

# Introdução à Análise Mineral Qualitativa

Ary Ferraz de Mello



LIVRARIA PIONEIRA EDITORA  
São Paulo

*Capa de*  
JAIRO PORFIRIO

*Composição, ilustrações e artes:*  
AM PRODUÇÕES GRÁFICAS LTDA.

Nenhuma parte deste livro poderá ser reproduzida sejam quais forem os meios empregados (mimeografia, xerox, datilografia, gravação em disco ou em fita), sem a permissão por escrito da Editora. Aos infratores se aplicam as sanções previstas nos artigos 122 e 130 da Lei nº 5.988 de 14 de dezembro de 1973.

1977

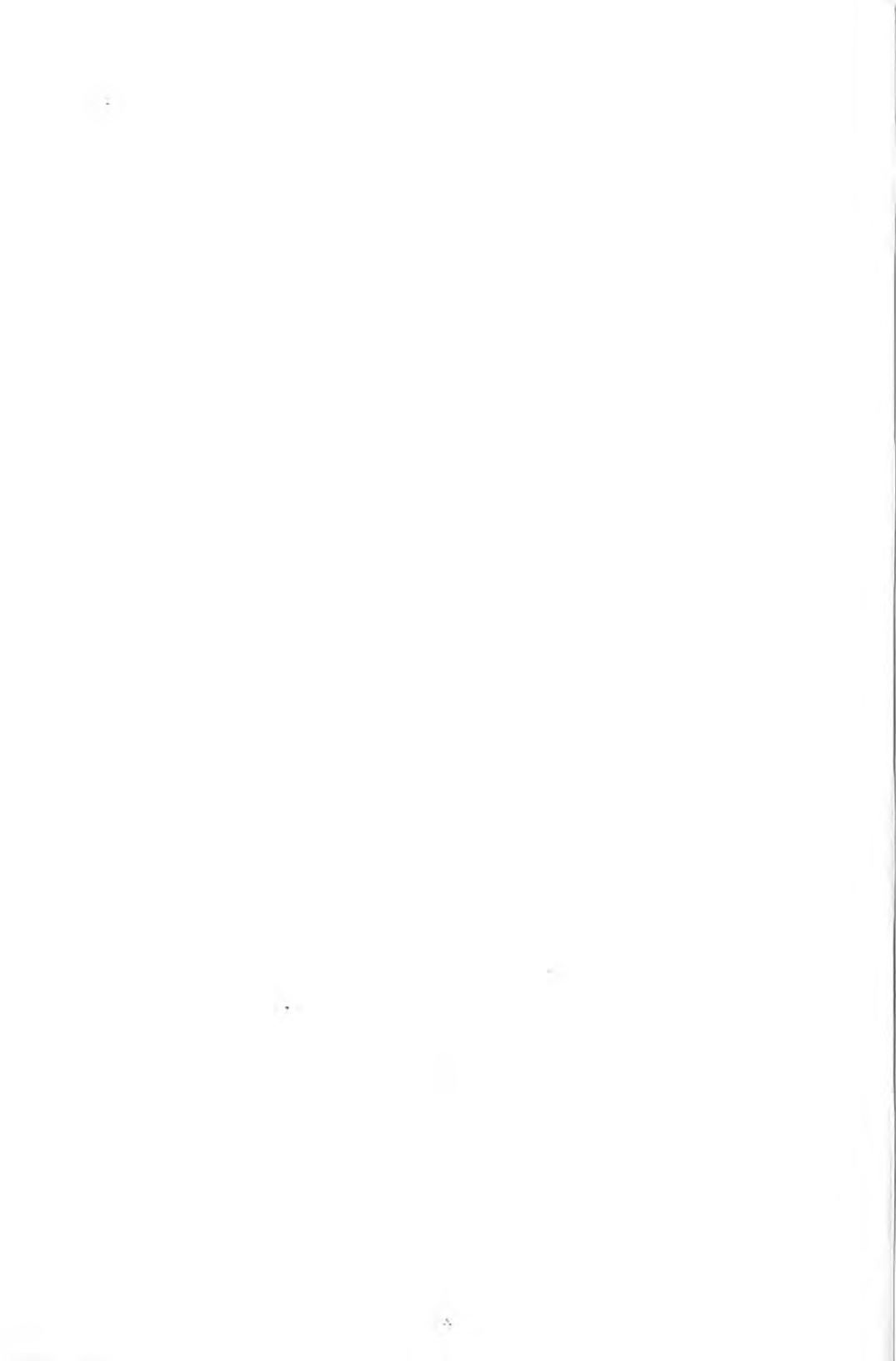
---

*Todos os direitos reservados por*  
ENIO MATHEUS GUAZZELLI & CIA. LTDA.  
02515 - Praça Dirceu de Lima, 313  
Telefone: 266-0926 - São Paulo

---

Impresso no Brasil  
*Printed in Brazil*

*Ao saudosó e eminente Prof.  
HEINRICH RHEINBOLDT,  
de quem tenho a felicidade de ter sido aluno,  
a minha homenagem.*



# Índice

Nota do Autor .....	XI
<b>CAPÍTULO 1: Revisão dos Fundamentos Básicos</b>	
Necessários ao Estudo da Química Analítica .....	1
1.1 – Conceito, Posição e Divisão da Química Analítica .....	1
1.2 – Formação dos Compostos em Função da Estrutura do Átomo ..	3
1.3 – Polaridade das Moléculas .....	18
1.4 – Potencial Normal de Eléctrodo, e Série Eletromotriz .....	19
1.5 – Comportamento da Água como Solvente Eletrolítico .....	25
1.6 – Momentos Dipolares de Algumas Substâncias .....	26
1.7 – Dissociação Iônica e Ionização .....	29
1.8 – Noções sobre a Teoria Protolítica de Brønsted e Lowry .....	30
1.9 – Grau de Dissociação ou de Ionização .....	32
1.10 – Conceito de Óxido-Redução e Balanceamento de Equações de Óxido-Redução .....	34
1.11 – Balanceamento de Equações pelo Método do Íon Elétron .....	41
1.12 – Lei de Nernst ou da Distribuição .....	44
<b>CAPÍTULO 2: Análise Qualitativa .....</b>	<b>51</b>
2.1 – Introdução .....	51
2.2 – Reações por Via Seca .....	52
2.3 – Reações por Via Úmida .....	68
2.4 – Provas Diretas, Cátion Amônio e Ânions Pesquisáveis por Provas Diretas .....	70
2.5 – Extrato com Soda .....	82
2.6 – Ânions Pesquisáveis no Extrato com Soda .....	84
2.7 – Separação e Identificação de Ânions que não Podem ser Isolada- mente Pesquisados no Extrato com Soda .....	95
2.8 – Considerações sucintas sobre os ânions menos frequentes .....	96
2.9 – Verificação de Agentes Redutores e Oxidantes .....	99
<b>CAPÍTULO 3: Equilíbrio Químico .....</b>	<b>101</b>
3.1 – Introdução .....	101
3.2 – Experiência clássica de Bodestein .....	101
3.3 – Princípio de Le Chatelier .....	104
3.4 – Fatores que Podem Influir na Velocidade das Reações .....	105

3.5	– Lei dos Equilíbrios Homogêneos . . . . .	107
3.6	– Exercícios Propostos sobre Equilíbrios Químicos . . . . .	111
3.7	– Aplicações Decorrentes do Estudo dos Equilíbrios Químicos . . . . .	115
3.7.1	– Enfraquecimento de um Ácido Forte pelo Acetato de Sódio . . . . .	115
3.7.2	– Precipitação de uma Substância pelo Efeito de Íon Comum . . . . .	115
3.7.3	– Dedução da Expressão que Relaciona Grau de Dissociação (ou de Ionização) com Constante de Equilíbrio e Concentração do Sistema . . . . .	116
3.7.4	– Aplicação da Lei dos Equilíbrios homogêneos a Ácidos com dois ou mais hidrogênios ionizáveis . . . . .	118
3.7.5	– Notação pH, Noção de Tampão, Explicação do Mecanismo de um Sistema Tampão e Significado de pka e pkb . . . . .	119
3.7.6	– Transformação de uma Substância Normalmente Insolúvel nos Reagentes comuns, num sal facilmente solúvel . . . . .	124
3.7.7	– Ação do Cloreto de Amônio sobre o Hidróxido de Magnésio . . . . .	125
3.7.8	– Ação de um Ácido Forte sobre a Concentração dos Íons Sulfeto numa Solução . . . . .	126
<b>CAPÍTULO 4: Produto de Solubilidade . . . . .</b>		<b>129</b>
4.1	– Introdução do Conceito de Produto de Solubilidade . . . . .	129
4.2	– Andamento Geral para a Determinação do Produto de Solubilidade . . . . .	130
4.3	– Fórmulas para a Determinação do Kps dos Diversos Tipos de Eletrólitos . . . . .	131
4.4	– Relação entre Moles por Litro e Kps de Alguns Eletrólitos . . . . .	132
4.5	– Coeficiente de Atividade dos Íons e Força Iônica . . . . .	133
4.6	– Exercícios Diversos sobre Kps . . . . .	137
4.7	– Exercícios sobre Equilíbrios Simultâneos . . . . .	141
4.8	– Limitações do Produto de Solubilidade . . . . .	143
4.9	– Considerações sobre o Inconveniente do Emprego de Grande Excesso de Reagente . . . . .	143
4.10	– Precipitação Fracionada . . . . .	144
<b>CAPÍTULO 5: Noções de Complexos . . . . .</b>		<b>149</b>
5.1	– Diferenças entre os Compostos de Primeira Ordem e os de Ordem Superior . . . . .	149
5.2	– Estrutura dos Complexos e Número de Coordenação . . . . .	153
5.3	– Carga dos Íons Complexos . . . . .	156
5.4	– Diferentes Números de Coordenação . . . . .	158
5.5	– Posição dos Ligantes em Relação ao Átomo Central . . . . .	159
5.6	– Complexos Polinucleares . . . . .	161
5.7	– Isomeria nos Complexos . . . . .	161
5.8	– Isomeria Óptica nos Complexos . . . . .	162

5.9	– Comportamento dos Íons Complexos em Relação à Dissociação, Constante de Instabilidade ou de Dissociação de um Complexo. . .	163
5.10	– Cálculo da Concentração dos Íons Simples Provenientes da Dissociação de um Complexo sendo dadas sua Concentração Molar e sua Constante de Instabilidade. . . . .	166
5.11	– Transformação de um Complexo em Outro, ou em Substância mais Simples . . . . .	168
5.12	– Considerações sobre a Importância dos Complexos na Análise Qualitativa . . . . .	170
5.13	– Identificação de Alguns Íons sob Forma de Complexos Orgânicos	173
5.14	– Nomenclatura dos Complexos . . . . .	175
<b>CAPÍTULO 6: Importância do Estado Coloidal na Análise Qualitativa . . . . .</b>		<b>179</b>
6.1	– Considerações Gerais . . . . .	179
6.2	– Colóides Líófilos e Líófbos . . . . .	181
6.3	– Coagulação das Partículas de um Sistema Coloidal . . . . .	181
<b>CAPÍTULO 7: Separação e Identificação dos Cátions . . . . .</b>		<b>183</b>
7.1	– Considerações Gerais . . . . .	183
7.2	– Classificação Analítica dos Cátions . . . . .	183
7.3	– Classificação Geral dos Cátions . . . . .	184
7.4	– Pesquisa dos Cátions do 5º Grupo . . . . .	184
7.5	– Cátions do 4º Grupo, Considerações Gerais . . . . .	190
7.6	– Estudo Comparativo do Comportamento dos Principais Sais dos Cátions do 4º Grupo . . . . .	190
7.7	– Separação Sistemática dos Cátions do 4º Grupo . . . . .	192
7.8	– Esquema da Separação dos Cátions do 4º Grupo . . . . .	194
7.9	– Estudo dos Principais Compostos dos Cátions do 3º Grupo . . . .	195
7.10	– Separação Sistemática dos Cátions do 3º Grupo ou do Grupo do (NH <sub>4</sub> )S . . . . .	198
7.11	– Esquema da Separação dos Cátions do 3º Grupo . . . . .	202
7.12	– Verificação da Presença do Íon Fosfato no Filtrado do 3º Grupo, e sua Eliminação . . . . .	202
7.13	– Estudo dos Cátions do 2º Grupo, cujos Sulfetos são Solúveis no Polissulfeto de Amônio (Subgrupo A) . . . . .	204
7.14	– Estudo dos Cátions do 2º Grupo, cujos Sulfetos são Insolúveis no Polissulfeto de Amônio (Subgrupo B) . . . . .	212
7.15	– Separação Sistemática dos Cátions do 2º Grupo ou do Grupo do H <sub>2</sub> S . . . . .	219
7.16	– Esquema da Separação dos Cátions do 2º Grupo . . . . .	224
7.17	– Estudo dos Principais Compostos dos Cátions Pertencentes ao 1º Grupo . . . . .	225

7.18	–	Separação Sistemática dos Cátions do 1º Grupo ou Grupo do HCl	228
7.19	–	Esquema da Separação dos Cátions do 1º Grupo . . . . .	230
<b>CAPÍTULO 8: Resíduos Insolúveis e Cátions Raros . . . . .</b>			<b>231</b>
8.1	–	Considerações Gerais sobre Resíduos Insolúveis, e Tipos de Resíduos . . . . .	231
8.2	–	Verificação da Presença de Resíduos . . . . .	231
8.3	–	Procedimento para o Tratamento de Resíduos e de Sistemas que possam conter Certas Substâncias Orgânicas . . . . .	232
8.4	–	Cátions Raros, Separação e Identificação, Separação e Identificação de Alguns Cátions que eventualmente podem estar presentes no Material em Estudo . . . . .	237
<b>BIBLIOGRAFIA . . . . .</b>			<b>243</b>



## *Nota do Autor*

Ao prezado leitor cumpre-nos esclarecer que este trabalho foi desenvolvido nos moldes da Analítica Clássica, muito embora reconheçamos as vantagens práticas do emprego de novos reagentes complexos que, dia-a-dia, substituem as reações clássicas da Química Analítica, principalmente no que tange à pesquisa e separação de cátions, possibilitando, inclusive, reações mais quantitativas.

