

• Reagente 3

1. Colocar 3 gotas de solução de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 0,25 mol/L em um tubo de ensaio;
2. Adicionar 3 gotas de solução de H_2SO_4 1 mol/L;
3. Observar e anotar na tabela o fenômeno ocorrido;
4. Centrifugar a solução do tubo de ensaio;
5. Eliminar o sobrenadante utilizando o conta-gotas;
6. Adicionar ao precipitado 3 gotas de solução de CH_3COOH 2 mol/L;
7. Observar e anotar na tabela o fenômeno ocorrido.

• Reagente 4

1. Colocar 3 gotas de solução de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 0,25 mol/L em um tubo de ensaio;
2. Adicionar 3 gotas de solução de K_2CrO_4 0,1 mol/L;
3. Observar e anotar na tabela o fenômeno ocorrido.

• Reagente 5

1. Colocar 3 gotas de solução de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 0,25 mol/L em um tubo de ensaio;
2. Adicionar 3 gotas de solução de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 2,5% m/v;
3. Observar e anotar na tabela o fenômeno ocorrido;
4. Centrifugar a solução do tubo de ensaio;
5. Eliminar o sobrenadante utilizando o conta-gotas;
6. Adicionar ao precipitado 3 gotas de solução de HCl 5 mol/L;
7. Observar e anotar na tabela o fenômeno ocorrido.

• Reagente 6 – Teste de chama (observar a Fig. 1)

• Reagente 7

1. Colocar 3 gotas de solução de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 0,25 mol/L em um tubo de ensaio;
2. Adicionar 3 gotas de solução de rodizonato de sódio 0,5% m/v;
3. Observar e anotar na tabela o fenômeno ocorrido;
4. Centrifugar a solução do tubo de ensaio;
5. Eliminar o sobrenadante utilizando o conta-gotas;
6. Adicionar ao precipitado 3 gotas de solução de HCl 1 mol/L;
7. Observar e anotar na tabela o fenômeno ocorrido.

• Reagente 8 – Não realizar este teste

Você sabia que:

O BaSO_4 é utilizado em medicamentos que são ingeridos para contraste em exames radiológicos. Entretanto, os compostos solúveis de bário são extremamente tóxicos. Em 2003 ocorreu um erro na produção do CELOBAR (BaSO_4), e esse medicamento foi contaminado com BaCO_3 . Esse erro causou a morte de 21 pessoas.

TABELA 6

Testes para a identificação dos cátions do Grupo IV

Reagente	Cátion		
	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}
1) Na_2CO_3 (0,5 mol/L) + NH_4Cl (1 mol/L)			
ppt + CH_3COOH (2 mol/L)			
2) NH_3 (5 mol/L)			
3) H_2SO_4 (1 mol/L)			
ppt + CH_3COOH (2 mol/L)			
4) K_2CrO_4 (0,1 mol/L)			
5) $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (2,5% m/v)			
ppt + HCl (5 mol/L)			
6) teste de chama	Ver Fig. 1	Ver Fig. 1	Ver Fig. 1
7) rodizonato de sódio (0,5% m/v)		Não realizar este teste	
ppt + HCl (1 mol/L)		Não realizar este teste	
8) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (0,025 mol/L)	Não realizar este teste		Não realizar este teste

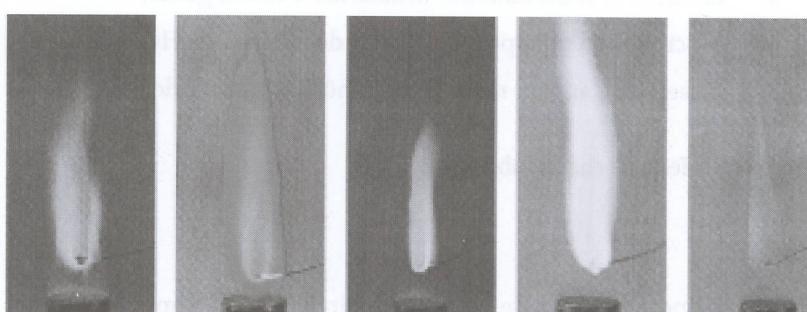


FIGURA 1- Teste de chama para cátions. Da esquerda para direita: Bário(verde), Estrôncio(carmim), Cálcio(laranja), Sódio(amarelo) e Potássio(violeta)Fonte: WHITTEN, 1996.

4- PROCEDIMENTO PARA SEPARAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DOS CÁTIONS DO GRUPO IV

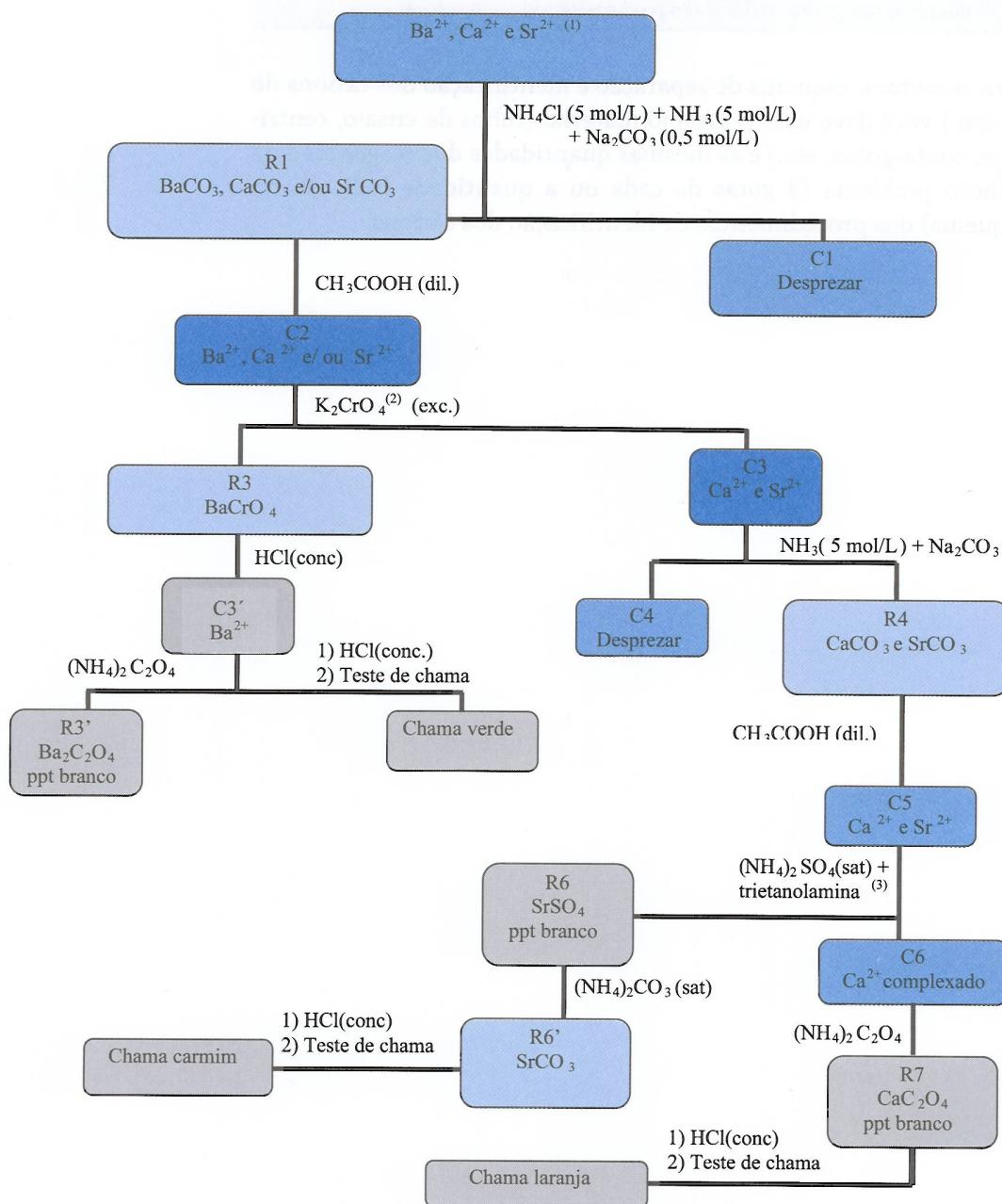
Objetivos

- Escrever as equações que descrevem as reações químicas de cada cátion com os reagentes utilizados em cada etapa do processo;
- Identificar os equilíbrios envolvidos em cada etapa da separação;
- Observar o uso dos reagentes seletivos para identificar cada cátion separado;
- Identificar as características físicas dos produtos formados nas reações.

