação. Esta expressão só é rigorosamente válida em soluções extremamente diluídas.

O mesmo conceito serve para as bases. As propriedades da amônia e das várias aminas em água são facilmente entendidas em termos do conceito de Brønsted- Lowry:

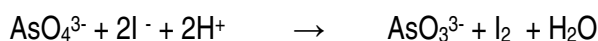


A constante de dissociação básica  $K_b$  é dada por:

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

## 9- Equilíbrio Iônico

A expressão da constante de equilíbrio enunciada é a chave do problema com o qual nos deparamos, freqüentemente, na análise qualitativa: como conseguir reações completas, em outras palavras, como deslocar o equilíbrio da reação na direção desejada. A fim de melhor elucidar essa questão, consideremos a reação de íon arseniato com iodeto. Se misturarmos soluções de arseniato de sódio, iodeto de potássio e ácido clorídrico, a solução resultante torna-se amarela ou marrom, devido à formação de iodo. A reação processa-se entre os vários íons presentes, formando-se simultaneamente íons arsenito e água, e pode ser expressa pela equação:



Os íons cloreto, sódio e potássio, integrantes dos reagentes, não participam da reação e, por isso, não são representantes na equação. Esta reação é reversível e tende para um equilíbrio. Aplicando a lei da ação das massas, podemos expressar a constante de equilíbrio pela reação:

$$K = \frac{[AsO_3^{3-}][I_2][H_2O]}{[AsO_4^{3-}][I^-]^2[H^+]^2}$$

Suponha que se queira reduzir todo arseniato a arsenito, isto é deslocar o equilíbrio da equação para a direita. Isso pode ser conseguido de várias maneiras, aumentando a quantidade de reagente ou diminuindo a quantidade de um produto (no caso o iodo). Analisando através da constante de equilíbrio tem-se que aumentará a formação do arsenito ( $AsO_3^{3-}$ ) para compensar  $K$ . Em termos das reações empregadas na análise qualitativa, isso significa, ou a adição de reagentes em excesso ou a remoção dos produtos da reação da fase em solução, por quaisquer meios, tais como: precipitação, evaporação ou extração. Do exposto, conclui-se que ações opostas deslocarão o equilíbrio para a direção oposta.

Outro processo para deslocar o equilíbrio para qualquer das duas direções é baseado no fato de que a constante de equilíbrio depende da temperatura e, pelo menos em alguns casos, da pressão. O aquecimento é muitas vezes, utilizado na análise qualitativa, objetivando o aumento da velocidade das reações (influência cinética) mais do que sua influência nas condições de equilíbrio. Em alguns casos, o resfriamento da solução pode atender a esse objetivo.

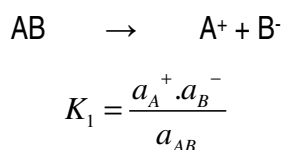


O equilíbrio das reações em solução, nas quais alguns dos reagentes ou produtos formados são gases, pode ser influenciado variando-se a pressão sobre a solução.

Esses comportamentos estão de acordo com o princípio de Le Chatelier- Braun, se uma restrição é aplicada a um sistema em equilíbrio, este se ajustará para anular o efeito da restrição. O efeito da temperatura, da pressão e da concentração deve ser considerado à luz desse princípio.

## 10- Atividade e Coeficiente de Atividade

Na dedução da lei da ação das massas parte-se do princípio de que as concentrações efetivas ou massas ativas dos componentes podem ser expressas pelas concentrações estequiométricas. De acordo com a termodinâmica, isso não é rigorosamente verdadeiro. A equação exata para o equilíbrio de um eletrólito binário é:



em que  $a_{A^+}$ ,  $a_{B^-}$  e  $a_{AB}$  representam as atividades de  $A^+$ ,  $B^-$  e  $AB$ , respectivamente, e  $K_1$  é a constante de dissociação verdadeira ou termodinâmica. O conceito de atividade, uma quantidade termodinâmica, é atribuído a Lewis. Esta quantidade é relacionada à concentração por um fator chamado de coeficiente de atividade:

$$\text{atividade} = \text{concentração} \times \text{coeficiente de atividade}$$