Contudo, não obstante tais vantagens que recomendamos sejam inteiramente aproveitadas, acreditamos que a Analítica Clássica, ainda ensinada nos Cursos Universitários, continua sendo um valioso instrumento no desenvolvimento do raciocínio do aluno, não apenas para a aprendizagem desta disciplina mas, sobretudo, por ajudar a criar em seu espírito um constante interesse pela razão de ser dos muitos fenômenos continuamente observados.

Como este trabalho não se destina tão-somente a alunos que se iniciam no estudo desta disciplina num Curso Universitário, mas também a alunos de Cursos Técnicos de Química, resolvemos, à guisa de recapitulação, abordar os seguintes assuntos: formação dos compostos; momento dipolar; dissociação e ionização; conceitos de ácidos e de bases segundo Brønsted e Lewis; óxido-redução e balanceamento de equações; lei da distribuição e ainda outros assuntos que julgamos necessários à conclusão do objetivo que, esperamos, seja alcançado.

Com o propósito de traçarmos uma orientação que também julgamos racional para o ensino desta disciplina, mantivemos a preocupação constante de desenvolver a matéria referente à parte prática, após terem sido dados os ensinamentos teóricos necessários à sua compreensão.

Entretanto, dada a natureza desta matéria, acreditamos que nem sempre este ideal entrosamento tenha sido alcançado.

O leitor terá a oportunidade de observar que, entre as pesquisas realizadas no extrato com soda (bem como as que denominamos provas diretas); e o assunto referente aos cátions, foram intercalados alguns capítulos, sem o conhecimento dos quais não poderíamos iniciar o estudo dos cátions, já a partir do quarto grupo analítico.

Os capítulos a que nos referimos dizem respeito aos conhecimentos básicos sobre: equilíbrios químicos; produto de solubilidade; complexos metálicos e ainda algumas noções sobre a importância do estado coloidal na química analítica.

Pelas razões já explicadas, achamos por bem dar ênfase especial aos três primeiros capítulos dos quatro ora citados e esperamos que o desenvolvimento dos mesmos tenha sido suficiente para os esclarecimentos necessários dos muitos fenômenos que, a todo instante, ocorrem no andamento da parte prática.

A seqüência e a maneira como foram expostos os diferentes assuntos que compõem este trabalho, bem como a sugestão proposta no Cap. 2 item 2.4. relativa à pesquisa do ânion fluoreto na presença de um silicato qualquer, resultaram não só da vivência do autor no ensino dessa disciplina, como também de suas experiências pessoais no permanente contacto com a mesma.

Concluindo esta nota, quero externar os meus sinceros agradecimentos ao Exmo. e Revmo. Reitor do Colégio de São Bento, Dom Beda Nebel O.S.B., por todo o estímulo e apoio que recebi durante a elaboração deste trabalho.

## *Revisão dos Fundamentos Básicos Necessários ao Estudo da Química Analítica*

### 1.1 — Conceito, Posição e Divisão da Química Analítica

É óbvio que, ao iniciar o estudo da Química Analítica Qualitativa, o aluno já conhece não só a posição da Química entre as ciências Naturais como também a sua divisão.

Todavia, convém lembrar que, entre as várias divisões propostas para um estudo ordenado e portanto racional da Química, há, sem dúvida, algumas divergências.

Com a finalidade de definir Química Analítica, vejamos primeiramente qual a sua posição entre as diferentes partes da Química e, para isso adotemos a seguinte divisão:



A Química Analítica é uma parte especial da Química Pura que tem por finalidade elaborar e pôr em prática métodos com os quais podemos determinar a composição química das substâncias ou de uma mistura de substâncias.

Etimologicamente, a palavra *análise* procede do grego *analysis* e significa decompor ou desatar, ao contrário de *síntese* que também deriva do grego *synthesis* e significa recomposição.

A análise é qualitativa quando o seu objeto consiste em identificar os componentes de uma substância ou de uma mistura de substâncias ou ainda de soluções. Ela poderá também identificar a forma sob a qual os elementos componentes ou grupos de elementos componentes estão combinados entre si. Por ex.: o resultado da análise qualitativa da mistura formada pelas substâncias:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{NH}_4\text{Br}$ ;  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ;  $\text{K}_2\text{S}$ ; e  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ; será dado em função dos íons simples:  $\text{K}^+$ ;  $\text{S}^{2-}$ ;  $\text{Na}^+$ ; e  $\text{Br}^-$ ; e dos íons complexos  $\text{NH}_4^+$ ;  $\text{SO}_4^{2-}$ ;  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ .

A análise é quantitativa quando se põe em prática métodos que permitem determinar as proporções relativas dos componentes de uma substância ou das substâncias em estudo (podendo inclusive ocorrer a possibilidade de a substância ser simples). É evidente, portanto, que o trabalho qualitativo rigoroso deve preceder ao quantitativo, pois uma indicação aproximada das proporções relativas dos componentes auxilia a escolha do método ou dos métodos a serem empregados no trabalho quantitativo.

Se a análise qualitativa revelar que a substância em estudo é simples, apresentando apenas traços de impurezas, então o trabalho final consistirá em se determinar qual o grau de pureza do material em estudo.

Neste caso é necessário recorrer-se a uma série de testes físicos e químicos já estudados nos "Critérios de Pureza" de modo a apurar qual seja a percentagem de pureza da substância já conhecida.

Convém lembrar que entre os critérios de pureza estudados na "Química Geral" temos: ponto de fusão; densidade absoluta; coeficiente de solubilidade; velocidade de cristalização; calor específico, etc.

Após a introdução do conceito desta matéria e sua divisão, é regra geral encontrarmos nos compêndios de Química Analítica uma série de assuntos teóricos, antecedendo o início da parte prática propriamente dita.

Entre os assuntos que deverão ser abordados apenas com o desenvolvimento necessário à compreensão dos principais fenômenos que ocorrem no campo da análise qualitativa, teremos:

- a) Equilíbrio Químico;
- b) Produto de Solubilidade;
- c) Noções sobre Complexos Metálicos;
- d) Importância do Estado Coloidal na Química Analítica.

Como a finalidade deste trabalho é também a de auxiliar o aluno de Curso Médio na aprendizagem desta disciplina, e sendo ela somente ensinada na segunda série do curso, resolvemos limitar o quanto possível o número dos referidos assuntos, de modo a iniciarmos logo a matéria correspondente à parte prática.

Por esta razão deixaremos para mais adiante os pontos já citados quando, então, os alunos já tendo adquirido certa prática poderão entendê-los mais facilmente.

Para isso, é claro que a matéria, a ser dada como parte inicial, seja estudada de tal maneira que o seu entendimento não fique prejudicado pela falta dos pontos já citados.

Enfim, a teoria correspondente a algumas entre as várias passagens, constantes da parte inicial, será adquirida aos poucos à medida que certos pontos teóricos forem surgindo numa seqüência natural.

Vejamos a título de recapitulação, como assuntos indispensáveis ao início da parte prática, os seguintes:

## 1.2 — Formação dos Compostos em Função da Estrutura do Átomo

Antes de iniciar o resumo sobre este assunto, devemos recordar o conceito antigo de valência, bem como a razão pela qual ele foi abandonado.

Segundo este conceito temos que: valência de um elemento químico corresponde ao número de átomos de hidrogênio que se combina com ele.

Não obstante tenha sido abandonado, este conceito auxilia a compreensão dos conceitos atuais.

Pela definição dada, vejamos quais sejam as valências de alguns elementos em função de seus hidretos.

Nos hidretos  $H_2S$ ;  $NH_3$ ;  $PH_3$ ;  $PbH_4$  e  $AsH_3$  as valências dos elementos S, N, P, Pb e As são respectivamente 2, 3, 3, 4 e 3.

Também podemos determinar a valência dos elementos P e N nos compostos  $PCl_5$  e  $NO$  em função das valências do O e do Cl nos compostos  $H_2O$  e  $HCl$ .

Como nestes dois últimos compostos, pela definição dada, a valência do O é 2 e a do Cl é 1, podemos concluir que no  $PCl_5$  a valência do P é 5 e no composto  $NO$ , a valência do N é 2.

Esta conclusão já evidencia a discordância com as valências destes dois elementos nos compostos  $PH_3$  e  $NH_3$  inicialmente dados.

Estes exemplos entre os numerosos compostos já existentes explicam a razão de ter sido abandonado o referido conceito, pois compreende-se que não se justifica mais a expressão: "a valência de um elemento é x ou y etc."

Atualmente o conceito de valência é outro e temos que considerar três tipos a saber:

- a) Eletrovalência;
- b) Covalência;
- c) Número de Oxidação.

Dos dois primeiros tipos, trataremos ao expor a teoria de Kossel e Lewis para explicar a formação dos compostos, e do terceiro tipo trataremos por ocasião da recapitulação do assunto sobre reações de óxido-redução.

A primeira teoria de valência baseada na estrutura do átomo foi devida a Kossel em 1916 para explicar a formação dos chamados compostos iônicos e posteriormente por Lewis, para explicar a formação dos compostos não iônicos.

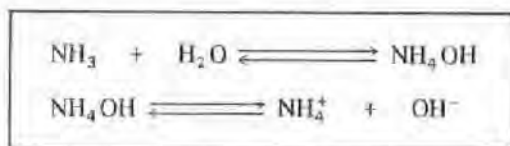
De acordo com estes dois cientistas, na formação dos compostos, os átomos tendem atingir o que denominamos configuração eletrônica dos gases nobres, que, como sabemos, possuem oito elétrons na última camada eletrônica, com exceção do He que só possui dois.

Atingida a configuração eletrônica dos gases nobres, os átomos dão origem a dois tipos de compostos que são denominados *iônicos* ou *salinos* ou *heteropolares* e *moleculares* ou *homopolares* ou por *covalência*.

### 1º) Compostos Iônicos:

Os compostos iônicos são formados por *íons*, entendendo-se por *íons* (do grego "caminhante") partículas provenientes de átomos ou de agrupamentos de átomos que cederam ou receberam um ou mais ELÉTRONS.

Todavia, nem sempre tais partículas resultam deste tipo de fenômeno pois certos íons se formam como conseqüência de moléculas que recebem ou cedem um próton. Para justificar esta complementação lembremos, por ora, apenas os íons  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{OH}^-$  que podem resultar da reação entre  $\text{NH}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , isto é:



Neste caso, uma molécula de  $\text{NH}_3$  recebe um próton de uma molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ , o que justifica a formação dos dois íons, uma vez que também se forma o íon  $\text{OH}^-$ .

Deste assunto ainda trataremos com mais detalhes, e então veremos como se formam íons do tipo  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ;  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  etc.

Quando um átomo cede um ou mais elétrons para atingir a configuração eletrônica de um determinado gás nobre, ele se transforma numa partícula de carga positiva, denominada *ion positivo* ou simplesmente *cátion* (no caso, um cátion simples).

Para representar de modo prático a configuração dos íons simples, vejamos, primeiramente, de que maneira podemos representar as configurações atômicas dos elementos correspondentes.

Podemos para isso, obedecer à seguinte disposição:

- a) em primeiro lugar, coloca-se o símbolo do elemento, tendo em cima um zero para indicar a neutralidade do átomo;
- b) em seguida coloca-se o número correspondente ao total de prótons, tendo em cima o sinal (+) de acordo, portanto, com a natureza da carga do núcleo;
- c) finalmente colocam-se entre colchetes os números correspondentes à distribuição dos elétrons nas diversas camadas, e fora dos colchetes, à direita e, um pouco acima, o sinal (-) correspondente à carga da eletrosfera.

*Nota:* Neste tipo de representação, omitiremos por ser desnecessário ao assunto em questão o número correspondente aos nêutrons, como também não faremos qualquer referência à distribuição dos elétrons nos subníveis de energia.

Para a configuração do átomo usaremos a expressão "configuração atômica" e a expressão, "configuração eletrônica", para a do íon, uma vez que, neste caso, apenas nos interessa saber qual seja a situação de seus elétrons, para compararmos com a do gás nobre correspondente.

Por esta razão, dizemos que a eletrosfera de um determinado átomo ao se transformar em íon atingiu a configuração eletrônica de um certo gás nobre, ou ainda que atingiu a "configuração estável de um gás nobre".

Os átomos que não possuem 8 elétrons na última camada eletrônica, também denominada *camada de valência*, quando reagem com outros átomos, adquirem a citada configuração.

Todavia, há casos nos quais a configuração atingida é a do gás He que apenas apresenta dois elétrons. Os elementos que assumem a configuração eletrônica do He são Li, Be, B e H e os demais assumem a configuração de um outro gás nobre, portanto com 8 elétrons. Este fato sugeriu a Lewis e a Langmuir a criação da *teoria dos octetos* (ou regra dos octetos).

A citada estabilidade não é somente alcançada pela recepção ou perda de elétrons, mas, também, pela formação de pares de elétrons (compartilhamento) como veremos no estudo da formação de compostos moleculares.

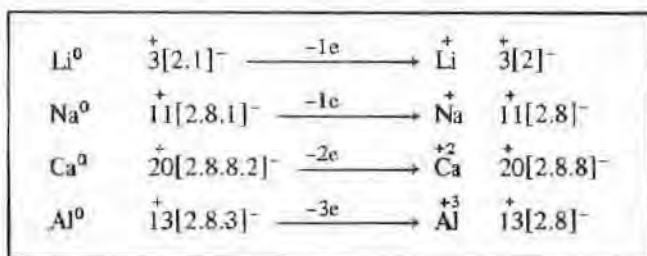
Todavia nesta oportunidade citaremos alguns compostos que constituem verdadeiros desvios da referida teoria.

Iniciemos o assunto pelo estudo dos compostos iônicos. Antes, porém, vejamos como se formam os íons simples.

### ***Formação dos Cátions:***

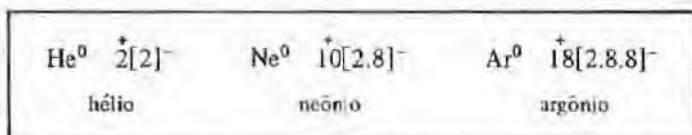
Com a finalidade de explicar a formação dos cátions simples consideremos os átomos dos elementos lítio, sódio, cálcio e alumínio, cujos números atômicos são respectivamente 3, 11, 20 e 13.

Representemos as configurações atômicas destes elementos e a transformação dos mesmos nos cátions correspondentes.