Para executar o esquema de separação e identificação dos cátions do Grupo I você deve usar o mesmo material (tubos de ensaio, centrífuga, conta-gotas, etc.) e as mesmas quantidades dos reagentes e da solução problema (3 gotas de cada ou a quantidade indicada no esquema) dos procedimentos de identificação dos cátions.

4.1- Esquema de separação do Grupo IV

Antes de dar início ao processo de separação e identificação você deve ler atentamente o esquema para realização da separação e as observações relativas a este esquema (item 4.2).



4.2- Observações relativas ao esquema de separação

- (1) - Antes de dar início à análise, verificar e anotar o aspecto da solução problema (SP) quanto à cor, presença de depósito, turbidez e pH.
- (2) - O BaCrO_4 ($K_{ps} = 1,6 \times 10^{-10}$) é quase insolúvel em ácido acético diluído, enquanto SrCrO_4 ($K_{ps} = 3,6 \times 10^{-5}$) e CaCrO_4 ($K_{ps} = 2,3 \times 10^{-2}$) são solúveis e, portanto, não precipitados em meio de ácido acético diluído. A função do ácido é converter alguns dos íons CrO_4^{2-} em íons $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, diminuindo, assim, a concentração do íon CrO_4^{2-} , de modo que os produtos de solubilidade do SrCrO_4 e do CaCrO_4 não sejam alcançados e, em consequência, permaneçam em solução. Na presença de uma grande concentração do íon H^+ (diferentemente da concentração limitada devido ao ácido acético ser fraco) o CrO_4^{2-} pode ser tal que o produto de solubilidade do BaCrO_4 não é alcançado, e sob tais condições, não será precipitado. Isso se explica pela solubilidade deste sal em ácidos minerais diluídos.
- (3) - Com a presença da trietanolamina é provável que o íon complexo hexatrietanolaminocálcio(II), $[\text{Ca}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3)_6]^{2+}$, seja formado, e, em consequência, muito pouco CaSO_4 é precipitado. No entanto, a concentração de íons Ca^{2+} , devido à dissociação do íon complexo, é tal que o produto de solubilidade do CaC_2O_4 ($K_{ps} = 2,6 \times 10^{-9}$) é excedido por adição da solução de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$.

AUTO-AVALIAÇÃO

Ao final dessa leitura você deverá ser capaz de:

- 1- Saber quais são os cátions pertencentes ao Grupo IV.
- 2- Saber qual é o reagente de grupo para estes cátions.
- 3- Distinguir as reações mais seletivas para cada cátion.
- 4- Reconhecer os reagentes usados para caracterizar os cátions após a separação.

AULA 5

IDENTIFICAÇÃO E SEPARAÇÃO DOS CÁTIONS DO GRUPO V

Objetivos

- Escrever as equações que descrevem as reações químicas de cada cátion com os reagentes utilizados nos testes;
- Identificar os equilíbrios envolvidos em cada reação, isto é, equilíbrio ácido-base, solubilidade, complexação e oxirredução;
- Identificar os reagentes seletivos a cada cátion;
- Identificar as características físicas dos produtos formados nas reações;
- Observar atentamente os cátions envolvidos em cada grupo e o respectivo reagente de grupo.

1 - INTRODUÇÃO

❖ **Magnésio:** Elemento metálico encontrado em vários minerais incluindo a magnesita ($MgCO_3$), dolomita ($MgCO_3 \cdot CaCO_3$) e carnalita ($MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$). Também está presente na água do mar e é um elemento essencial aos organismos vivos. A extração é feita por eletrólise do cloreto fundido. O elemento é usado em várias ligas metálicas leves, por exemplo, para construção de aviões. Quimicamente é muito reativo. No ar forma uma camada protetora de óxido, mas queima por ignição, formando chama intensa e branca. Também reage com halogênios, enxofre e nitrogênio.

❖ **Sódio:** Elemento metálico, prateado, macio, maleável e reativo. O sódio ocorre como cloreto na água do mar e no mineral halita ou sal gema. O metal é usado como agente redutor em certas reações e o sódio líquido é usado na refrigeração de reatores nucleares. Quimicamente é altamente reativo, oxidando no ar e reagindo violentamente com água (deve ser mantido guardado em querosene). Dissolve em amônia líquida para formar soluções azuis contendo elétrons solvatados. O sódio é um dos mais importantes elementos essenciais constituintes dos seres vivos.

❖ **Potássio:** Elemento metálico prateado, macio e maleável. O elemento ocorre na água do mar e em vários minerais como a silvita (KCl), carnalita ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$) e carnita ($MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$). O metal é pouco usado, mas os sais de potássio têm muitas aplicações. O potássio é um elemento essencial nos organismos vivos. Quimicamente é muito reativo lembrando o sódio no seu comportamento e em seus compostos. Também forma o superóxido KO_2 de coloração laranja que contém o íon O_2^- .

2- ASPECTOS GERAIS DO GRUPO V

2.1 - Reagente de grupo: não existe um reagente comum para os cátions deste grupo.

2.2 - Reação do grupo: os cátions do Grupo V não reagem nem com ácido clorídrico, nem com sulfeto de hidrogênio e nem com o carbonato de amônio. Reações especiais ou ensaios de chama podem ser usados para as suas identificações.

2.3 - Características do grupo: dos cátions do Grupo V, o magnésio apresenta reações análogas às dos cátions do Grupo IV. Entretanto, na presença de sais de amônio, o carbonato de magnésio é solúvel; portanto, no decorrer da análise sistemática (quando consideráveis quantidades de sais de amônio são formados na solução), o magnésio não precipitará com os cátions do Grupo IV.

As reações do íon amônio são bastante semelhantes às do íon potássio, pois o raio iônico dos dois íons é quase idêntico.

O magnésio forma, em solução, o cátion divalente Mg^{2+} . Seu óxido, hidróxido, carbonato e fosfato são solúveis.

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

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

Os sais de amônio são, geralmente, compostos solúveis em água, formando soluções incolores. Por aquecimento, todos os sais de amônio se decompõem em amônia e no ácido correspondente. As reações dos íons amônio são, em geral, semelhantes às do potássio, devido ao tamanho dos dois íons ser quase idêntico.

3- PROCEDIMENTO PARA OS TESTES DE IDENTIFICAÇÃO DOS CÁTIONS DO GRUPO IV

Para a realização desta tarefa você vai precisar de tubos de ensaio, conta-gotas ou pipetas Pasteur, centrífuga, chapa de aquecimento e os reagentes listados na Tabela 7. Após a realização de cada teste, anote suas observações nessa tabela.

3.1 - Magnésio (Mg^{2+})

• Reagente 1

1. Colocar 3 gotas de solução de $MgCl_2$ 0,5 mol/L em um tubo de ensaio;
2. Adicionar 3 gotas de solução de NH_3 5 mol/L;
3. Observar e anotar na tabela o fenômeno ocorrido;
4. Centrifugar a solução do tubo de ensaio;
5. Eliminar o sobrenadante utilizando o conta-gotas;
6. Adicionar ao precipitado 3 gotas de solução de NH_4Cl 5 mol/L;
7. Observar e anotar na tabela o fenômeno ocorrido.

• Reagente 2

1. Colocar 3 gotas de solução de $MgCl_2$ 0,5 mol/L em um tubo de ensaio;
2. Adicionar 3 gotas de solução de $NaOH$ 5 mol/L;
3. Observar e anotar na tabela o fenômeno ocorrido;
4. Adicionar excesso de solução de $NaOH$ 5 mol/L no mesmo tubo de ensaio;
5. Observar e anotar na tabela o fenômeno ocorrido.

• Reagente 3

1. Colocar 3 gotas de solução de $MgCl_2$ 0,5 mol/L em um tubo de ensaio;
2. Adicionar 3 gotas de solução de Na_2CO_3 0,5 mol/L;
3. Observar e anotar na tabela o fenômeno ocorrido;
4. Centrifugar a solução do tubo de ensaio;
5. Eliminar o sobrenadante utilizando o conta-gotas;
6. Adicionar ao precipitado 3 gotas de solução de NH_3 5 mol/L e 3 gotas de solução de NH_4Cl 5 mol/L;
7. Observar e anotar na tabela o fenômeno ocorrido.