Assim, em qualquer concentração,

$$a_{A^+} = \gamma_{A^+}[A^+] \quad a_{B^-} = \gamma_{B^-}[B^-] \quad a_{AB} = \gamma_{AB}[AB]$$

em que  $\gamma$  se refere aos coeficientes de atividade, e os colchetes fechados, às concentrações. Substituindo na equação anterior, tem-se:

$$K_1 = \frac{\gamma_{A^+}[A^+] \times \gamma_{B^-}[B^-]}{\gamma_{AB}[AB]} = \frac{[A^+].[B^-]}{[AB]} \times \frac{\gamma_{A^+} \cdot \gamma_{B^-}}{\gamma_{AB}}$$

Esta é a expressão rigorosamente correta para a lei da ação das massas aplicada a eletrólitos fracos. O coeficiente de atividade varia com a concentração. No caso de íons, ele também varia com a carga do íon e é o mesmo para todas as soluções iônicas de mesma força iônica. Para as soluções diluídas os coeficientes de atividade é igual a 1 (um) e o segundo termo pode ser desprezado.

## 11- pH e pOH

Kohlrausch e Heydweiller (1894) descobriram que mesmo a água mais bem purificada ainda possuía condutividade. A água deve, portanto, estar ionizada segundo a equação:



Aplicando a lei da ação das massas a esta equação, obtém-se para uma dada temperatura que

$$\frac{a_{H^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O}} = \frac{[H^+].[OH^-]}{[H_2O]} \times \frac{\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{OH^-}}{\gamma_{H_2O}} = \text{uma constante}$$

Como a água está fracamente ionizada, as concentrações de íons são pequenas e seus coeficientes de atividade podem ser tomados como sendo iguais a um. As atividades das moléculas não- ionizadas também podem ser tomadas como sendo iguais a um. A expressão então torna-se

$$\frac{[H^+].[OH^-]}{[H_2O]} = \text{uma constante}$$

Em água pura ou em soluções diluídas, a concentração da água não- ionizada pode ser considerada como constante. Assim,

$$K_w = [H^+].[OH^-]$$

em que  $k_w$  é o produto iônico da água. Ele varia com a temperatura, mas, nas condições experimentais usuais (cerca de 25°C), pode ser tomado como sendo igual a  $1 \times 10^{-14}$ , com as concentrações expressas em moles .L<sup>-1</sup>. Este valor é apreciavelmente constante em soluções diluídas. Se o produto  $[H^+] \times [OH^-]$  momentaneamente excede este valor, os íons em excesso se combinam para formar água. Se o produto iônico for menor do que  $10^{-14}$ , algumas moléculas de água se dissociam para restabelecer o equilíbrio.

As concentrações dos íons hidrogênio e hidróxido são iguais em água pura, logo,  $[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} = 10^{-7}$  mol . L<sup>-1</sup> em 25°C. Uma solução em que as concentrações dos íons hidrogênio e hidróxido são iguais é chamada solução neutra. Se  $[H^+]$  é maior do que  $10^{-7}$ , a solução é definida como ácida e, se menor do que  $10^{-7}$ , ela é dita alcalina (ou básica). Em consequência, na temperatura normal,  $[OH^-]$  é maior do que  $10^{-7}$  em soluções alcalinas e menor em soluções ácidas.

Introduzindo o logarítmico negativo à constante  $K_w$ , tem-se então o pH e o pOH:

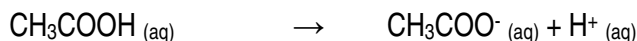
$$-\log(K_w) = -\log([H^+]) + (-\log([OH^-]))$$

$$pK_w = pH + pOH$$

Com isso para soluções que contém concentrações de  $[H^+]$  igual a  $10^{-7}$ , o pH da solução será:  $pH = -\log(10^{-7}) = 7$ . Soluções neutras apresentam pH= 7; ácidas, abaixo de 7 e básicas, acima de 7. O mesmo raciocínio é feito para o pOH.