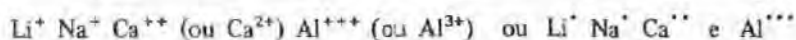


É fácil observar que os cátions sódio e alumínio apresentam suas configurações eletrônicas idênticas às do gás nobre neônio, enquanto os cátions lítio e cálcio apresentam suas configurações iguais às dos gases hélio e argônio respectivamente.

Para facilitar as comparações, representemos as configurações dos três gases nobres em questão:



Para se representar um cátion simples, escreve-se o símbolo do metal correspondente acrescido do número conveniente de sinais (+) ou de pontos (•) colocados à direita e acima do símbolo, os quais têm por finalidade indicar a natureza do íon e a quantidade de carga elétrica por ele transportada. Logo, para os cátions em questão temos as seguintes representações:



Embora não seja do interesse do assunto em questão, mas para justificar a explicação dada, convém saber que um íon de lítio ou um outro íon qualquer monovalente positivo transporta (quando o composto que o encerra está em fusão ou em solução) uma quantidade de carga elétrica igual a  $1,59 \times 10^{-19} \text{C}$  (coulomb). Logo um cátion qualquer bivalente transportará, em idênticas condições, duas vezes a carga citada.

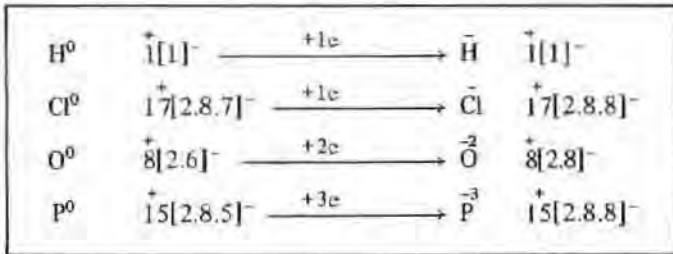


### Formação dos Ânions:

Quando um átomo ganha um ou mais elétrons para atingir a configuração eletrônica de um determinado gás nobre, ele se transforma numa partícula negativa ou *ion negativo* ou simplesmente ânion (no caso, um ânion simples).

Para explicar a formação dos ânions simples, consideremos os elementos hidrogênio, cloro, oxigênio e fósforo cujos números atômicos são respectivamente 1, 17, 8 e 15.

Representemos as configurações atômicas destes elementos e a transformação dos mesmos nos ânions correspondentes.



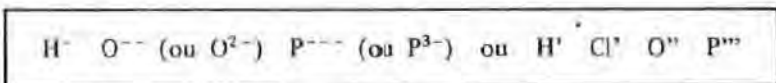
*Nota:* Embora a tendência normal do átomo de hidrogênio seja transformar-se em cátion, ele aparece como ânion nos hidretos metálicos como: NaH, CaH<sub>2</sub> etc. Como fizemos anteriormente, podemos comparar as configurações eletrônicas dos ânions formados com as dos gases nobres já representados.

Para a representação dos ânions simples, basta seguir a explicação dada para a representação dos cátions, trocando apenas o sinal (+) ou o ponto (·), pelo sinal (-) ou uma vírgula (,).

Como no caso anterior, o sinal do ânion não só indica a natureza do íon, mas também a quantidade de carga elétrica por ele transportada.

A carga transportada por um ânion qualquer monovalente é igual a  $-1,59 \times 10^{-19}C$ . Logo, um ânion qualquer bivalente transportará uma carga elétrica igual a duas vezes a carga citada (isto, porém, só ocorre em condições idênticas às anteriormente citadas).

Para os ânions em estudo, as representações são portanto as seguintes:



### Eletrovalência:

O número de elétrons ganhos ou cedidos pelo átomo de um elemento, para atingir a configuração eletrônica de um gás nobre, representa a sua eletrovalência, ou seja, a valência do elemento em compostos iônicos do tipo NaCl, CaBr<sub>2</sub> etc.

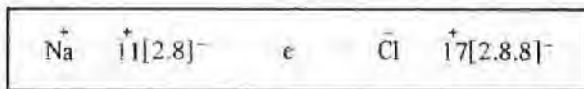
Assim sendo, temos:

- a) o sódio com eletrovalência igual a +1 ou monovalente positivo
- b) o cálcio com eletrovalência igual a +2 ou bivalente positivo
- c) o alumínio com eletrovalência igual a +3 ou trivalente positivo
- d) o cloro com eletrovalência igual a -1 ou monovalente negativo
- e) o oxigênio com eletrovalência igual a -2 ou bivalente negativo
- f) o fósforo com eletrovalência igual a -3 ou trivalente negativo

De um modo geral, os átomos que possuem de 1 a 3 elétrons na camada de valência, tende a cedê-los, formando cátions simples e, os que possuem na referida camada de 5 a 7 elétrons, ao contrário, tendem a receber elétrons, formando ânions simples.

Vimos, portanto, que um octeto pode ser formado, não só pela perda mas também pela recepção de um ou mais elétrons de um átomo, formando respectivamente um cátion simples ou um ânion simples.

Consideremos primeiramente exemplos de compostos iônicos formados por íons simples. Vejamos inicialmente o composto formado pelos íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  os quais representam como já vimos, às seguintes configurações:

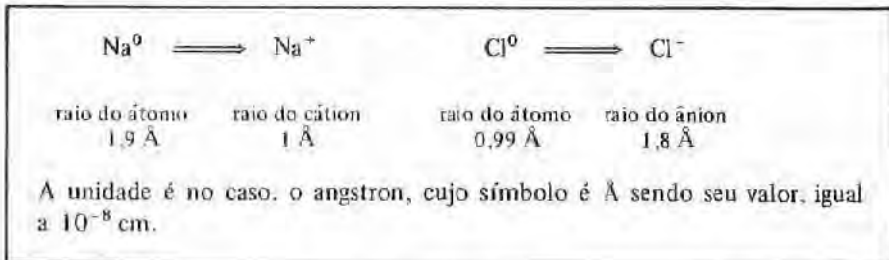


Para a formação do composto, cada átomo de sódio cede o seu elétron a cada átomo de cloro e, conseqüentemente, forma-se o composto iônico NaCl, cloreto de sódio, constituído pelo ânion cloreto e pelo cátion sódio.

Os íons, como sabemos, se mantêm independentes em posições relativamente fixas, constituindo a grade cristalina do sal em questão (ou da substância em questão).

Antes de explicarmos resumidamente como se forma um cristal de NaCl vejamos qual seja a diferença entre os raios dos átomos e os de seus respectivos íons.

Quando o átomo se transformar em cátion, este terá um raio bem menor do que o do átomo correspondente, e quando ele se transformar em ânion, o raio desta partícula será bem maior do que o do átomo que nela se transformou, isto é:



Dá-se o nome de células cristalinas ou células unitárias (num cristal iônico) às pequenas unidades espaciais idênticas entre si, que nos permitem concluir quais sejam os arranjos dos íons nos sólidos iônicos.

Quando estas unidades estão convenientemente dispostas, seus pontos materiais, isto é, os íons positivos e negativos, formam o que denominamos retículo cristalino cuja disposição é idêntica para todas as direções possíveis.

### Formação do Cristal de NaCl

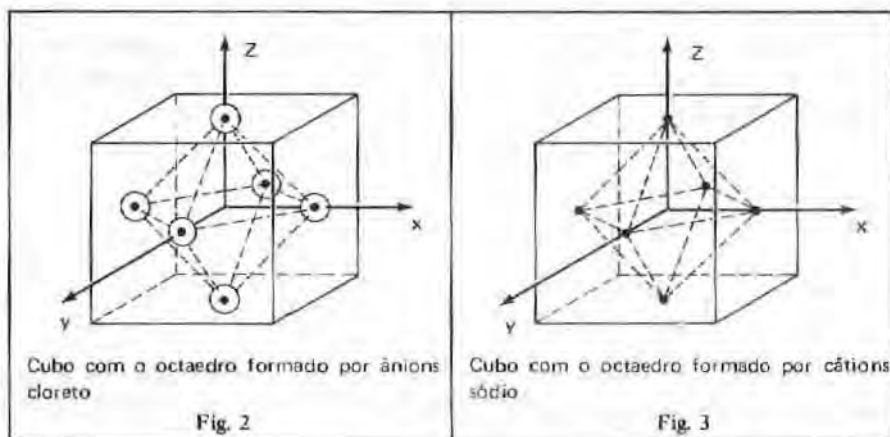
Para termos a idéia de um cristal de NaCl cujo arranjo se denomina "cubo de face centrada" imaginemos um cubo cujos centros das faces estejam ocupadas por íons cloreto. Desta maneira os referidos íons estarão dispostos segundo os vértices de um octaedro regular.

Imaginemos também um octaedro regular, idêntico ao anterior, formado da mesma maneira, mas que apresente nos vértices íons de sódio.

O cristal de NaCl pode ser interpretado como formado pela interpenetração conveniente dos octaedros dos dois tipos citados, resultando o que denominamos Cubos de Faces Centradas.

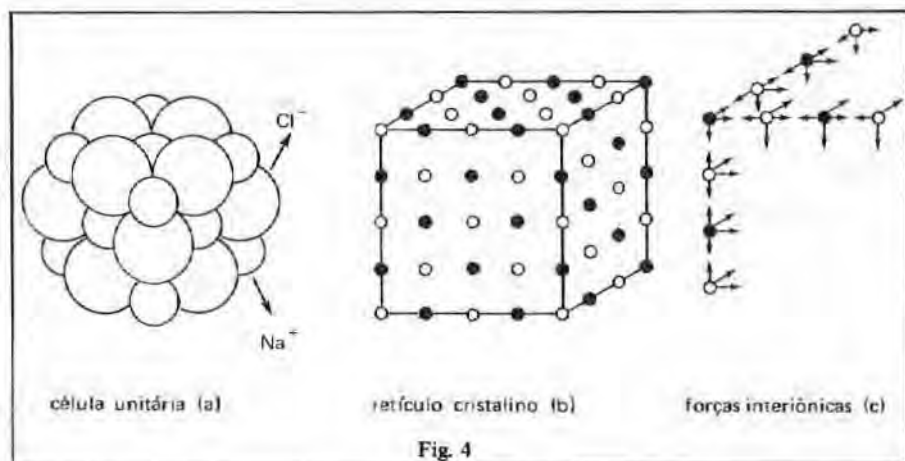
É fácil imaginar que, pelo deslocamento segundo as direções x, y e z destes dois tipos de cubos, sempre teremos no centro de cada octaedro um íon de carga diferente dos seis íons que o formam.

Assim sendo, cada octaedro formado por seis íons cloreto, terá como centro um íon de sódio e cada octaedro formado por seis íons de sódio terá como centro um íon cloreto. Por este fato dizemos que o número de coordenação do NaCl é seis, ou ainda, que a configuração é, neste caso, 1 para 6. Dos entrosamentos citados, teremos inicialmente as células unitárias e, finalmente, o retículo cristalino.



Facilmente podemos concluir que do entrosamento destes cubos segundo as direções citadas, além do aparecimento de um íon no centro de cada octaedro, os centros das arestas de todos os cubos terão um íon cada, todos do mesmo sinal.

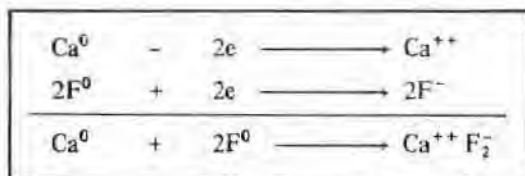
Portanto, cada quatro íons que pertencem ao mesmo plano e também à mesma face estarão a iguais distâncias de um íon de carga contrária que ocupa o centro da face, o que justifica mais uma vez a denominação "Cubos de Faces Centradas".



Consideremos como segundo exemplo, o composto formado pelos íons cálcio e fluoreto, que apresentam eletrovalências +2 e -1 respectivamente.

Como o número de elétrons cedidos por um átomo de cálcio (para que ele se transforme em cátion) deve ser igual ao número de elétrons recebidos por dois átomos de flúor (para que estes se transformem em ânions), temos como representação do composto fluoreto de cálcio a fórmula  $\text{CaF}_2$ .

Podemos resumir a explicação dada por meio de duas equações parciais eletricamente balanceadas e dotadas de coeficientes convenientes, de modo que na equação resultante da soma das duas não figurem elétrons, isto é:



Adotemos este sistema de equacionar e vejamos ainda, como exemplos, todos os compostos iônicos possíveis, formados pelos elementos Al, Ba, P e S que apresentam eletrovalências +3 +2 -3 e -2 respectivamente.

$\begin{array}{l} \text{Al}^0 - 3e \longrightarrow \text{Al}^{+++} \\ \text{P}^0 + 3e \longrightarrow \text{P}^{---} \\ \hline \text{Al}^0 + \text{P}^0 \longrightarrow \text{Al}^{+++} \text{P}^{---} \end{array}$	$\begin{array}{l} 2\text{Al}^0 - 6e \longrightarrow 2\text{Al}^{+++} \\ 3\text{S}^0 + 6e \longrightarrow 3\text{S}^{--} \\ \hline 2\text{Al}^0 + 3\text{S}^0 \longrightarrow \text{Al}_2^{+++} \text{S}_3^{--} \end{array}$
$\begin{array}{l} 3\text{Ba}^0 - 6e \longrightarrow 3\text{Ba}^{++} \\ 2\text{P}^0 + 6e \longrightarrow 2\text{P}^{---} \\ \hline 3\text{Ba}^0 + 2\text{P}^0 \longrightarrow \text{Ba}_3^{++} \text{P}_2^{---} \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{Ba}^0 - 2e \longrightarrow \text{Ba}^{++} \\ \text{S}^0 + 2e \longrightarrow \text{S}^{--} \\ \hline \text{Ba}^0 + \text{S}^0 \longrightarrow \text{Ba}^{++} \text{S}^{--} \end{array}$

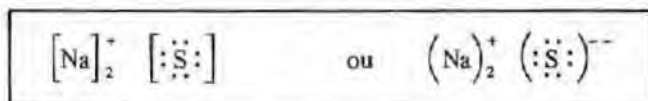
Embora os compostos deste tipo possam ser representados pelos seus íons com os respectivos índices, como por exemplo,  $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ ;  $\text{Ba}^{++} \text{Br}_2^-$ , é mais prática a representação usual. Desta maneira, as fórmulas dos quatro compostos obtidos nas reações anteriormente formuladas serão as seguintes:

$\text{AlP}$  (fosfeto de alumínio);  $\text{Al}_2\text{S}_3$  (sulfeto de alumínio);  $\text{Ba}_3\text{P}_2$  (fosfeto de bário) e  $\text{BaS}$  (sulfeto de bário).