• Reagente 4

1. Colocar 3 gotas de solução de $MgCl_2$ 0,5 mol/L em um tubo de ensaio;
2. Adicionar 3 gotas de solução de $NaOH$ 5 mol/L e 3 gotas de solução de magneson I 0,5% m/v;
3. Observar e anotar na tabela o fenômeno ocorrido.

3.2 - Sódio (Na^+)

- Reagente 1 - Teste de chama (observar as Fig. 1 e 2)

3.3 - Potássio (K^+)

- Reagente 1

1. Colocar 3 gotas de solução de KCl 1 mol/L em um tubo de ensaio;
2. Adicionar 3 gotas de solução de $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 0,17 mol/L;
3. Observar e anotar na tabela o fenômeno ocorrido.

- Reagente 2 – Teste de chama (observar as Fig. 1 e 2)

3.4 - Amônio (NH_4^+)

- Reagente 1

1. Colocar 3 gotas de solução de NH_4Cl 1 mol/L em um tubo de ensaio;
2. Adicionar 3 gotas de solução de NaOH 5 mol/L e aquecer em banho-maria;
3. Colocar papel de tornassol vermelho em contato com o vapor liberado na reação do tubo;
4. Observar e anotar na tabela o fenômeno ocorrido.

- Reagente 2

1. Colocar 3 gotas de solução de NH_4Cl 1 mol/L em um tubo de ensaio;
2. Adicionar 3 gotas de solução de $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 0,17 mol/L;
3. Observar e anotar na tabela o fenômeno ocorrido.

TABELA 7

Testes para a identificação dos cátions do Grupo V

Mg^{2+}	Na^+	K^+	NH_4^+
1) NH_3 (5 mol/L) Ver Fig. 1 e 2	1) teste de chama Ver Fig. 1 e 2	1) $Na_3[Co(NO_2)_6]$ (0,17 mol/L)	1) $NaOH$ (5 mol/L) + Δ
ppt + NH_4Cl (5 mol/L)		2) teste de chama Ver Fig. 1 e 3	2) $Na_3[Co(NO_2)_6]$ (0,17 mol/L)
2) $NaOH$ (5 mol/L)			
ppt + $NaOH$ (5 mol/L) em excesso			
3) Na_2CO_3 (0,5 mol/L)			
ppt + NH_3 (5 mol/L) + NH_4Cl (5 mol/L)			
4) $NaOH$ (5 mol/L) + magneson I (0,5% m/v)			

Você sabia que:

O sulfato de amônio é muito utilizado em fertilizantes nitrogenados, pois é uma fonte de nitrogênio mais assimilável, além de não ser volátil.

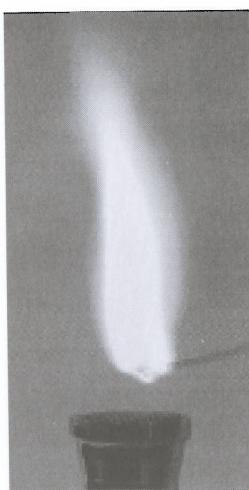


FIGURA 2 - Teste de chama para sódio (amarelo) Fonte: WHITTEN, 1996.



FIGURA 3 - Teste de chama para potássio (violeta) Fonte: WHITTEN, 1996.

4- PROCEDIMENTO PARA SEPARAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DOS CÁTIONS DO GRUPO V

Objetivos

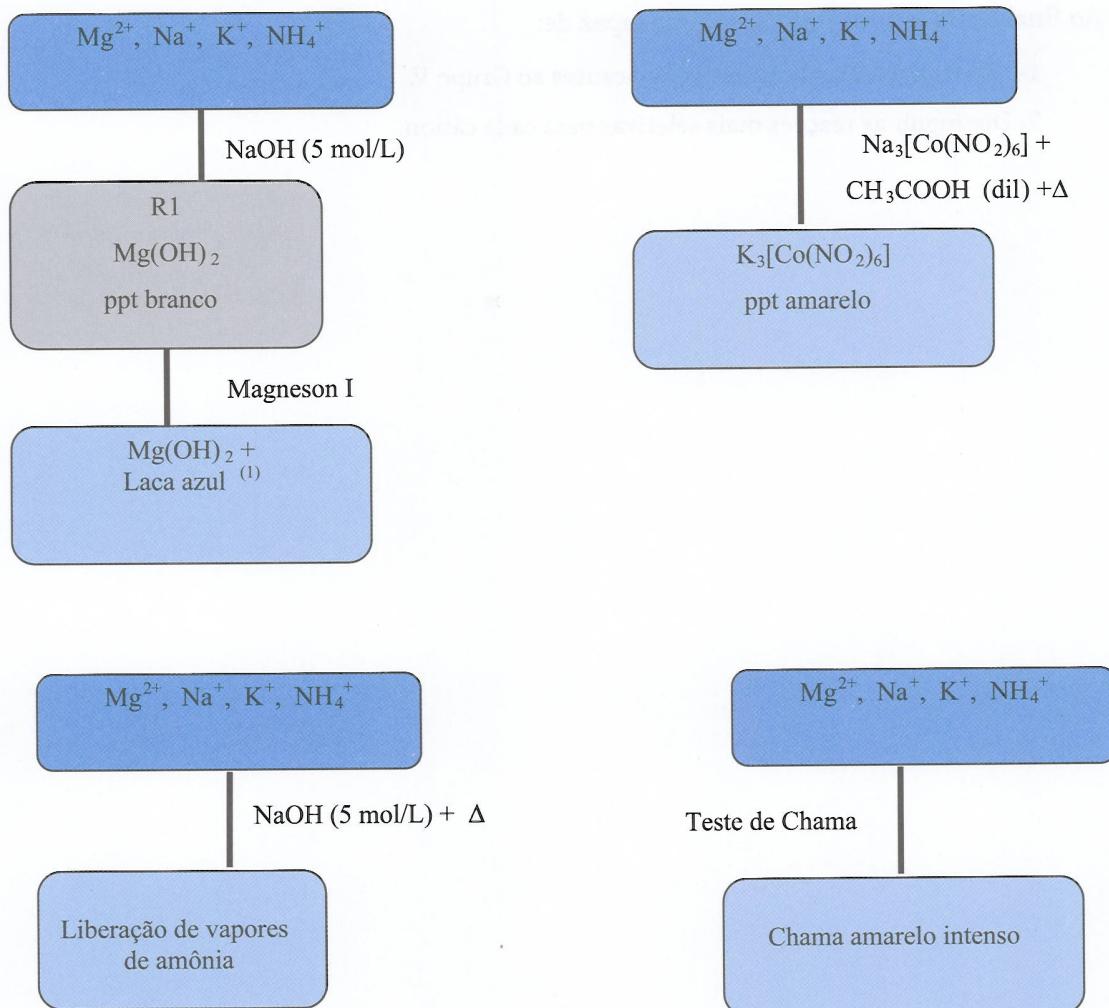
- Escrever as equações que descrevem as reações químicas de cada cátion com os reagentes utilizados em cada etapa do processo;
- Identificar os equilíbrios envolvidos em cada etapa da separação;
- Observar o uso dos reagentes seletivos para identificar cada cátion separado;
- Identificar as características físicas dos produtos formados nas reações.

Para executar o esquema de separação e identificação dos cátions do Grupo I você deve usar o mesmo material (tubos de ensaio, centrífuga, conta-gotas, etc.) e as mesmas quantidades dos reagentes e da solução problema (3 gotas de cada ou a quantidade indicada no esquema) dos procedimentos de identificação dos cátions.

4.1 - Esquema de separação do Grupo V

Antes de dar início ao processo de separação e identificação você deve ler atentamente o esquema para realização da separação e as observações relativas a este esquema (item 4.2).

Esquema de Separação do Grupo V



(1) - A laca azul proveniente do teste do magneson I é difícil de ser visualizada, portanto, deve-se centrifugar a solução para melhor observar a cor da laca.

AUTO-AVALIAÇÃO

Ao final dessa leitura você deverá ser capaz de:

- 1- Saber quais são os cátions pertencentes ao Grupo V.
- 2- Distinguir as reações mais seletivas para cada cátion.