## 12- Sistema Tampão

Uma *solução tampão* (ou simplesmente *tampão*) é uma solução que sofre apenas pequena variação de pH quando a ela são adicionados íons ou  $H^+$  ou  $OH^-$ . É uma solução que contém um ácido e sua base conjugada, em concentrações aproximadamente iguais. Um bom exemplo é uma solução de ácido acético e íons acetato em concentrações quase iguais. De que maneira a combinação  $CH_3COOH / CH_3COO^-$  tampona a solução? Considere o seguinte equilíbrio:



Se as concentrações de ácido acético e de acetato são aproximadamente iguais, podemos facilmente deslocar o equilíbrio para qualquer um dos sentidos da reação. A adição de  $H^+$  torna mais prótons disponíveis para os íons acetato capturarem, o que provoca um deslocamento para a esquerda, no sentido do consumo de  $H^+$ , para que  $[H^+]$  se mantenha constante. Já a adição de  $OH^-$  aumenta o consumo de íons  $H^+$ , e assim, desloca o equilíbrio para a direita, no sentido da formação de mais íons  $H^+$ , para que  $[H^+]$  se mantenha constante.

Para se calcular o pH de uma solução tampão, fazemos o seguinte: Vamos supor um tampão de ácido acético e acetato:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]} \therefore [H^+] = \frac{K_a \cdot [CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

Agora, ao introduzir logaritmo negativo nos dois lados, temos:

$$-\log[H^+] = -\log K_a + \left(-\log\left(\frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}\right)\right) \therefore$$

$$-\log[H^+] = -\log K_a + \log\left(\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}\right)$$

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}\right)$$

Como na solução tampão as concentrações de ácido e de base conjugada são praticamente iguais, tem-se que  $pH = pK_a + \log 1$ . como  $\log 1 = 0$ , então:

$$pH_{\text{tampão}} = pK_a$$

Dado que  $K_a$  para o ácido acético é  $1,8 \times 10^{-5}$ , temos que  $pH = pK_a = -\log(1,8 \times 10^{-5}) = 4,74$

Se forem adicionadas pequenas quantidades de  $H^+$  ou de  $OH^-$  a esta solução, o resultado será a conversão de algum  $CH_3COOH$  a  $CH_3COO^-$  ou vice-versa. Entretanto, a relação entre as concentrações de ácido acético e acetato não muda muito. Se forem adicionados íons  $OH^-$ , por exemplo, esses íons (base) tenderão a capturar prótons do meio, ou seja, converterão ácido acético em acetato, através da reação  $CH_3COOH + OH^- \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_2O$ . Logo, a concentração de ácido acético é diminuída e a concentração de acetato é aumentada. Portanto, se no início tem-se que  $[CH_3COOH] = [CH_3COO^-] = 1,00$  mol/L, a adição de 0,1 mol de  $OH^-$  por litro mudará a relação para:

$$\frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = \frac{(1,0 - 0,1)}{(1,0 + 0,1)} = 0,82$$

E como  $\log 0,82 = 0,09$ , isto significa que o novo pH será  $4,74 - 0,09 = 4,83$ .

Como podemos ver, a adição de 0,01 mol de base aumentou o pH da solução de 0,09 unidades. Enquanto  $[CH_3COOH]$  tiver a mesma ordem de grandeza de  $[CH_3COO^-]$ , a relação entre os dois permanecerá bastante próxima de 1,00. Assim, o pH mudará pouco pela adição de ácido ou base à solução. Logicamente, temos o melhor tampão quando  $[CH_3COOH] = [CH_3COO^-]$ .

### **13- Bibliografia**

FERNANDES, Jaime. Química Analítica Qualitativa. São Paulo: Hermus, 1982. 319p.

VAITSMAN, Delmo Santiago & BITTENCOURT, Olymar Augusto. Ensaio Químicos Qualitativos. Rio de Janeiro: Interciência, 1995. 311p

VOGEL, Arthur Israel. Química Analítica Qualitativa. Trad. Antônio Gimero. 5 ed. rev. (português). São Paulo: Editora Mestre Jou, 1981. 665p.