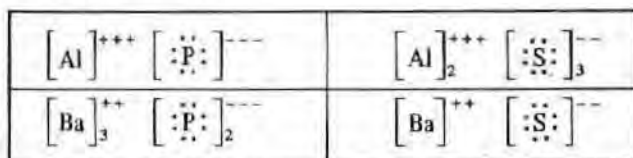
Outra maneira de se representar a fórmula de um composto iônico consiste no emprego do chamado "Diagrama de Lewis", no qual o símbolo do elemento correspondente ao ânion é rodeado por pares de pontos que representam os elétrons da camada de valência (completa), não interessando, sejam representados, os níveis eletrônicos intermediários.

Como o cátion não possui mais a referida camada, ele é representado apenas pelo símbolo do elemento correspondente.

Para completar o diagrama também usamos parêntesis ou colchetes de modo a separar os dois íons. Os sinais que representam as características de cada íon, bem como os correspondentes índices (se houver), ficam por fora dos colchetes ou dos parêntesis. Ex.:



Empregando ainda este mesmo sistema de representação para os últimos compostos estudados, teremos:



## 2º) Compostos moleculares:

Para explicar a formação dos compostos não iônicos, bem como as moléculas de certas substâncias simples, Lewis admitiu que os elétrons da camada de valência se agrupam aos pares, de modo a atingir a configuração eletrônica de um determinado gás nobre.

Cada par de elétrons pode ser formado não só por um elétron de cada átomo, mas também por elétrons que, antes da formação do par, pertenciam apenas a um dos dois átomos.

Entre dois átomos, poderá haver qualquer um dos tipos de ligação ou os dois tipos ao mesmo tempo.

Consideremos inicialmente a formação das moléculas dos elementos diatômicos — hidrogênio, cloro e nitrogênio — como primeiros exemplos nos quais cada par de elétrons, responsável por uma ligação, é constituído por um elétron de cada átomo (elétrons compartilhados).

Em seguida trataremos de alguns compostos que também apresentam o mesmo tipo de ligação.

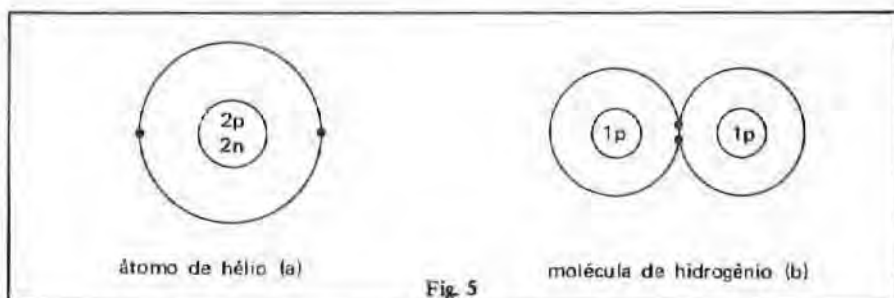
Em todos os exemplos, usaremos sempre para representar eletronicamente uma molécula, o símbolo de cada elemento rodeado de pontos ou de outros sinais como (+) ou (-), os quais terão por função representar os elétrons da camada de valência de cada átomo que participa da formação da molécula.

### Hidrogênio

Como o número atômico do hidrogênio é igual a um, cada um dos dois átomos contribui com o seu elétron para a formação de um par que, então, pertencerá simultaneamente aos dois átomos, ou seja, à molécula formada.

Desta maneira é atingida a configuração estável do gás nobre hélio (dizemos que cada átomo atingiu a referida configuração).

Para compararmos as duas estruturas, representemos esquematicamente o átomo do hélio e a molécula do hidrogênio.



Quando o par é constituído por elétrons que pertenciam um a cada átomo, o que denominamos compartilhamento, sua representação convencional se faz por um traço.

Portanto os traços representam nas chamadas fórmulas estruturais o que definimos como ligação homopolar, ligação covalente pura ou simplesmente ligação covalente.

Assim sendo, o hidrogênio cuja fórmula molecular é  $H_2$ , é representado eletrônica e estruturalmente pelas seguintes fórmulas:



### Cloro

Como o número atômico do cloro é dezessete, ele possui sete elétrons na camada de valência e conseqüentemente haverá entre os dois átomos a formação de um par eletrônico para o qual cada átomo contribui com um elétron.

Desta maneira, com a formação dos dois octetos, cada átomo atingirá a configuração eletrônica do gás argônio, portanto a fórmula molecular deste gás é  $Cl_2$  e suas fórmulas eletrônica e estrutural, são as seguintes:



### Nitrogênio

Sendo sete o número atômico deste elemento, ele possui cinco elétrons na camada de valência e então haverá, necessariamente, formação de três pares, para os quais são necessários seis elétrons, sendo três de cada átomo.

Com a formação dos dois octetos, cada átomo atingirá a configuração eletrônica do gás nobre correspondente, no caso, a do neônio; portanto a fórmula molecular é  $N_2$  sendo suas fórmulas eletrônica e estrutural, as seguintes:

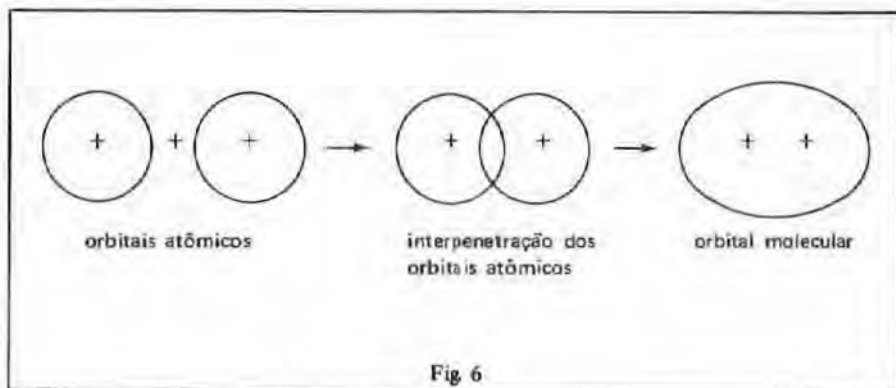


Como neste livro nenhuma consideração foi feita em relação à estrutura do átomo, levando em conta os orbitais (isto por julgarmos desnecessário ao seu principal objetivo), continuaremos a representar esquematicamente tanto os átomos como as moléculas pelo sistema clássico, como o fizemos para o hidrogênio e para os outros dois gases.

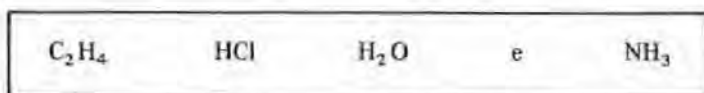
Todavia, lembremos apenas por curiosidade que a molécula do hidrogênio pelo chamado modelo orbital resulta da interpenetração de duas esferas denominadas orbitais atômicos, cada uma correspondente a um átomo de hidrogênio.

Uma vez estabelecida a referida interpenetração, os dois núcleos correspondentes aos dois átomos de hidrogênio passam a ocupar posições relativamente fixas no interior da região resultante.

Quanto aos dois elétrons, estes ficam difundidos, compartilhando a mesma região do espaço denominada, então, orbital molecular.



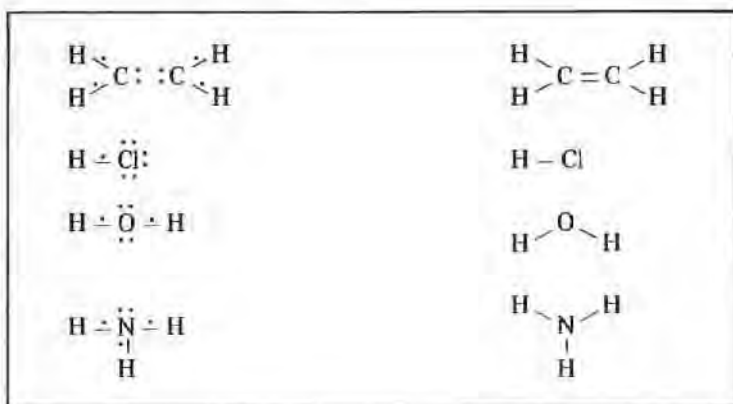
Vejamos a seguir a formação dos compostos moleculares etileno, cloridreto, água e amônia (por muitos ainda denominado gás amoníaco) cujas fórmulas moleculares são as seguintes:



Para a formação de tais compostos covalentes ou moleculares, o princípio é o mesmo.

Como os números atômicos dos elementos carbono, hidrogênio, nitrogênio, cloro e oxigênio são respectivamente seis, um, sete, dezessete e oito, e cada átomo tem que atingir a configuração eletrônica do gás nobre correspondente, teremos para fórmulas eletrônicas e estruturais dos compostos citados, as seguintes:

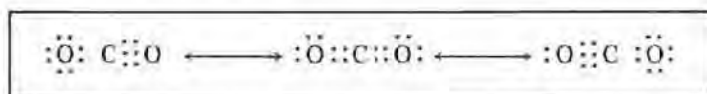




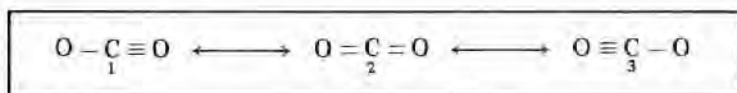
Vejamos a seguir alguns exemplos de compostos nos quais as configurações eletrônicas já apresentam certa complexidade.

Iniciemos pelo  $\text{CO}_2$  cuja fórmula eletrônica apresenta de cada lado do átomo de carbono dois pares de elétrons, através dos quais ele estabelece suas ligações com os dois átomos de oxigênio.

Todavia admite-se que o  $\text{CO}_2$  seja um híbrido de ressonância de três possíveis estruturas. Vejamos quais são estas estruturas usando, deste exemplo em diante, apenas pontos para representar os elétrons.



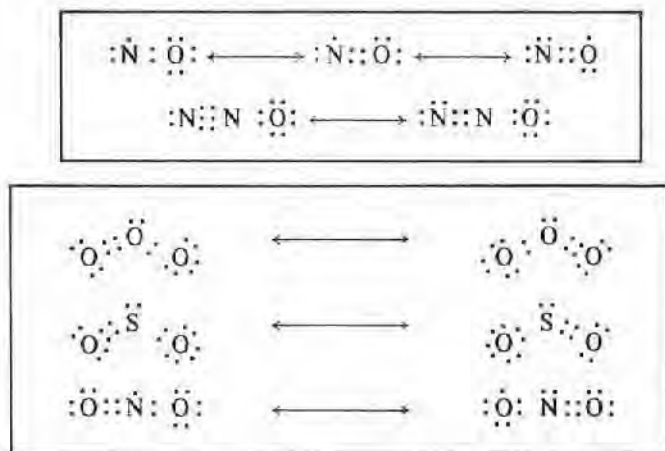
Logo, as fórmulas estruturais correspondentes são as seguintes:



Contudo, continuamos a representar estruturalmente a molécula do  $\text{CO}_2$  pela fórmula (2). Também não devemos pensar que as três formas constituam uma mistura pois o que realmente se admite é um permanente equilíbrio entre as três possibilidades, o que implica numa estabilidade maior do que a que teria qualquer das três possibilidades isoladamente consideradas.

Segundo Pauling, ressonância é um estado em que a configuração eletrônica de uma molécula pode apresentar-se de duas ou mais maneiras obedecendo contudo a certas condições, entre as quais, a que obriga sejam praticamente invariáveis as posições dos átomos.

Sempre que uma fórmula eletrônica não concorda simultaneamente com as propriedades observadas e com a regra do octeto, ocorre o fenômeno da ressonância. Vejamos ainda as possíveis configurações eletrônicas de substâncias que também apresentam este fenômeno:



Entre outras substâncias, que também apresentam este complexo fenômeno, temos o CO.

Porém, das possíveis configurações eletrônicas atribuídas a ele, a que sempre representamos é a seguinte:

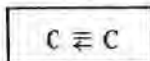


### Ligação Dativa:

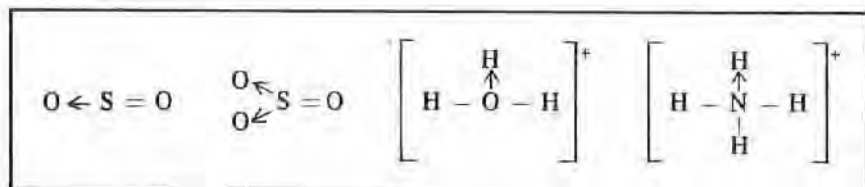
Quando entre dois átomos existe uma ligação constituída por elétrons que pertenciam apenas a um dos átomos, ela se diz ligação dativa, ligação covalente coordenada ou ligação semipolar (o emprego da designação "Ligação Dativa" para este tipo de ligação foi por nós mantido já que é freqüentemente usado por ser muito encontrado nos livros didáticos).

Pelo simples exame das configurações dadas, podemos observar que tal fenômeno ocorre no CO, no SO<sub>2</sub> bem como em duas das possíveis estruturas supostas para o CO<sub>2</sub> como ainda em outras substâncias dadas.

Costuma-se representar uma ligação dativa por uma seta cujo sentido indica o átomo receptor, sendo o outro átomo, denominado doador. Numa das fórmulas do CO (a que possui tripla ligação, e que está representada acima), o átomo de oxigênio é o doador e portanto o carbono, o receptor. Logo, usando esta convenção, teremos para o CO a seguinte representação:

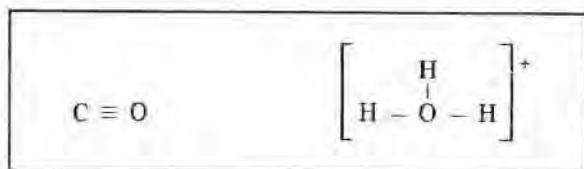


Analogamente teremos para o  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{NH}_4^+$ , as seguintes representações:

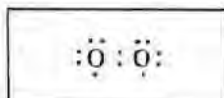


Embora possa trazer certa confusão, já encontramos como representação de uma covalência doadora, um simples traço.