AULA 6

ANÁLISE GLOBAL OU ANÁLISE SISTEMÁTICA – SEPARAÇÃO DOS CÁTIONS EM GRUPOS

Objetivos

- Escrever as equações que descrevem as reações químicas de cada cátion com os reagentes utilizados em cada etapa do processo;
- Identificar os equilíbrios envolvidos em cada reação, isto é, equilíbrio ácido-base, solubilidade, complexação e oxirredução;
- Observar o uso dos reagentes seletivos para identificar cada cátion;
- Identificar as características físicas dos produtos formados nas reações.

1 - INTRODUÇÃO

Desde que o esquema total para a análise de cátions depende da reação de íons, torna-se necessário, em primeiro lugar, transformar a substância a ser analisada em solução. Para isso, deve-se tentar, na ordem, os seguintes reagentes:

- 1) água fria / aquecimento
- 2) ácido clorídrico diluído / ácido clorídrico concentrado
- 3) ácido nítrico diluído / ácido nítrico concentrado
- 4) água-régia

Quando se usa ácido clorídrico concentrado, a solução deve ser consideravelmente diluída antes de prosseguir a análise, pois, do contrário, alguns cátions não serão precipitados pelo H_2S e outros formarão precipitados com os íons cloreto.

Quando se usa ácido nítrico concentrado, ou água régia, a solução deve ser evaporada quase à secura e adicionado um pouco de HCl para retomar a solução; a solução deve ser evaporada novamente e reduzida a um volume pequeno e, então, diluída com água destilada para dissolver os nitratos solúveis (ou cloretos). A evaporação é necessária, porque o HNO_3 pode reagir com o H_2S , subsequentemente empregado na análise.

Uma vez conseguida a dissolução da amostra, a busca sistemática dos cátions pode ser iniciada. Como primeiro passo, os cátions devem ser separados em grupos e devem ser feitas separações posteriores dentro dos grupos individuais.

É importante saber que certos ânions podem interferir na separação e identificação dos cátions dos Grupos III ao V. Estes ânions são: fosfato (PO_4^{3-}); silicato ($\text{Si}_x\text{O}_y^{2-}$); borato (BO_3^{3-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ e BO_2^-); fluoreto (F^-) e ânions de ácidos orgânicos. Do ponto de vista de sua ação interferente, podem ser divididos em 2 grupos principais:

- 1) Aqueles que, quando presentes em solução, se combinam com vários metais para formar íons complexos estáveis; isto pode resultar na não precipitação destes metais com o reagente de grupo. A esta classe pertencem os íons de ácidos orgânicos, tais como o ácido oxálico, cítrico e tartárico, e também hidrocompostos como açúcares e amidos. Na presença deles, o ferro, o cromo e o alumínio podem ser incompletamente precipitados ou não pela amônia, na presença de cloreto de amônio.
- 2) Aqueles que, sob certas condições, formam compostos insolúveis com alguns dos metais dos grupos seguintes. É admisível, portanto, que sob as condições nas quais resulta a precipitação dos metais do Grupo IIIA, os metais dos grupos subsequentes também serão precipitados, em consequência da formação de compostos que são insolúveis ou pouco solúveis na presença de amônia e cloreto de amônio. Os mais importantes destes ânions são os oxalatos, tartaratos, citratos, boratos, fluoretos e fosfatos. Os silicatos estão, também, incluídos devido à precipitação do ácido silícico gelatinoso pela solução de amônia na presença de cloreto de amônio.

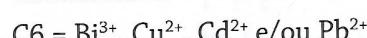
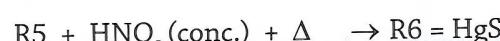
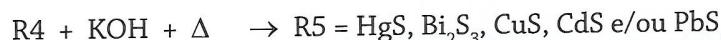
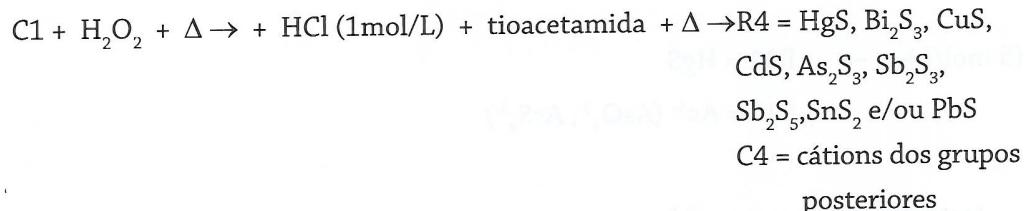
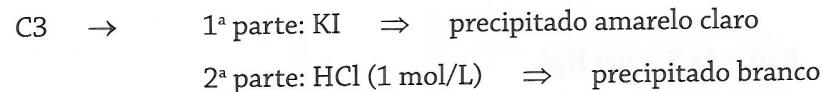
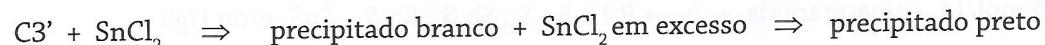
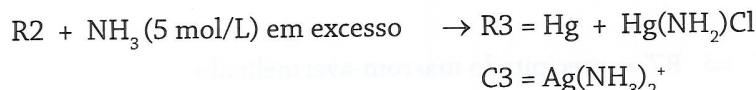
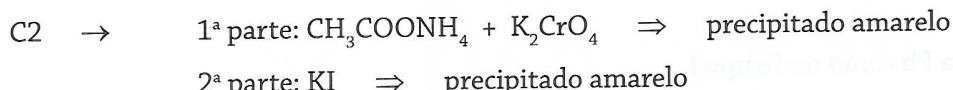
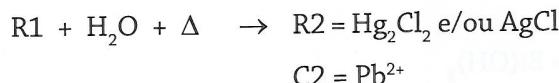
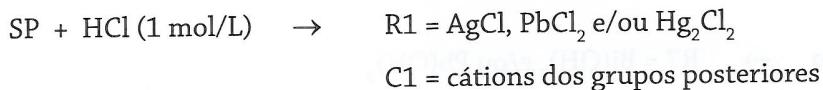
É evidente que, na presença de tais ânions, os metais do Grupo IIIA não podem ser separados daqueles dos grupos remanescentes pela adição do reagente $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$. O esquema normal da análise sistemática é, portanto, modificado, quando quaisquer destes ânions ou todos eles estão presentes, antes de iniciar a precipitação do Grupo IIIA. A presença de alguns destes ânions será indicada nos ensaios preliminares, e de outros, em ensaios durante a separação.

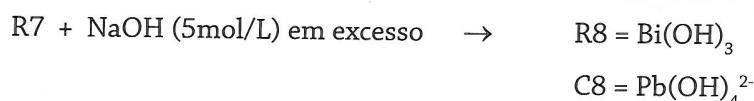
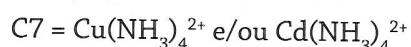
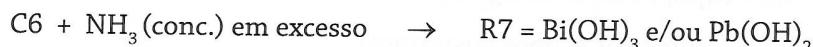
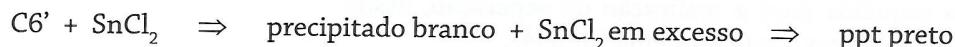
A separação em *escala semimicro* será feita na **ausência** de tais ânions.

2- ESQUEMA GERAL DE SEPARAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DOS CÁTIONS DOS GRUPOS I AO V

Para executar o esquema de separação e identificação dos cátions dos Grupos I ao V você deve usar o mesmo material (tubo de ensaio, centrífuga, conta-gotas, etc.) e as mesmas quantidades dos reagentes e da solução problema (3 gotas de cada ou a quantidade indicada no esquema) dos procedimentos de identificação dos cátions.

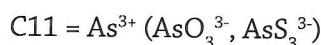
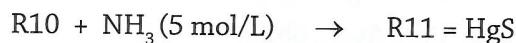
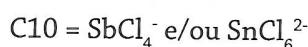
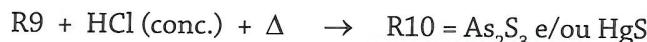
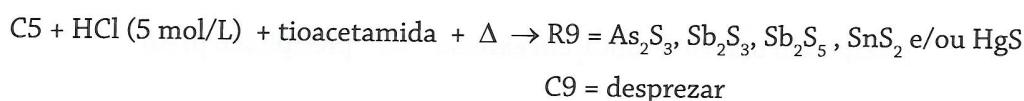
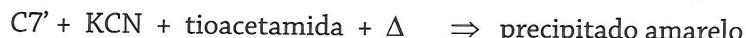
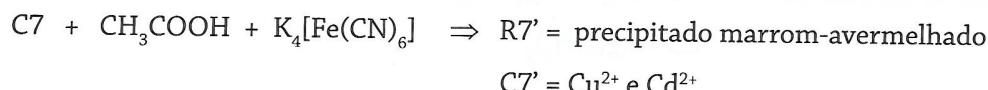
Antes de dar início ao processo de separação e identificação você deve ler atentamente o esquema para a realização da separação, assim como as observações relativas a este esquema (item 4).