Desta maneira o CO e o cátion  $\text{H}_3\text{O}^+$  seriam assim representados:



Além das configurações como as do  $\text{NO}_2$  e  $\text{NO}$ , que apresentam um elétron desemparelhado temos que incluir a do oxigênio que também apresenta dois elétrons na mesma situação, ou seja:



A existência de tais elétrons isolados no oxigênio e de apenas um nos dois outros gases citados explica porque tais substâncias são atraídas por campos magnéticos (no caso, fracamente).

Quando as substâncias são fortemente atraídas, dizemos que elas são ferromagnéticas sendo o ferro o mais importante exemplo.

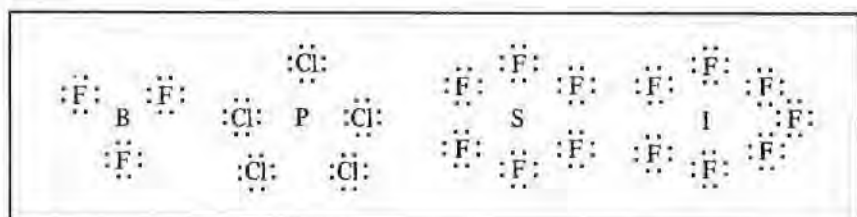
Quando são fracamente atraídas, como o  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_2$  e  $\text{NO}$ , dizemos que são paramagnéticas.

Finalmente temos as substâncias que são repelidas por campos magnéticos como,  $\text{N}_2$ ,  $\text{F}_2$  etc, as quais denominamos diamagnéticas.

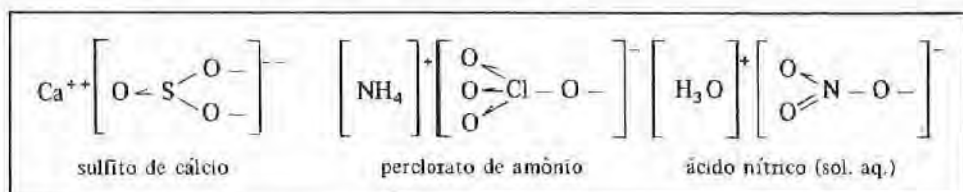
Temos ainda compostos como  $\text{BF}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{IF}_7$  e outros que, embora não apresentem os fenômenos citados, também constituem desvios da regra do octeto.

Nestes quatro compostos, temos respectivamente seis, dez, doze e catorze elétrons os quais manifestam contudo, a tendência de sempre se disporem aos pares, em posições determinadas ao redor do átomo central.

Representemos apenas, as configurações eletrônicas destes três compostos:



Para finalizar este assunto, vejamos tão-somente as fórmulas estruturais de alguns compostos que apresentam ligações eletrovalentes, bem como ligações correspondentes aos dois tipos de covalências estudadas.



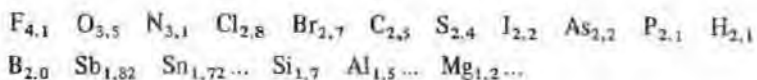
### 1.3 — Polaridade das Moléculas

Até aqui não fizemos qualquer observação sobre a existência ou não de cargas elétricas nas moléculas. Porém é de interesse que abordemos o assunto mesmo que superficialmente.

Revendo a constituição das moléculas do cloro e a do cloridreto, veremos que, no primeiro caso, isto é, na molécula do cloro, o par de elétrons responsável pela ligação entre os dois átomos está igualmente distante dos dois núcleos sendo a união neste caso denominada cem por cento covalente.

Porém, na molécula do cloridreto, o par de elétrons está mais próximo do núcleo do átomo de cloro do que do núcleo do átomo de hidrogênio (isto, porque o cloro é mais eletronegativo). Como conseqüência deste fenômeno o átomo de cloro fica parcialmente carregado de carga elétrica negativa, resultando para o átomo de hidrogênio uma carga de igual intensidade, porém, positiva. A molécula do cloridreto é portanto neutra, mas em virtude de apresentar o chamado dipolo elétrico (devido às cargas citadas), ela recebe o nome de molécula polarizada. A polarização será tanto mais intensa quanto maior for o afastamento do par de elétrons para um dos átomos que participam da ligação.

Este afastamento será sempre mais pronunciado para o lado do átomo mais eletronegativo. Vejamos a posição relativa de alguns elementos, segundo a ordem decrescente de eletronegatividade:



Eletronegatividade de um átomo é a sua tendência relativa a assumir uma condição negativa, como consequência da atração que ele exerce sobre um par de elétrons compartilhado entre ele e outro átomo ao qual se acha ligado.

A preferência do referido par, por um ou por outro átomo, depende não só do potencial de ionização e da afinidade eletrônica dos átomos em jogo, mas, também, de certas propriedades das moléculas por eles formadas, como: momentos dipolares e energias de ligação.

Entende-se por potencial de ionização a energia necessária para provocar o afastamento completo de um elétron de um átomo neutro isolado e, por afinidade eletrônica, a energia libertada como consequência da adição de um elétron a um átomo neutro isolado.

## 1.4 — Potencial Normal de Eléctrodo, e Série Eletromotriz

A tendência de uma substância em ceder elétrons é medida pelo seu potencial de oxidação ou ainda pelo seu potencial normal de eléctrodo.

Não se trata apenas da tendência que a substância tem em ceder elétrons ao circuito, como também a de fornecer ao meio (solução), íons que se tomam solvatados.

Obviamente, quando nos referimos à força eletromotriz de um semi-elemento estamos implicitamente considerando estes dois fenômenos.

Potencial de meia cela ou potencial normal de eléctrodo de um eléctrodo é a força eletromotriz produzida por este eléctrodo constituído pelo metal correspondente mergulhado numa solução 1 molar (ou mais rigorosamente 1 molal) de seus íons, estando este, ligado a um eléctrodo também 1 molar de hidrogênio cujo potencial é por convenção, igual a zero. O eléctrodo de hidrogênio que é tomado como referência, é constituído por uma solução 1 molar de íons  $H^+$  na presença contínua de  $H_2$  (molecular) sob pressão de 1 atmosfera.

As condições escolhidas foram as seguintes:

- as soluções dos materiais dissolvidos são sempre 1 molar
- em se tratando de gases, a pressão será sempre de 1 atmosfera.
- para os materiais sólidos, será sempre a sua forma mais estável a  $25^\circ C$ .

Vejamos através dos esquemas das pilhas galvânicas a seguir, como medir estes potenciais e, ainda, como ocorre a semi-reação em cada semi-elemento de tais dispositivos.

Consideremos as pilhas galvânicas constituídas pelo zinco e hidrogênio e pelo cobre e hidrogênio respectivamente.

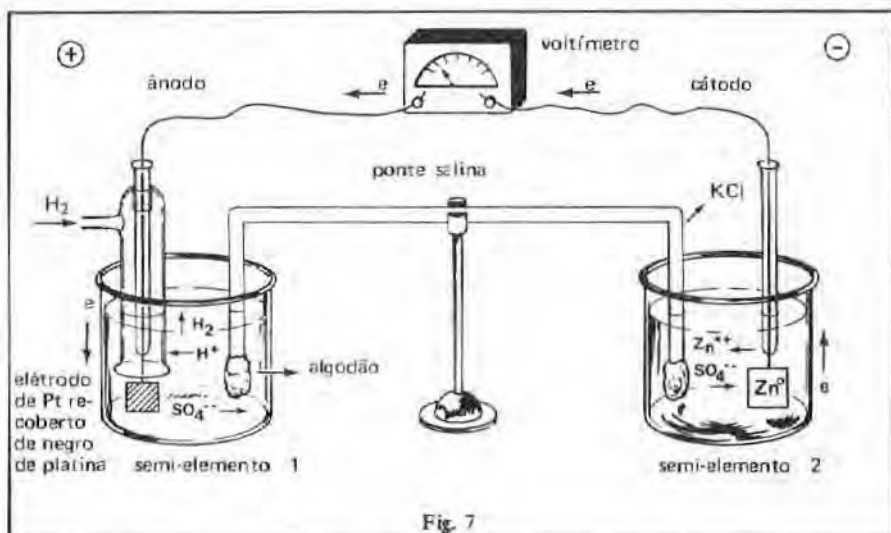


Fig. 7

No semi-elemento (1) onde se encontra uma solução 1 molar de íons  $H^+$  (portanto, 0,5 molar de  $H_2SO_4$ ) sob pressão de 1 atmosfera de  $H_2$ , tem-se a semi-reação:  $2H^+ + 2e \longrightarrow H_2$  (redução).

No semi-elemento (2) onde o zinco está mergulhado numa solução 1 molar de  $ZnSO_4$ , tem-se a semi-reação:

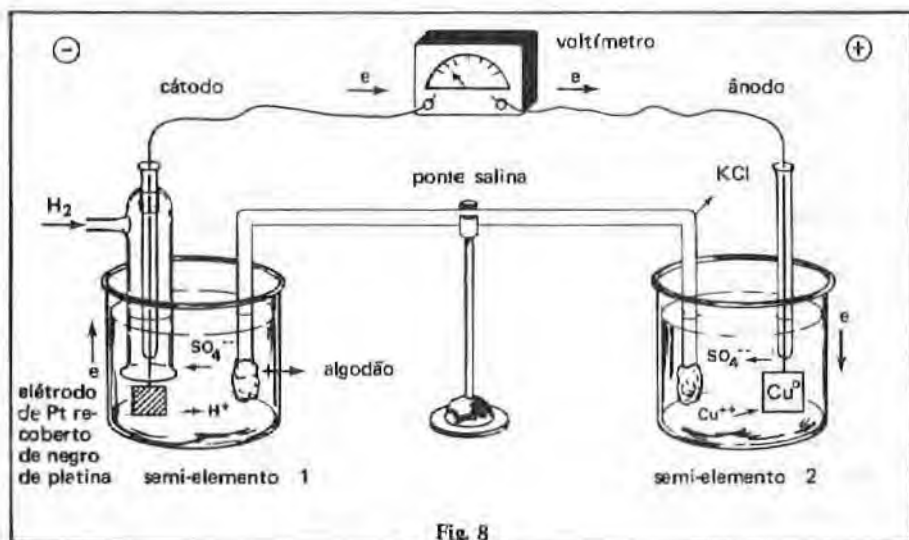
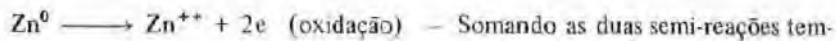


Fig. 8

No semi-elemento (1) onde se encontra uma solução 1 molar de íons de  $H^+$  (portanto 0,5 molar de  $H_2SO_4$ ) sob pressão de 1 atmosfera de  $H_2$  tem-se a semi-reação:



No semi-elemento (2) onde o cobre está mergulhado numa solução 1 molar de  $CuSO_4$ , tem-se a semi-reação:



Somando as duas semi-reações tem-se a reação global:



A função da ponte salina (geralmente solução aquosa KCl) é, além de fechar o circuito, evitar o inconveniente aumento de carga nas soluções correspondentes aos dois semi-elementos.

Por exemplo, no primeiro dos dois dispositivos dados, ele não só permite a passagem de íons  $Zn^{++}$  (que aumentam a cada instante) da solução correspondente ao semi-elemento (2), para a solução existente no semi-elemento (1), como também a passagem de íons  $SO_4^-$  (que também aumentam na mesma proporção), para a solução correspondente ao semi-elemento (2). Contudo, a solução existente na ponte não está em contato direto com as soluções dos semi-elementos, o que é evitado graças a tampões de algodão nas extremidades da mesma.

Esta passagem de íons pela ponte é imprescindível, pois se ela não se verificasse, cessaria a passagem de elétrons pelo circuito e o dispositivo deixaria de funcionar.

Pelo exposto, cremos que será fácil interpretar qual seja o mecanismo correspondente no segundo dos dois dispositivos dados, como também nas demais pilhas galvânicas.

### *Medida do Valor do Potencial em Cada Meia Cella*

Como numa pilha galvânica estão sempre envolvidas duas semi-reações, não podemos medir os valores absolutos de potenciais de cada meia cela, e sim a soma dos mesmos. Todavia, será possível ter-se valores numéricos para os potenciais de meia cela desde que se atribua à outra meia cela o potencial zero. A meia cela escolhida como padrão foi a do hidrogênio e, então, para a meia reação:



atribui-se potencial igual a zero, quando os reagentes e seus produtos permanecem em seus estados padrão. Para se determinar os potenciais de meia cela

de outras semi-reações, mede-se o valor da voltagem padrão da meia cela em estudo quando esta estiver ligada com a meia cela padrão. Como no caso em apreço trata-se da cela de zinco-íon-zinco, constata-se que a voltagem é de 0,76 volts.

Por meio de um amperímetro convenientemente intercalado no circuito, constata-se que o fluxo de elétrons caminha naturalmente do eletrodo de zinco para o de hidrogênio.

Logo, a reação espontânea que ocorre na cela é a seguinte:



estando os íons em solução 1 M e o  $\text{H}_2$  sob pressão de 1 atmosfera.

Se substituirmos a meia cela zinco-íon-zinco pela meia cela cobre-íon-cobre em condições idênticas às da primeira determinação, teremos para voltagem desta meia cela, o valor 0,34 volts; porém constataremos neste caso que o fluxo de elétrons caminha em sentido contrário, isto é, do eletrodo de hidrogênio para o de cobre.

Assim sendo, não podemos dar às duas respostas o mesmo sinal. Para atribuímos o sinal aos potenciais de meia cela, partimos do princípio de que, quanto mais positivo for o potencial, maior será a força eletromotriz da reação que se processa da esquerda para a direita.

Se considerarmos as semi-reações sempre como processos de redução teremos (para os casos em questão) o seguinte:



Desta maneira, os potenciais de meia cela através de sua grandeza e sinal traduzem as tendências das reações caminharem da esquerda para a direita.

Como na primeira pilha galvânica, dá-se a redução espontânea do íon hidrogênio pelo zinco metálico, temos que o potencial de meia cela correspondente à semi-reação  $2\text{H}^+ + 2e \longrightarrow \text{H}_2$  tem que ser mais positivo do que o potencial de meia cela correspondente à semi-reação:  $\text{Zn}^{++} + 2e \rightarrow \text{Zn}^0$ . Neste caso o potencial de meia cela para este eletrodo será em sinal e grandeza, igual a -0,76 volts.

Por outro lado, na segunda pilha galvânica que supusemos ser de cobre e hidrogênio vimos que a reação que ocorre espontaneamente é a da redução dos íons  $\text{Cu}^{++}$  a  $\text{Cu}^0$ . Logo, a semi-reação  $\text{Cu}^{++} + 2e \longrightarrow \text{Cu}^0$  tem a maior tendência a se processar do que a semi-reação  $2\text{H}^+ + 2e \longrightarrow \text{H}_2$ .

Desta maneira o potencial de meia cela correspondente à semi-reação  $\text{Cu}^{++} + 2e \longrightarrow \text{Cu}^0$  será em sinal e grandeza, igual a 0,34 volts.



Com experiências análogas, tomando-se sempre com referência a semi-reação  $2\text{H}^+ + 2\text{e} \longrightarrow \text{H}_2$  e obedecendo a uniformidade de condições preestabelecidas, organizou-se a tabela de potenciais de Eléctrodo Padrão a  $25^\circ\text{C}$ , na qual figuram as semi-reações e os correspondentes valores de potenciais. Estes valores estão na ordem crescente de tendência de uma reação desenvolver-se da esquerda para a direita, como podemos observar na série dos exemplos a seguir.

### Potenciais de Eléctrodos Padrão a $25^\circ$ ou Série Eletromotriz

semi-reação	potenciais em volts	semi-reação	potenciais em volts
$\text{Li}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Li}$	-3,05	$\text{Cu}^{++} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}$	0,34
$\text{Na}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Na}$	-2,71	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{--} + \text{e} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{---}$	0,48
$\text{Mg}^{++} + 2\text{e} \rightarrow \text{Mg}$	-2,37	$\text{I}_2 + 2\text{e} \rightarrow 2\text{I}^-$	0,54
$\text{Al}^{+++} + 3\text{e} \rightarrow \text{Al}$	-1,66	$\text{Hg}_2^{++} + 2\text{e} \rightarrow 2\text{Hg}$	0,79
$\text{Mn}^{++} + 2\text{e} \rightarrow \text{Mn}$	-1,18	$\text{Ag}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Ag}$	0,80
$\text{Zn}^{++} + 2\text{e} \rightarrow \text{Zn}$	-0,76	$\text{Br}_2 + 2\text{e} \rightarrow 2\text{Br}^-$	1,07
$\text{Fe}^{++} + 2\text{e} \rightarrow \text{Fe}$	-0,44	$\text{Cl}_2 + 2\text{e} \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,36
$\text{Ni}^{++} + 2\text{e} \rightarrow \text{Ni}$	-0,25	$\text{Au}^{+++} + 3\text{e} \rightarrow \text{Au}$	1,48
$2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$	0	$\text{F}_2 + 2\text{e} \rightarrow 2\text{F}^-$	2,65

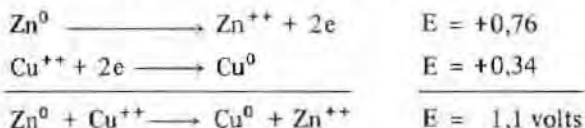
### Pilha de Daniell

Se na primeira pilha galvânica substituirmos no primeiro semi-elemento a semi-reação  $2\text{H}^+ + 2\text{e} \longrightarrow \text{H}_2$  pela semi-reação  $\text{Cu}^{++} + 2\text{e} \longrightarrow \text{Cu}^0$  de acordo com as condições já estabelecidas teremos a Pilha de Daniell

Como a reação nesta pilha ocorre no sentido



para calcularmos o potencial padrão da reação em função dos potenciais padrão de meia cela temos que inverter a direção da semi-reação na qual figura o zinco e somá-la com a semi-reação na qual figura o cobre, ou seja:



Se ao circuito externo deste dispositivo instalarmos um gerador que possa fornecer uma voltagem variável constataremos que para uma voltagem inferior

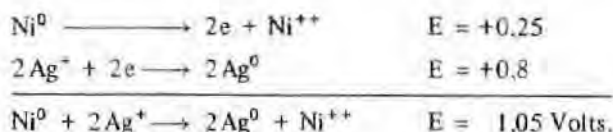
a 1,1 volts a reação caminhará no sentido indicado, ou seja, no sentido da redução do cátion cobre pelo zinco metálico. Se a voltagem for superior a 1,1 volts a corrente caminhará em sentido contrário.

Quando a voltagem aplicada for igual a 1,1 volts não haverá fluxo de elétrons e, portanto, não ocorrerá qualquer reação.

Para se observar o sentido do fluxo de elétrons, bem como a ausência do mesmo, intercala-se no circuito um amperímetro.

Consideremos ainda como exemplo, a pilha formada por níquel e prata (obviamente, estando cada metal dado, na respectiva solução 1 molar de seus íons).

Para calcularmos o seu potencial padrão basta seguirmos o mesmo raciocínio ou seja: inverter a semi-reação  $\text{Ni}^{++} + 2e \rightarrow \text{Ni}^0$  e somar com a semi-reação  $\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}^0$  e assim teremos:

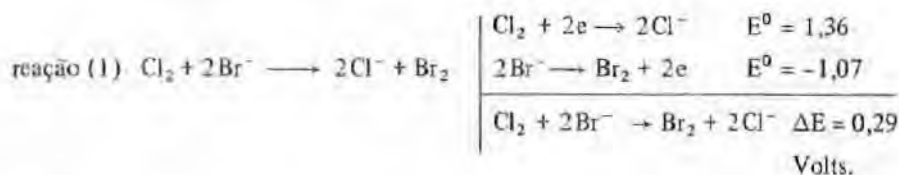


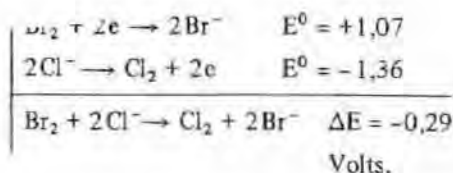
Este exemplo nos permite observar que embora tenhamos que multiplicar por um número conveniente, os coeficientes de uma das semi-reações, o seu potencial não será multiplicado, pois a voltagem corresponde apenas à força eletromotriz da reação, e esta, independe das quantidades das substâncias presentes que tomam parte na reação

Para se saber se uma reação (que envolve o processo de oxi-redução) ocorre ou não espontaneamente, pode-se proceder da seguinte maneira:

- escrevem-se as duas semi-reações, cada uma com o sentido que se supõe ocorrer;
- a semi-reação que for escrita no sentido inverso ao da tabela, terá o sinal de seu potencial, trocado, pois este permanecerá sempre do lado direito;
- se for necessário multiplicar os coeficientes de uma ou das duas semi-reações, devemos lembrar que os valores dos potenciais permanecerão os mesmos.

Finalmente, somam-se as duas semi-reações já devidamente preparadas e se a soma algébrica de seus potenciais, for positiva, a reação ocorrerá espontaneamente.





Pelos resultados, conclui-se que das duas reações propostas, somente ocorre espontaneamente a reação (1), pois apenas para esta reação o  $\Delta E$  é positivo.

Pelos exemplos dados podemos concluir que:

- a) o íon  $\text{H}^+$  é mais oxidante que o íon  $\text{Zn}^{++}$ , logo, o Zn é mais redutor que o H.
- b) o íon  $\text{Cu}^{++}$  é mais oxidante que o íon  $\text{Zn}^{++}$ , logo o Zn é mais redutor que o Cu.
- c) o  $\text{Cl}_2$  é mais oxidante que o  $\text{Br}_2$ , logo, o íon  $\text{Br}^-$  é mais redutor que o íon  $\text{Cl}^-$ .

Para conhecermos o poder oxidante ou redutor dos demais elementos ou íons, basta consultarmos a tabela e então constataremos que de todos os oxidantes é o  $\text{F}_2$  o mais forte. Como redutor é o Li o mais forte de todos e por esta razão o cátion  $\text{Li}^+$  não apresenta qualquer poder oxidante, da mesma maneira que o íon  $\text{F}^-$  não reduz qualquer elemento ou íon.

Para finalizarmos o assunto devemos lembrar que é também muito empregado o termo "nobreza".

Quando um metal X (em reação espontânea) é capaz de deslocar um outro de suas soluções (portanto, capaz de reduzi-lo), dizemos que X é entre os dois, o menos nobre.

Por isso, é costume dizer-se que o Zn é menos nobre que a Ag e assim por diante, (portanto, o menos nobre é o mais redutor).

Em se tratando de reações como:



dizemos que o  $\text{Cl}_2$  é o menos nobre dos três, e que o  $\text{I}_2$ , é o mais nobre (portanto o menos nobre é o mais oxidante).

Nota: Este assunto poderá ser mais desenvolvido na cadeira de Físico-Química.

## 1.5 — Comportamento da Água como Solvente Eletrolítico

Experimentalmente podemos constatar que os sais são insolúveis na maioria dos solventes entre os quais temos: benzeno, sulfeto de carbono, álcool, tetracloreto de carbono etc. muito embora estes compostos sejam bons dissolventes de substâncias orgânicas como graxas, resinas etc..

Contudo, há raríssimas exceções entre as quais podemos citar a dissolução do  $\text{AgClO}_4$  pelo benzeno.

A água, ao contrário, tem a propriedade de dissolver muitos sais o que se explica pela sua elevada constante dielétrica bem como a pronunciada tendência de combinação de suas moléculas com os íons, formando íons hidratados.

Estas propriedades são devidas ao seu grande momento dipolar elétrico.

Entende-se por constante dielétrica de um meio a maior ou menor facilidade com que ele atua no sentido de dificultar a atração entre cargas elétricas.

Se duas cargas iguais forem colocadas a igual distância sucessivamente em diferentes meios, a força que nelas atua será diferente para cada meio.

A constante dielétrica da água é 80 vezes maior do que a do ar. Isto explica que duas cargas elétricas, quando situadas no ar à distância  $d$ , exercem entre si uma força de atração 80 vezes maior do que se estivesse à mesma distância na água.

Momento dipolar elétrico é, por definição, o produto da carga  $e$  de cada um dos átomos pela distância  $d$  entre os centros de carga positiva e negativa, isto é:  $\mu = d \cdot e$  (sendo  $\mu$  expresso em Debyes e  $d$  em cm).

Costuma-se representar o momento dipolar pela figura:



Fig. 9

Naturalmente o momento dipolar será tanto maior quanto maior for a distância entre as cargas ou maior o valor das mesmas.

Geralmente a ordem de grandeza destas cargas corresponde a uma fração da carga eletrônica que é igual a  $4,8 \times 10^{-10}$  unidades eletrostáticas (u e s).

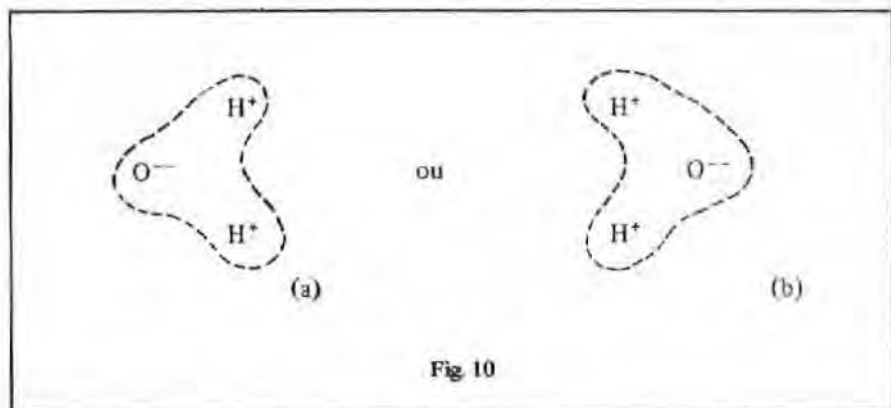
A distância entre as cargas é da ordem das distâncias interatômicas, portanto  $1 \times 10^{-8}$  cm a  $10 \times 10^{-8}$  cm (ou 1 a 10 Å). A unidade  $10^{-18}$  ues - cm, é denominada Debye (D) (em homenagem a este cientista).

## 1.6 — Momentos Dipolares de Algumas Substâncias

$\text{N}_2, \text{Cl}_2, \text{CO}_2, \text{Cl}_4\text{C}$ .....	0
HCl .....	1,03
$\text{H}_2\text{O}$ .....	1,85
$\text{NH}_3$ .....	1,5

Como a água apresenta pelas razões ora explicadas, considerável caráter iônico podemos imaginá-la como constituída pelo ânion  $\text{O}^-$  e pelos cátions  $\text{H}^+$ .

Os cátions estão situados do mesmo lado a 0,95 Å do núcleo  $O^{--}$  formando um ângulo próximo a  $105^\circ$ . Representemos duas moléculas de água com os momentos dipolares orientados em direções opostas.



Graças ao seu elevado momento dipolar elétrico a água apresenta seu acentuado poder de dissolução de grande número de sais.

Quando nela introduzimos um sal cada íon negativo do mesmo atrai as partes positivas de algumas moléculas de água que estão nas suas proximidades, mantendo-se unido à mesmas.

O cátion, por sua vez, atrai as extremidades negativas de certo número de moléculas de água, as quais permanecem ligadas a ele.

Em ambos os casos formam-se hidratos estáveis. Este fenômeno é mais pronunciado para os cátions por serem eles geralmente menores do que os ânions. A estabilidade destes hidratos é mais acentuada se o cátion for bi ou trivalente.

O número de moléculas de água unidas ao cátion denomina-se número de coordenação, sendo este número função do tamanho do cátion.

Assim o cátion  $Be^{++}$  forma um tetra-hidrato ou seja  $[Be(OH_2)_4]^{++}$ , os cátions maiores como  $Mg^{++}$  e  $Al^{+++}$  formam hexa-hidratos,  $[Mg(OH_2)_6]^{++}$ ;  $[Al(OH_2)_6]^{+++}$ . Os cátions  $K^+$  e  $Rb^+$  e os cátions maiores já formam hidratos superiores.