C8 → teste para Pb como no Grupo I

R8 + estanito de sódio ⇒ precipitado preto



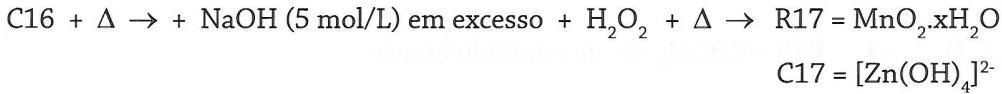
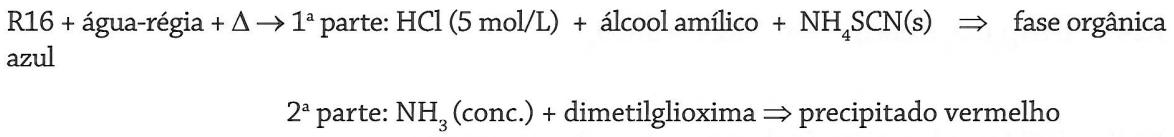
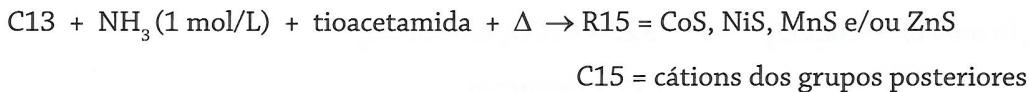
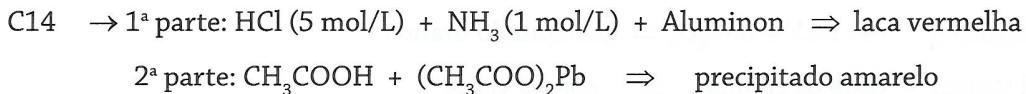
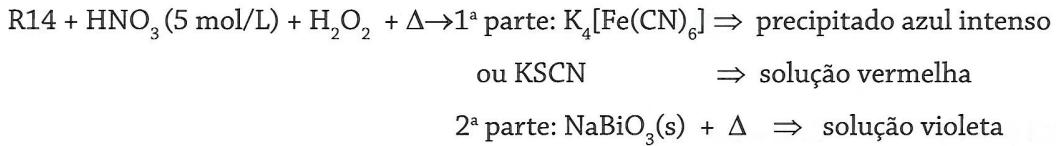
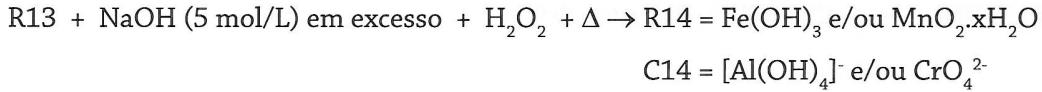
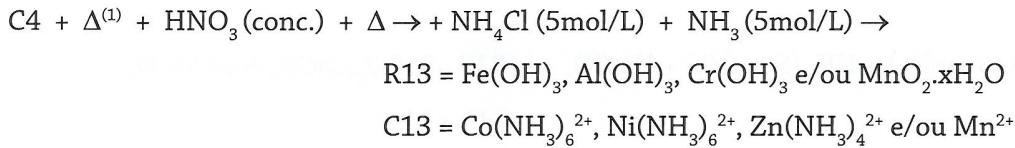
R11 → teste para Hg como em R6

C11 → 1ª parte: $\text{HNO}_3 \text{ (5 mol/L)}$ ⇒ precipitado amarelo

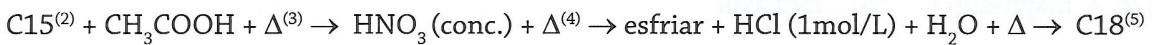
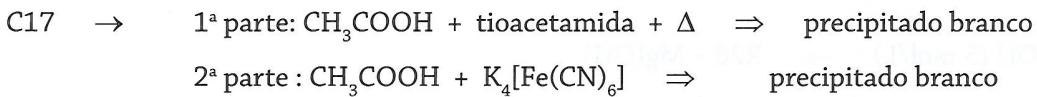
2ª parte: $\text{H}_2\text{O}_2 + \Delta \rightarrow + \text{mistura magnesiana} \Rightarrow \text{precipitado branco}$

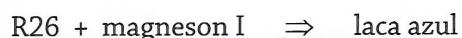
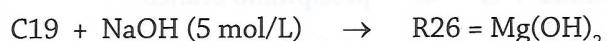
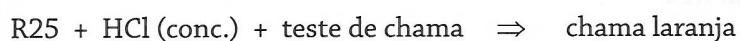
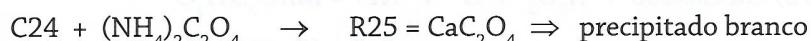
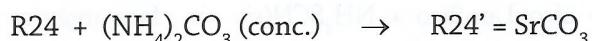
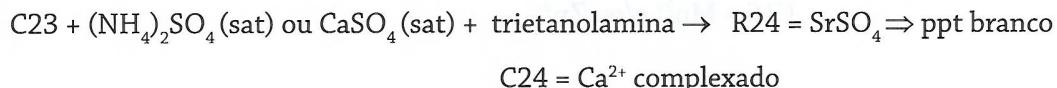
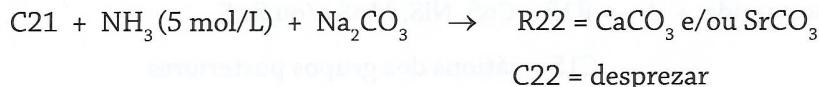
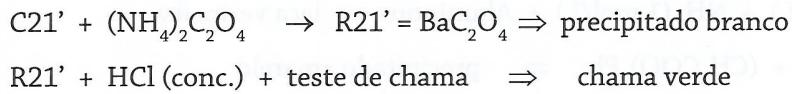
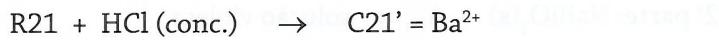
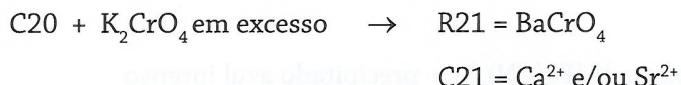
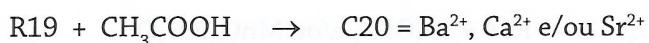
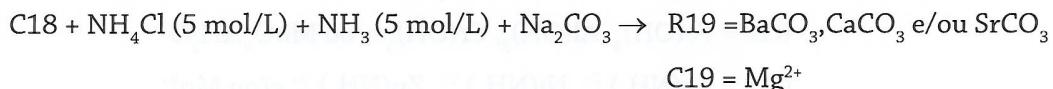
C10 → 1ª parte: $\text{NH}_3 \text{ (5 mol/L)} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{tioacetamida} + \Delta \Rightarrow \text{ppt laranja}$

2ª parte: limalha de ferro + $\text{HgCl}_2 \Rightarrow \text{precipitado branco}$



R17 → Teste para Mn como em R14





SP⁽⁶⁾ → dividir em 3 partes

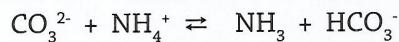
1^a parte: teste de chama ⇒ chama amarelo intenso

2^a parte: Na₃[Co(NO₂)₆] + CH₃COOH (dil.) + Δ ⇒ precipitado amarelo

3^a parte: NaOH (5 mol/L) + Δ ⇒ liberação de vapores de amônia

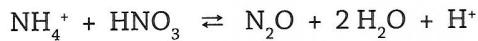
3 - OBSERVAÇÕES RELATIVAS AO ESQUEMA DE SEPARAÇÃO

- (1) - A eliminação do H₂S, nessa etapa, tem como objetivo evitar a reação de oxidação do S²⁻ a SO₄²⁻ pelo ácido nítrico, o que levaria à precipitação dos cátions do Grupo IV.
- (2) - Os cátions do Grupo IV não podem ser precipitados diretamente do filtrado obtido após a precipitação do Grupo IIIB (C15), uma vez que este centrifugado contém uma concentração muito alta de sais de amônio. Essa alta concentração é proveniente da precipitação do Grupo IIIA (C4) e é necessária para evitar que haja, nessa etapa, a precipitação do Mg(OH)₂. No entanto, a presença de uma grande quantidade de íons amônio impede a precipitação quantitativa dos carbonatos de cálcio, bário e estrôncio devido ao consumo dos íons CO₃²⁻ de acordo com o equilíbrio:



Obs.: Esta etapa deverá ser realizada em um béquer pequeno.

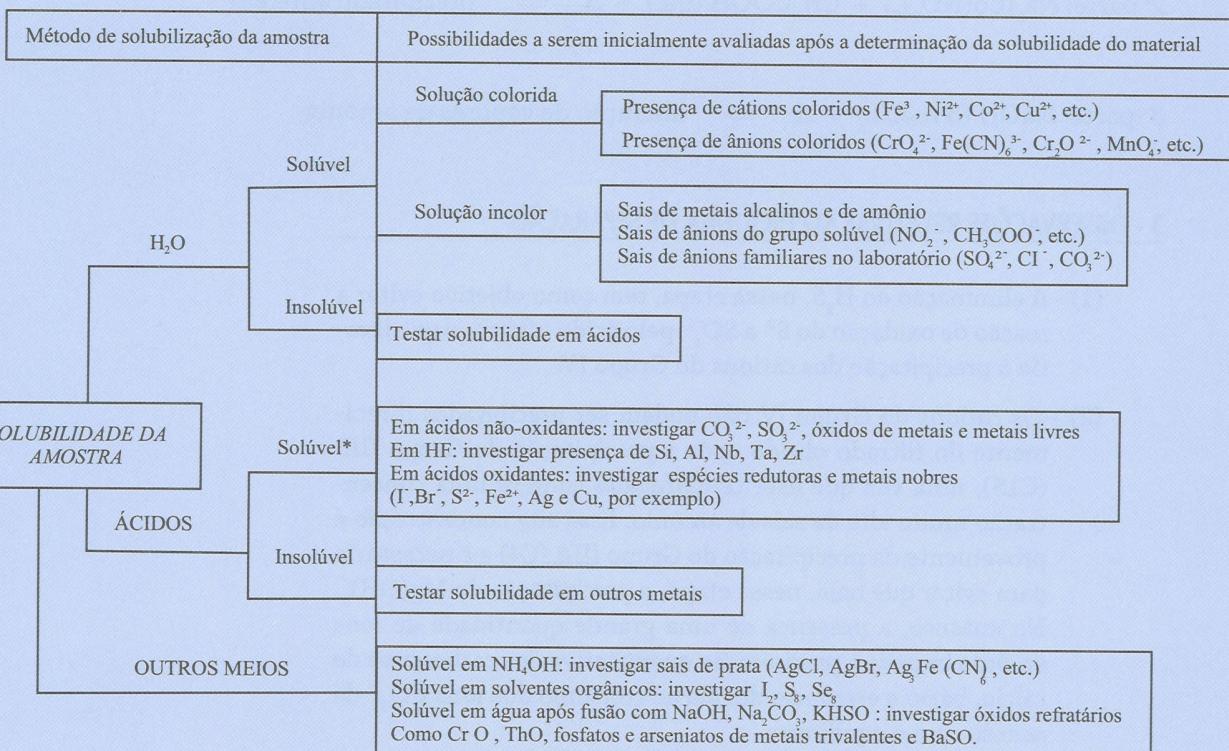
- (3) - O aquecimento deve ser mantido até a obtenção de uma massa pastosa.
- (4) - O aquecimento deve ser mantido até o desprendimento de fumos brancos de N₂O, indicando que a reação de remoção dos íons amônio se completou.



- (5) - Se o C18 apresentar algum resíduo, transferir a solução do béquer para um tubo de ensaio, centrifugar e desprezar o precipitado.
- (6) - Com exceção do Mg²⁺, os outros cátions do Grupo V não serão separados, nem analisados, nos centrifugados dos grupos anteriores, uma vez que na análise sistemática destes grupos são adicionados reagentes contendo os íons K⁺, Na⁺ e NH₄⁺. Assim, estes cátions devem ser analisados diretamente da solução problema.

Você sabia que:

A análise sistemática é utilizada para a identificação de reagentes e resíduos químicos desconhecidos. Esse foi o método utilizado para a caracterização dos resíduos do Departamento de Química da UFRJ: (Fonte: *Química Nova*, v. 28, n. 1, 2005.)



* Observar a coloração após a dissolução da amostra.

AULA 7

IDENTIFICAÇÃO DE ÂNIONS

Objetivos

- Escrever as equações que descrevem as reações químicas de cada ânion com os reagentes utilizados nos testes;
- Identificar os equilíbrios envolvidos em cada reação;
- Identificar os reagentes seletivos a cada ânion;
- Identificar as características físicas dos produtos formados nas reações.

1- INTRODUÇÃO

Os métodos utilizados para a detecção de ânions não são tão sistemáticos como os descritos para os cátions. 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. Entretanto, é possível separar os ânions em grupos principais, dependendo das solubilidades dos seus sais de prata, de cálcio ou de bário e de zinco. Assim sendo, a solubilidade será a propriedade mais utilizada para a identificação dos ânions.

Solubilidade dos compostos de alguns ânions selecionados:

1) Carbonatos (CO_3^{2-}):

São insolúveis em água.

Exceção: carbonatos dos metais alcalinos e carbonato de amônio.

2) Bicarbonatos (HCO_3^-):

São insolúveis em água.

Exceção: bicarbonatos dos metais alcalinos, bicarbonato de cálcio, de bário, de estrôncio, de magnésio e possivelmente de ferro.

3) Nitritos (NO_2^-):

São solúveis em água.

Exceção: nitrito de prata.

4) Cloretos (Cl^-):

São solúveis em água.

Exceção: cloreto de mercúrio(I), de prata, de chumbo a frio e de cobre(I) e oxicloreto de bismuto, de antimônio e de mercúrio(I).

5) Brometos (Br^-):

São solúveis em água.

Exceção: brometo de mercúrio(I), de prata, de chumbo a frio e de cobre(I).

6) Iodetos (I^-):

São solúveis em água.

Exceção: iodeto de mercúrio(I), de mercúrio(II), de prata, de chumbo e de cobre(I).

7) Fluoretos (F^-):

São solúveis em água: fluoretos dos metais alcalinos comuns e fluoreto de prata, de mercúrio(II), de alumínio e de níquel.

Ligeiramente solúveis: fluoreto de chumbo, de cobre(II), de ferro(III), de bário e de lítio.

Insolúveis: fluoretos dos demais alcalinoterrosos.

8) Nitratos (NO_3^-):

São todos solúveis em água.

9) Sulfatos (SO_4^{2-}):

A maioria dos sulfatos metálicos é solúvel.

Insolúveis: sulfato de bário, de estrôncio e de chumbo.

Ligeiramente solúveis: sulfato de cálcio e de mercúrio(II).

Solúveis em ácido nítrico ou clorídrico diluídos: sulfatos básicos de mercúrio(II), de bismuto e de crômio.

10) Fosfatos (PO_4^{3-}):

Solúveis: fosfato dos metais alcalinos com exceção do fosfato de lítio, fosfato de amônio e fosfato primário dos metais alcalinoterrosos.

Insolúveis: todos os fosfatos de outros metais e fosfatos secundários e terciários dos metais alcalinoterrosos.

Um outro esquema de classificação dos ânions também pode ser usado; embora não seja rígido, pois alguns dos ânions pertencem a mais de uma das subdivisões, e nem tenha bases teóricas, na prática é satisfatório. Estencialmente, os processos empregados, podem ser divididos em:

Classe A:

Os ânions que envolvem a identificação por produtos voláteis obtidos por tratamento com ácidos. A Classe A é subdividida em:

I- Gases desprendidos com ácido clorídrico ou ácido sulfúrico diluídos: carbonato, bicarbonato, sulfito, tiosulfato, sulfeto, nitrito, hipoclorito, cianeto e cianato.

II- Gases ou vapores ácidos desprendidos com ácido sulfúrico concentrado: todos os ânions de I e mais fluoreto, hexafluorsilicato, cloreto, brometo, iodeto, nitrato, clorato, perclorato, permanganato, bromato, borato, hexacianoferrato(II), hexacianoferrato(III), tiocianato, formiato, acetato, oxalato, tartarato e citrato.