As ligações  $Me(OH_2)_x$  indicam que o cátion em tais hidratos está unido ao oxigênio que é no caso a parte negativa da água. Representemos, para melhor elucidação, os íons magnésio e cloreto já hidratados como consequência da dissolução do cloreto de magnésio, pela água. A configuração do cátion hidratado será a de um tetraedro regular, isto porque os números de coordenação dos íons  $Mg^{++}$  e  $Cl^-$  são respectivamente 6 e 4.

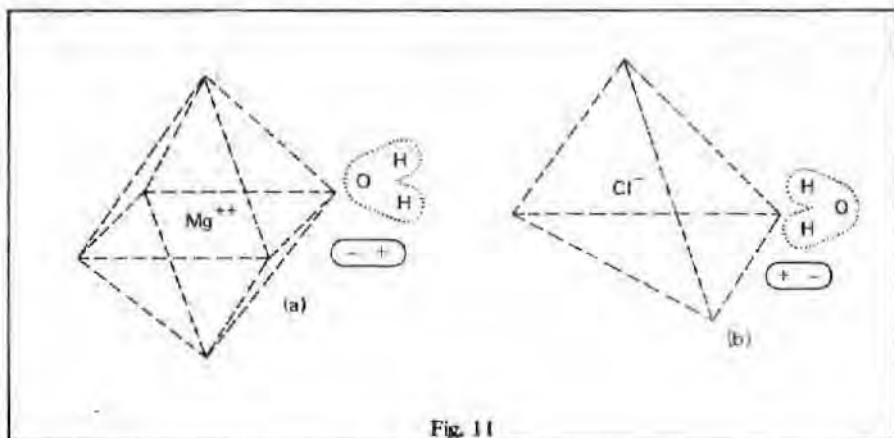


Fig. 11

Cada vértice do octaedro regular é constituído por uma molécula de água, o mesmo acontecendo com os vértices do tetraedro regular, mas orientados diferentemente como se observa no esquema, isto tudo em consonância com as explicações anteriormente dadas.

(De modo a não complicar as figuras, apenas representamos em cada esquema uma molécula de água. Também não foram consideradas nos mesmos as devidas proporções.)

Entre outros solventes eletrolíticos temos o  $\text{NH}_3$  líquido, enquanto os solventes dos compostos orgânicos como sulfeto de carbono, benzeno, éter e outros, possuindo baixa constante dielétrica não podem, como já foi mencionado, dissolver compostos inorgânicos, muito embora a exceção já citada. De um modo geral, compostos iônicos se dissolvem em líquidos polares e compostos não iônicos se dissolvem em líquidos não polares.

Quando um solvente eletrolítico como a água dissolve um composto orgânico como açúcar, explica-se que o fenômeno é devido ao enfraquecimento das forças de coesão entre as suas moléculas que são, no caso, os "nós" da grade do cristal.

Em todos os casos, a dissolução de um soluto sólido é facilitada pela trituração, agitação, e aquecimento do sistema (esta última condição favorece, se a curva de solubilidade do soluto, for ascendente com o aumento de temperatura).

À trituração do soluto resulta no acentuado aumento de sua superfície exposta ao solvente e conseqüentemente na maior rapidez de dissolução.

A agitação dificulta a possibilidade de uma saturação prematura do sistema.

O aquecimento provoca um aumento da energia cinética das moléculas do solvente e, portanto, torna-se maior o número de choques das mesmas contra a superfície do soluto, na unidade de tempo.

## 1.7 — Dissociação Iônica e Ionização

Quando estudamos a formação dos compostos em função da estrutura do átomo, vimos que eles podem ser iônicos ou moleculares.

Quando são iônicos e solúveis em água, dá-se a dissociação iônica formando, no caso, soluções iônicas (sendo os íons hidratados, como já sabemos).

Estes íons se mantêm em movimentos desordenados, orientando-se todavia no campo da corrente elétrica, o mesmo acontecendo com os íons de um eletrólito em fusão, portanto neste caso sem o concurso da água.

Esta propriedade pode ser facilmente verificada de modo elementar, quando fazemos uma solução aquosa de um eletrólito (ou mesmo um composto iônico em fusão) substituir parte de um fio condutor num circuito elétrico que deva manter uma lâmpada acesa, de acordo com o seguinte esquema:

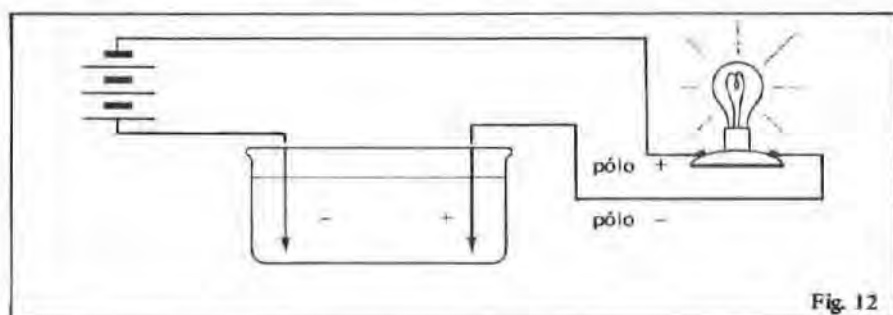


Fig. 12

Repetindo-se esta experiência com uma solução aquosa de açúcar que é uma substância molecular, a lâmpada não se acenderá, o que prova a inexistência de íons.

Todavia, há compostos moleculares como os gases  $\text{NH}_3$ ;  $\text{HI}$ ;  $\text{HCl}$ ;  $\text{H}_2\text{S}$  e outros que sendo dissolvidos em água dão origem a íons, não obstante por um mecanismo diferente daquele que se processa comumente com compostos iônicos. Trata-se, neste caso, do fenômeno denominado ionização.

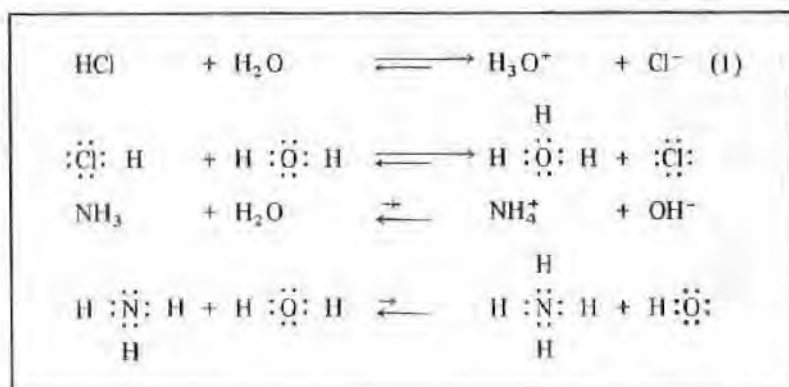
No caso do cloridreto, a maior parte de suas moléculas terá seu próton atraído pela parte negativa da água, formando "cátions hidrônio" e conseqüentemente "ânions cloreto". Na realidade, todas as moléculas dissolvidas participam deste fenômeno uma vez que se trata de um equilíbrio dinâmico o qual se estabelece em virtude de reações, que ocorrem nos dois sentidos (o assunto referente a equilíbrio dinâmico será desenvolvido no capítulo Equilíbrio Químico).

Pela dissolução do  $\text{NH}_3$  em água, idêntico equilíbrio se estabelece, muito embora incomparavelmente menos deslocado para a direita do que ocorre no equilíbrio estabelecido pela dissolução do cloridreto em água.

A reação entre  $\text{NH}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , consiste na transferência de um próton da água para o  $\text{NH}_3$ . Deste mecanismo formam-se os íons  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{OH}^-$ .

Como ficou explicado anteriormente no resumo sobre formação dos compostos, vimos que, existindo entre dois átomos um par de elétrons fornecido apenas por um dos átomos participantes de uma ligação, esta será uma ligação dativa.

Este tipo de ligação, não ocorre somente em compostos, pois ela pode também ser responsável pela existência de certos íons, como no caso em estudo, pela existência dos cátions  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Para melhor elucidação, formulemos as reações correspondentes.



Obs.: Reveja as representações estruturais dos cátions amônio e hidrônio no cap. 1-2.

## 1.8 — Noções sobre a Teoria Protolítica de Brönsted e Lowry

Pela teoria protolítica criada por Brönsted e Lowry sobre ácidos e bases, na reação (1) o HCl é o ácido e a água é a base, enquanto o cátion  $\text{H}_3\text{O}^+$  e o ânion  $\text{Cl}^-$  são respectivamente o ácido e a base.

Na reação (2) que também é um sistema reversível, atuam como ácido e como base, a  $\text{H}_2\text{O}$  e o  $\text{NH}_3$  respectivamente enquanto os íons  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{OH}^-$  representam o ácido e a base do equilíbrio.

Isto em obediência ao conceito por eles emitido que é o seguinte: ácido é toda partícula (molécula ou íon) capaz de ceder próton(s) e base é toda partícula (molécula ou íon) capaz de captar próton(s).

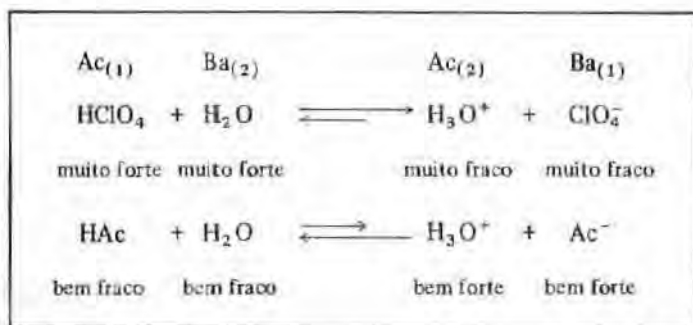
De maneira análoga às reações de oxido-redução onde se tem transferência de elétrons de um átomo (ou de um íon) para outro, temos segundo este conceito para ácidos e bases, a passagem de próton(s) de uma partícula (molécula ou íon) para outra.

Por esta razão dizemos que o ácido<sub>(1)</sub> e a base<sub>(1)</sub> estão conjugados, o mesmo ocorrendo com o ácido<sub>(2)</sub> e a base<sub>(2)</sub>, isto porque a doação do próton

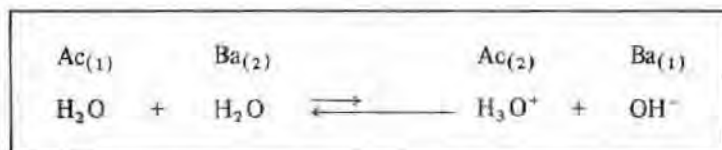


pelo ácido<sub>(1)</sub> resulta a formação da base<sub>(2)</sub> e a recepção do próton pela base<sub>(2)</sub>, isto porque a doação do próton pelo ácido<sub>(1)</sub> resulta a formação do ácido<sub>(2)</sub>.

Quanto mais forte for um ácido, tanto mais fraca será a sua base conjugada e quanto mais forte for uma base, tanto mais fraco será o seu ácido conjugado. Para melhor elucidação vejamos o que ocorre com o fortíssimo ácido perclórico em solução aquosa e em seguida, o comportamento do fraco ácido acético também em solução aquosa.



Neste resumo sobre o assunto, lembremos ainda que, na água, uma pequeníssima parte de suas moléculas apresenta este fenómeno, o que explica a existência dos íons  $H_3O^+$  e  $OH^-$  na água, embora em quantidade muito reduzida. Neste caso, algumas moléculas atuam como ácido<sub>(1)</sub> e outras, como base<sub>(2)</sub>, isto é:



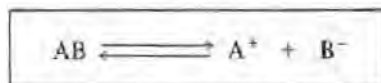
Como a água, o mais importante dos solventes pode numa oportunidade atuar como ácido e, em outra, como base, segundo este conceito ela se denomina solvente anfiprótico. Como exemplo de um solvente que não fornece e nem recebe próton, portanto aprótico, temos o benzeno já citado entre os solventes orgânicos.

*Nota:* Apenas, como curiosidade, lembremos que o próprio cátion hidrônio, é também hidratado e, neste caso, o número de coordenação do próton é variável, podendo existir além do  $H_3O^+$  e  $H_7O_3^+$ , outras possibilidades. Como se pode ver, a teoria de Brønsted e Lowry só foi abordada por nós nos aspectos necessários e dar aos alunos uma visão do conceito atual sobre ácidos e bases. Maior desenvolvimento sobre o assunto, inclusive outra teoria moderna que é devida a Lewis, poderá ser estudada, na Química Geral.

## 1.9 — Grau de Dissociação (ou de ionização)

Antes de definirmos grau de dissociação, lembremos que por dissolução de um eletrólito num solvente polar ou por fusão ao eletrólito, tem-se a dispersão de íons (no caso de ser a água o solvente, os íons serão hidratados como já foi explicado). Também os íons formados pelo fenômeno da ionização ficam dispersos e hidratados da mesma maneira.

Representemos os três casos pela equação geral:



Nesta equação,  $A^+$  e  $B^-$  representam os íons de modo simplificado e AB, o eletrólito ou então, um composto molecular que, pela ação do solvente sofre a ionização (como exemplos deste caso, lembremos o que foi explicado para os compostos  $NH_3$  e  $HCl$  dissolvidos em água).

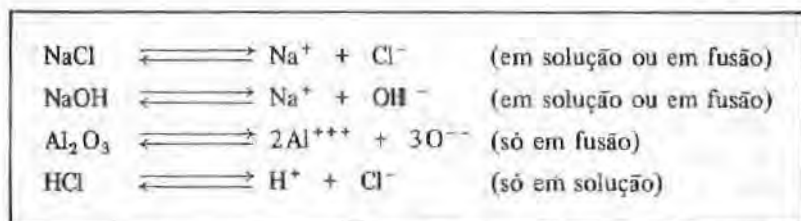
O sinal *biszigital*, que separa os dois membros da equação genérica do fenômeno, explica a existência de um equilíbrio dinâmico entre os íons e a parte não dissociada ou ainda entre os íons e a parte não ionizada.

Ele explica que o incessante fenômeno da dissociação ou da ionização, é, a partir de um dado instante, exatamente compensado pelo fenômeno da recomposição, fenômeno este ocasionado pela reação entre os íons  $A^+$  e  $B^-$  formando a substância AB. Esta reação é iniciada desde o instante em que na solução começam a aparecer os referidos íons que são provenientes da simples dissociação ou ainda, da ionização, como foi explicado.