Classe B:

Os ânions que dependem de reações em solução. A Classe B é subdividida em:

I- Reações de precipitação: sulfato, persulfato, fosfato, fosfito, hipofosfito, arseniato, arsenito, cromato, dicromato, silicato, hexafluorsilicato, salicilato, benzoato e succinato.

II- Reações de oxirredução: manganato, permanganato, cromato e dicromato.

Com o conhecimento das solubilidades dos compostos, pode-se montar uma tabela indicando os cátions que poderão estar presentes em uma amostra, em função dos ânions identificados na mesma. Portanto, em uma análise global, deve-se começar pela identificação dos ânions e, então, partir para a separação e identificação dos possíveis cátions presentes na amostra.

TABELA 8

Seleção dos cátions em função dos ânions selecionados

Cátions	Ânions				
	CO_3^{2-}	HCO_3^-	NO_2^-	NO_3^-	PO_4^{3-}
Cl^-	Br^-	I^-	F^-	SO_4^{2-}	
Na ⁺ , K ⁺ e NH ₄ ⁺	Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Ba ²⁺ , Sr ²⁺ , Mg ²⁺ e Fe ³⁺	Todos os cátions exceto : Ag ⁺	Todos os cátions	Na ⁺ , K ⁺ , NH ₄ ⁺ , Ca ²⁺ , Ba ²⁺ , Sr ²⁺ e Mg ²⁺	
Todos os cátions exceto: Hg ₂ ²⁺ , Ag ⁺ , Cu ⁺ , Bi ³⁺ , Pb ²⁺ e Sb ³⁺	Hg ₂ ²⁺ , Ag ⁺ , Cu ⁺ e Pb ²⁺	Hg ₂ ²⁺ , Ag ⁺ , Cu ⁺ , Pb ²⁺ e Hg ²⁺	Todos os cátions exceto: Fe ³⁺ e Ba ²⁺ são ligeiramente solúveis e devem ser testados	Na ⁺ , K ⁺ , Ag ⁺ , Hg ²⁺ , Al ³⁺ e Ni ³⁺ Pb ²⁺ , Cu ²⁺ , Ba ²⁺ , Hg ²⁺ , Cr ³⁺ e Bi ³⁺ são ligeiramente solúveis e devem ser testados	Todos os cátions exceto: Ba ²⁺ , Sr ²⁺ e Pb ²⁺

2- PROCEDIMENTO PARA OS TESTES DE IDENTIFICAÇÃO DOS ÂNIONS

Para a realização desta tarefa você vai precisar de tubos de ensaios, conta-gotas, centrífuga, chapa de aquecimento e os reagentes listados na tabela 9.

Após a realização de cada teste, anote suas observações nessa Tabela.

2.1 - Carbonato (CO_3^{2-})

• Reagente 1

1. Colocar 3 gotas de solução de Na_2CO_3 1 mol/L em um tubo de ensaio;

2. Adicionar 3 gotas de solução de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,5 mol/L ou de solução de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 0,5 mol/L;
3. Observar e anotar na tabela o fenômeno ocorrido.

• Reagente 2

1. Colocar 3 gotas de solução de Na_2CO_3 1 mol/L em um tubo de ensaio;
2. Adicionar 3 gotas de solução de AgNO_3 0,1 mol/L;
3. Observar e anotar na tabela o fenômeno ocorrido.

• Reagente 3

1. Colocar 3 gotas de solução de Na_2CO_3 1 mol/L em um tubo de ensaio;
2. Adicionar 3 gotas de solução de HgCl_2 0,25 mol/L;
3. Observar e anotar na tabela o fenômeno ocorrido.

• Reagente 4 – Não realizar este teste

• Reagente 5 – Não realizar este teste

• Reagente 6 – Não realizar este teste

• Reagente 7 – Não realizar este teste

• Reagente 8 – Não realizar este teste

2.2 -Nitrato (NO_3^-)

• Reagente 1

1. Colocar 3 gotas de solução de KNO_3 0,1 mol/L em um tubo de ensaio;
2. Adicionar 3 gotas de solução de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,5 mol/L ou de solução de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 0,5 mol/L;
3. Observar e anotar na tabela o fenômeno ocorrido.

• Reagente 2

1. Colocar 3 gotas de solução de KNO_3 0,1 mol/L em um tubo de ensaio;
2. Adicionar 3 gotas de solução de AgNO_3 0,1 mol/L;
3. Observar e anotar na tabela o fenômeno ocorrido.

• Reagente 3 – Não realizar este teste

• Reagente 4

1. Colocar 3 gotas de solução de KNO_3 0,1 mol/L em um tubo de ensaio;
2. Adicionar 3 gotas de H_2SO_4 concentrado;
3. Introduzir um fio de cobre limpo no tubo de ensaio e aquecer em banho-maria;
4. Observar e anotar na tabela o fenômeno ocorrido.

• Reagente 5 – Não realizar este teste

• Reagente 6 – Não realizar este teste

• Reagente 7 – Não realizar este teste

• Reagente 8 – Não realizar este teste

2.3 -Fosfato (PO_4^{3-})

• Reagente 1

1. Colocar 3 gotas de solução de Na_2HPO_4 0,05 mol/L em um tubo de ensaio;
2. Adicionar 3 gotas de solução de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,5 mol/L ou de solução de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 0,5 mol/L;
3. Observar e anotar na tabela o fenômeno ocorrido.

• Reagente 2

1. Colocar 3 gotas de solução de Na_2HPO_4 0,05 mol/L em um tubo de ensaio;
2. Adicionar 3 gotas de solução de AgNO_3 0,1 mol/L;
3. Observar e anotar na tabela o fenômeno ocorrido.

• Reagente 3 – Não realizar este teste

• Reagente 4 – Não realizar este teste

• Reagente 5

1. Colocar 3 gotas de solução de Na_2HPO_4 0,05 mol/L em um tubo de ensaio;

2. Adicionar 2 mL de solução de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 0,25 mol/L e 3 gotas de HNO_3 5 mol/L;
3. Observar e anotar na tabela o fenômeno ocorrido.

• Reagente 6 – Não realizar este teste

• Reagente 7 – Não realizar este teste

• Reagente 8 – Não realizar este teste

2.4 -Cloreto (Cl^-)

• Reagente 1

1. Colocar 3 gotas de solução de KCl 0,1 mol/L em um tubo de ensaio;
2. Adicionar 3 gotas de solução de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,5 mol/L ou de solução de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 0,5 mol/L;
3. Observar e anotar na tabela o fenômeno ocorrido.

• Reagente 2

1. Colocar 3 gotas de solução de KCl 0,1 mol/L em um tubo de ensaio;
2. Adicionar 3 gotas de solução de AgNO_3 0,1 mol/L;
3. Observar e anotar na tabela o fenômeno ocorrido.

• Reagente 3 – Não realizar este teste

• Reagente 4 – Não realizar este teste

• Reagente 5 – Não realizar este teste

• Reagente 6

1. Colocar 3 gotas de solução de KCl 0,1 mol/L em um tubo de ensaio;
2. Adicionar 3 gotas de H_2SO_4 concentrado e aquecer em banho-maria;
3. Colocar papel de tornassol azul em contato com o vapor liberado na reação do tubo;
4. Observar e anotar na tabela o fenômeno ocorrido.

TABELA 9

Testes para a identificação de alguns ânions

Reagente	Ânion					
	CO_3^{2-}	NO_3^-	PO_4^{3-}	Cl^-	Br^-	SO_4^{2-}
1) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (0,5 mol/L) ou $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (0,5 mol/L)						
2) AgNO_3 (0,1 mol/L)						
3) HgCl_2 (0,25 mol/L)	Não realizar este teste					
4) Cu metálico + H_2SO_4 concentrado	Não realizar este teste		Não realizar este teste			
5) $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (0,25 mol/L) + HNO_3 (5 mol/L)	Não realizar este teste	Não realizar este teste		Não realizar este teste	Não realizar este teste	Não realizar este teste
6) H_2SO_4 (conc.) + Δ	Não realizar este teste	Não realizar este teste	Não realizar este teste			Não realizar este teste
7) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (0,25 mol/L)	Não realizar este teste	Não realizar este teste	Não realizar este teste			
8) Rodizonato de sódio (0,5% m/v) + BaNO_3 (0,5 mol/L)	Não realizar este teste					

3- PROCEDIMENTO PARA A IDENTIFICAÇÃO DOS ÂNIONS EM UMA ANÁLISE SISTEMÁTICA

Na análise sistemática é desejável conhecer inicialmente os ânions presentes na solução a ser analisada, pois a partir desta informação e dos dados da Tabela 8 pode-se prever quais os cátions que não

podem estar presentes na referida solução. Com isso pode-se diminuir o número de etapas numa análise sistemática.

O primeiro teste a ser realizado com a solução a ser analisada é o teste com a solução de AgNO_3 0,1 mol/L. A partir do resultado obtido pode-se separar os possíveis ânions em dois grupos:

Grupo I - CO_3^{2-} , HCO_3^- , PO_4^{3-} , NO_2^- , Cl^- , Br^- ou I^- que formam precipitados com o íon prata;

Grupo II - F^- , NO_3^- ou SO_4^{2-} que não formam precipitados com o íon prata.

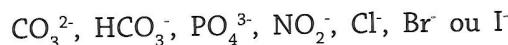
Posteriormente serão realizados testes para identificação de cada um dos ânions presentes em cada grupo.

Para a realização desta tarefa você vai precisar de tubos de ensaio, conta-gotas, centrífuga, chapa de aquecimento e os reagentes listados abaixo.

Teste com solução de AgNO_3

1. Colocar 3 gotas da solução a ser analisada em um tubo de ensaio;
2. Adicionar 3 gotas de solução de AgNO_3 0,1 mol/L;
3. Observar o fenômeno ocorrido;
4. Se houver precipitação com Ag^+ seguir o procedimento para o Grupo I e Grupo II;
5. Se não houver precipitação com Ag^+ seguir somente o procedimento para o Grupo II.

Grupo I - Se houver precipitação com adição de Ag^+ pode ser:

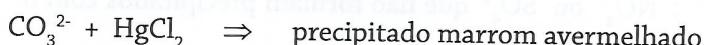


Teste com solução de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ e/ou $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

1. Colocar 3 gotas da solução a ser analisada em um tubo de ensaio;
2. Adicionar 3 gotas de solução de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 0,5 mol/L e/ou $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,5 mol/L;
3. Observar o fenômeno ocorrido;
4. Se houver precipitação com Ba^{2+} e/ou Ca^{2+} pode-se ter somente CO_3^{2-} , HCO_3^- ou PO_4^{3-} . Seguir o procedimento A;
5. Se não houver precipitação com Ba^{2+} e/ou Ca^{2+} pode-se ter NO_2^- , Cl^- , Br^- ou I^- . Seguir o procedimento B.

Procedimento A**Teste para CO_3^{2-}**

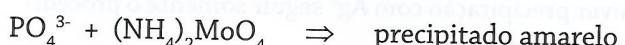
1. Colocar 3 gotas da solução a ser analisada em um tubo de ensaio;
2. Adicionar 3 gotas de solução de HgCl_2 , 0,25 mol/L;
3. Observar o fenômeno ocorrido.

**Teste para HCO_3^-**

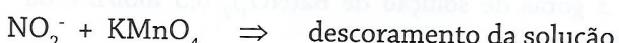
1. Colocar 3 gotas da solução a ser analisada em um tubo de ensaio;
2. Aquecer em banho-maria;
3. Observar o fenômeno ocorrido.

**Teste para PO_4^{3-}**

1. Colocar 3 gotas da solução a ser analisada em um tubo de ensaio;
2. Adicionar 2 mL de solução de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, 0,25 mol/L;
3. Observar o fenômeno ocorrido.

**Procedimento B****Teste para NO_2^-**

1. Colocar 3 gotas da solução a ser analisada em um tubo de ensaio;
2. Adicionar 3 gotas de solução de KMnO_4 , 0,02 mol/L;
3. Observar o fenômeno ocorrido.

**Teste para Cl^-**

1. Colocar 3 gotas da solução a ser analisada em um tubo de ensaio;
2. Adicionar 3 gotas de solução de AgNO_3 , 0,1 mol/L;
3. Adicionar 3 gotas de solução de Na_3AsO_3 , 0,1 mol/L;
4. Observar o fenômeno ocorrido.



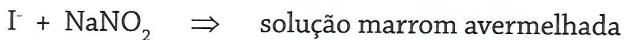
Teste para Br^-

1. Colocar 3 gotas da solução a ser analisada em um tubo de ensaio;
2. Adicionar 3 gotas de HNO_3 concentrado e aquecer em banho-maria;
3. Observar o fenômeno ocorrido.

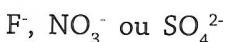


Teste para I^-

1. Colocar 3 gotas da solução a ser analisada em um tubo de ensaio;
2. Adicionar 3 gotas de solução de NaNO_2 5% m/v;
3. Observar o fenômeno ocorrido.



Grupo II - Se não houver precipitação com adição de Ag^+ pode ser:



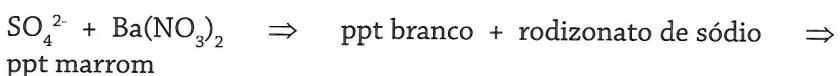
Teste para F^-

1. Colocar 3 gotas da solução a ser analisada em um tubo de ensaio;
2. Adicionar 3 gotas de solução de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,5 mol/L;
3. Observar o fenômeno ocorrido.



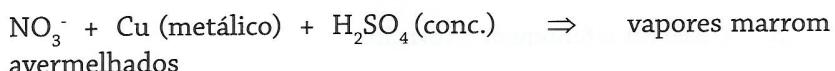
Teste para SO_4^{2-}

1. Colocar 3 gotas da solução a ser analisada em um tubo de ensaio;
2. Adicionar 3 gotas de solução de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 0,5 mol/L;
3. Adicionar 3 gotas de solução de rodizonato de sódio 0,5% m/v;
4. Observar o fenômeno ocorrido.



Teste para NO_3^-

1. Colocar 3 gotas da solução a ser analisada em um tubo de ensaio;
2. Adicionar 3 gotas de H_2SO_4 concentrado;
3. Introduzir no tubo de ensaio um fio de cobre limpo e aquecer em banho-maria;
4. Observar o fenômeno ocorrido.



REFERÊNCIAS

AFONSO, J.C.; SILVEIRA, J.A.; OLIVEIRA, A.S. *Química Nova*. v. 28, n. 1, 2005.

ALEXÉIEV, V. N. *Semimicroanálisis Químico Cualitativo*. Moscou: Editorial Mir, 1975.

ALVIM, T.R.; ANDRADE, J.C. *Química Nova*. v. 29, n. 1, 2006.

ATKINS, P.; JONES, L. *Chemistry: Molecules, Matter, and Change*. 3. ed. New York: W. H. Freeman and Company, 1992.

BACCAN, N.; ALEIXO, L. M.; STEIN, E.; GODINHO, O. E. S. *Introdução à Semimicroanálise Qualitativa*. 3. ed. São Paulo: Editora da Unicamp, 1990.

FERNANDES, J. *Química Analítica Qualitativa - cursos técnicos profissionalizantes do 2º grau, curso de química industrial e curso superior de química*. São Paulo: Hemus, 1982.

KING, E. J. *Análise Qualitativa - Reações, Separações e Experiências*. Rio de Janeiro: Editora Interamericana, 1981.

LURIE, J. J. *Handbook of Analytical Chemistry*. Moscou: Mir Publishers, 1975.

PEREIRA, Ilton José Lima. Notas de aula. Belo Horizonte: Departamento de Química/ UFMG, 1984.

MARTÍ, F. B.; CONDE, F. L.; JIMENO, S. A. *Química Analítica Cualitativa*. Ciudad de la Habana: Editorial Pueblo y Educación, 1983.

SCHUMANN, W. *Rochas e Minerais*. São Paulo: Livro Técnico S/A - Indústria e Comércio, 1985.

VAISTMAN, D. S.; BITTENCOURT, O. A. *Ensaios Químicos Qualitativos*. Rio de Janeiro: Interciência, 1995.

VOGEL, A. I. *Química Analítica Qualitativa*. 5. ed. São Paulo: Editora Mestre Jou, 1981.

WHITTEN, K. W.; DAVIS, R. E.; PECK, M. L. *General Chemistry With Qualitative Analysis*. 5. ed. Flórida: Saunders College Publishing, 1996.

WISMER, R. E. *Qualitative Analysis with Ionic Equilibrium*. New York: Macmillan Publishing Company, 1991.