À medida que a velocidade da reação no sentido  $AB \longrightarrow A^+ + B^-$  vai diminuindo, a velocidade da reação no sentido  $A^+ + B^- \longrightarrow AB$  vai aumentando e, quando as duas se igualam, atinge-se o equilíbrio.

Façamos uma comparação entre este tipo de equilíbrio com o equilíbrio estabelecido entre uma pessoa e uma escada rolante, se aquela tentasse subir a escada que serve para descer, com velocidade igual à da escada (o desenvolvimento do assunto sobre equilíbrio químico será convenientemente desenvolvido quando tratarmos de Equilíbrio Químico).

Tomemos, como exemplos, de modo já simplificado, os seguintes equilíbrios:



Embora não seja correta (a não ser para substâncias moleculares), usamos em certos casos, por conveniência, a designação de moléculas para substâncias formadas por íons como NaCl, NaOH, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc. (sendo também comum o uso das expressões como: um mol de átomos x ou um mol de íons x, etc.). Chama-se grau de dissociação, a razão entre o número de moléculas dissociadas (ou ionizadas) e o número de moléculas dissolvidas.

fazendo  $\left\{ \begin{array}{l} \alpha = \text{grau de dissociação (ou de ionização)} \\ n' = \text{número de moléculas dissociadas (ou ionizadas)} \\ n = \text{número de moléculas dissolvidas ou antes da dissociação} \end{array} \right.$

De acordo com a definição temos que:

$$\alpha = \frac{n'}{n}$$

O grau de dissociação, além de aumentar com a temperatura e com a diluição, como demonstraremos oportunamente, varia de um eletrólito para outro, sob as mesmas condições.

Em função do grau de dissociação, podemos avaliar, por exemplo, qual de dois ácidos é o mais forte, ou qual entre duas bases é a mais forte, ou, ainda, qual de dois sais é o mais dissociável (portanto, mais eletrólito).

Quanto maior for a força de um ácido, tanto maior será a quantidade de íons H<sup>+</sup> ou H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> imediatamente postos a reagir.

Pela mesma razão, quanto mais forte for uma base, tanto maior será a quantidade de íons OH<sup>-</sup> imediatamente em condições de reagir.

Poderemos experimentalmente verificar, de modo aproximado, a diferença entre graus de dissociação, se repetirmos sempre da mesma maneira, para algumas substâncias, a experiência anterior da lâmpada, já usada para demonstrar a eletrocondutividade de soluções eletrolíticas. Para este ensaio podemos preparar soluções aquosas de algumas substâncias, com iguais concentrações molares à mesma temperatura e então classificaremos, por exemplo:

- 1º – como ácido forte, HCl
- 2º – como ácido fraco, HAc.
- 3º – como base forte, NaOH
- 4º – como base fraca, NH<sub>4</sub>OH
- 5º – como sal muito dissociável, NaCl
- 6º – como sal pouco dissociável, HgCl<sub>2</sub>

A maior ou menor intensidade luminosa servirá de resposta ao teste, pois ela será função do grau de dissociação (ou grau de ionização).

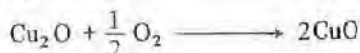
Na tabela a seguir, temos o grau de dissociação (ou de ionização) de alguns eletrólitos determinados pela correspondente eletrocondutividade em soluções 0,1 N a 18°C.

ÁCIDOS		BASES	
HI	0,95	NaOH	0,91
HBr	0,93	KOH	0,91
HCl	0,92	Ba(OH) <sub>2</sub> (Ba <sup>++</sup> , 2OH <sup>-</sup> )	0,77
HNO <sub>3</sub>	0,92		
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (H <sup>+</sup> , HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	0,61	NH <sub>4</sub> OH	0,013
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (2H <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	0,50		
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (H <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	0,27	SAIS	
HF	0,085	KCl	0,86
		NaCl	0,85
H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,0134	KNO <sub>3</sub>	0,83
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (H <sup>+</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	0,0017	AgNO <sub>3</sub>	0,82
H <sub>2</sub> S (H <sup>+</sup> , SH <sup>-</sup> )	0,0006	NaH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,80
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (H <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	0,000077	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (2Na <sup>+</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	0,70
HCN	0,000065		
		CuSO <sub>4</sub>	0,39
		HgCl <sub>2</sub> (Hg <sup>++</sup> , 2Cl <sup>-</sup> )	< 0,10

tabela 1

### 1.10 — Conceito de Óxido-Redução e Balanceamento de Equações de Óxido-Redução

O conceito antigo de oxidação se referia a reações do tipo:



nas quais o oxigênio forma óxidos, reagindo com elementos ou reagindo com óxidos que se transformam em óxidos mais oxigenados.

O oxigênio seria portanto o agente oxidante típico.

Entretanto, em reações como:



observa-se que os elementos S e P e também os cátions  $Cu^+$  e  $Fe^{2+}$  experimentam a mesma variação na valência que nas reações com o oxigênio. Esta variação, que resulta no aumento da valência positiva e, conseqüentemente, na diminuição da valência negativa, passou também a ser considerada "oxidação"

Por outro lado, o conceito antigo de redução se referia às reações nas quais ocorria a eliminação de oxigênio de um composto, e neste caso seria o hidrogênio o redutor típico.

Todavia, nestas reações, o elemento que perde oxigênio recebe um aumento em sua valência negativa e conseqüentemente uma diminuição de sua valência positiva. Porém, como este tipo de variação também pode ocorrer em outras reações onde o hidrogênio não toma parte, o conceito de redução foi necessariamente mudado. Portanto, o aumento de valência negativa, que é acompanhado da diminuição da valência positiva de um elemento ou de um radical, passou também a ser considerado "redução". Entre os exemplos dados consideremos mais uma vez a reação.



que é ionicamente representada pela equação.



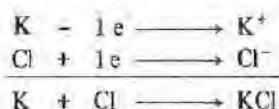
Observa-se que o íon ferroso ( $Fe^{++}$ ) se transforma no íon férrico ( $Fe^{+++}$ ) (oxidação) e a molécula de cloro ( $Cl_2$ ) se transforma no íon cloreto ( $Cl^-$ ) (redução), adquirindo portanto carga negativa.

Como a passagem do  $Fe^{++}$  a  $Fe^{+++}$  se dá com a perda de um elétron do  $Fe^{++}$ , e a passagem do  $Cl_2$  a  $2Cl^-$  se dá com a recepção de dois elétrons pela molécula do cloro, podemos escrever:



Isto nos permite concluir que, em qualquer reação onde um elemento (ou um radical) perde um ou mais elétrons, ele se oxida e quando ganha um ou mais elétrons, ele se reduz.

A óxido-redução (ou reação de redox) tanto se dá em solução, como também na formação de certos compostos obtidos diretamente de seus componentes no seu estado normal, como, por exemplo, na formação do KCl pela combustão do potássio em atmosfera de cloro, isto é:



Obs.: o emprego das expressões "valência positiva" e "valência negativa" foi mantido desde o início deste assunto em lugar de "número de oxidação", por julgarmos que assim torna-se mais fácil transmitir ao aluno os conceitos de oxidação e redução.

Entre os agentes oxidantes mais encontrados na prática analítica temos: halogênios e os íons: permanganato, dicromato e nitrato.

Entre os agentes redutores temos: dióxido de enxofre e os íons: sulfeto, cloreto, iodeto e o cátion estanhoso.

Contudo, não devemos encarar a atuação de tais agentes no sentido absoluto.

Em todos os processos de óxido-redução sempre os oxidantes e os redutores reagem entre si em proporções equivalentes.

Baseado neste princípio temos o *método de balanceamento de equações pela óxido-redução*, para todas as reações onde ocorre o fenômeno em questão.

Este processo foi introduzido por O.C. Johnson em 1880. O fundamento do processo se baseia portanto na variação do número de elétrons dos elementos envolvidos no fenômeno da óxido-redução.

Johnson empregou o termo *ligação positiva* ou *negativa*; outros empregaram a palavra *valência* ou ainda, "número de oxidação", para expressar a mesma grandeza.

A expressão mais usada (que é devida a Mac. Alpine e Soule) é *número de oxidação* cuja abreviação é n. de o.

Para sabermos qual seja o número de oxidação ou estado de oxidação de um elemento num composto, precisamos, na maioria dos casos, ter conhecimento não só da fórmula estrutural do composto, bem como dos valores relativos das eletronegatividades dos elementos em jogo.

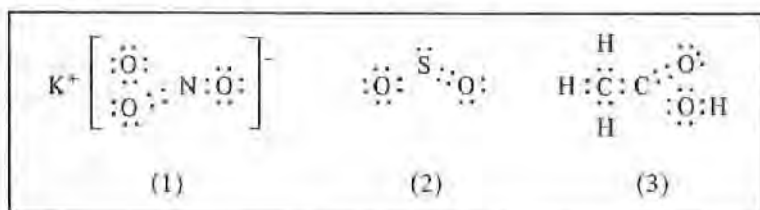
Evidentemente, tais conhecimentos são exigidos quando desejamos saber por exemplo qual o número de oxidação dos elementos N, S e C em compostos como:  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_2$  (ácido acético) etc., nos quais existem ligações por covalências (podendo ou não existir uma ou mais ligações iônicas). Obviamente, para compostos do tipo NaCl, CaO, NaH nos quais só existem ligações iônicas, não haverá nenhuma dificuldade em se saber qual seja o número de oxidação dos elementos em jogo.

"Denomina-se número de oxidação de um átomo ligado a outro (ou a outros) por covalências normais ou doadoras, a carga que este átomo adquiriria se ele se

desligasse dos demais átomos aos quais se acha ligado, permanecendo, com os elementos mais eletronegativos, os pares de elétrons que estabeleciam as ligações" (veja o conceito de eletronegatividade no Cap. I item 1.3.)

Pelo exposto, vejamos quais sejam os números de oxidação dos elementos N, S e C nos compostos  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{SO}_2$  e  $\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_2$  sabendo que os valores correspondentes às eletronegatividades dos elementos em jogo são as seguintes: 3,5 para o O; 3,1 para o N; 2,5 para o S e 0,8 para o K.

Primeiramente representemos as fórmulas eletrônicas destes compostos, e, a seguir, apliquemos em cada caso, o conceito enunciado.



Pelo exame destas estruturas conclui-se que:

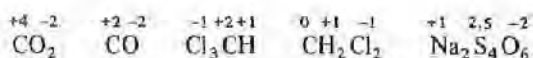
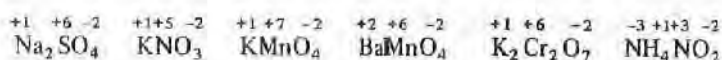
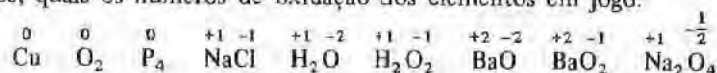
- 1º) No exemplo (1) dado o suposto desligamento do N dos átomos de oxigênio e conseqüentemente a perda de seus cinco elétrons para os átomos de O, dada a sua maior eletronegatividade, resultará para o N, número de oxidação igual a +5.
- 2º) No exemplo (2), no qual o S, além de apresentar um par de elétrons isolado, é, também, como no caso anterior, uma covalência doadora conclui-se pelo mesmo raciocínio, que seu número de oxidação é +4.
- 3º) No exemplo (3) é fácil concluir que na suposta separação, o carbono ligado aos hidrogênios reterá destes os três elétrons, porém, o carbono ligado aos oxigênios perderá para estes, três de seus elétrons e por isso resultará para o carbono, número de oxidação igual a zero, pois  $(+3 + (-3) = 0)$ .

À mesma conclusão chegaremos considerando o composto  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$  (cloro de vinilideno) no qual um dos carbonos receberia dois elétrons dos hidrogênios, enquanto o outro carbono entregaria dois elétrons para os dois cloros. Desta maneira, também neste caso, resulta para o carbono número de oxidação igual a zero pois  $[+2 + (-2) = 0]$ . Se ainda como exemplo, considerarmos o composto  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , tendo em mente a sua fórmula estrutural, concluiremos que o número de oxidação do S é igual a +2, isto porque um dos enxofres está com o elétron de valência de um dos átomos de sódio, e o outro enxofre cederia cinco de seus seis elétrons aos três átomos de oxigênio, portanto  $[+5 + (-1) = 4]$ . Logo, sendo quatro o número total de elétrons que seriam cedidos, tudo se passa como se cada enxofre cedesse dois elétrons, e por isso dizemos que o número de oxidação do enxofre neste composto é +2.

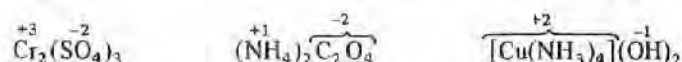
Além de sabermos que a soma algébrica dos números de oxidação de todos os átomos que formam um composto é igual a zero, e que também é igual a zero o número de oxidação de todas as substâncias simples, precisamos, além dos conhecimentos adquiridos, ter presentes as seguintes regras.

- 1ª) o número de oxidação do oxigênio em todos os seus compostos é sempre igual a  $-2$ , a não ser que se trate de um peróxido, de um polióxido ou do composto  $OF_2$ ; nos peróxidos é  $-1$ , nos polióxidos é  $-\frac{1}{2}$  e no  $OF_2$  é  $+2$ .
- 2ª) em todos os compostos hidrogenados que não sejam hidretos metálicos, o hidrogênio possui número de oxidação igual a  $+1$ , pois nos hidretos metálicos é  $-1$ .
- 3ª) os metais alcalinos em todos os seus compostos possuem número de oxidação igual a  $+1$ ; os alcalino-terrosos, igual a  $+2$  e os metais terrosos leves, igual  $+3$ .
- 4ª) os halogênios nos compostos binários apresentam sempre como número de oxidação o valor  $-1$ ; todavia, em compostos como o  $BrCl$  (cloreto de bromo), o cloro funciona como número de oxidação igual a  $-1$  e o bromo, com número de oxidação igual a  $+1$  (consultar na tabela as suas eletronegatividades).

Vejamos nos exemplos a seguir, entre os quais figuram elementos e compostos, quais os números de oxidação dos elementos em jogo.



Se não considerarmos o desdobramento de um íon composto em seus elementos, teremos como resultado a carga do íon. Exemplos:



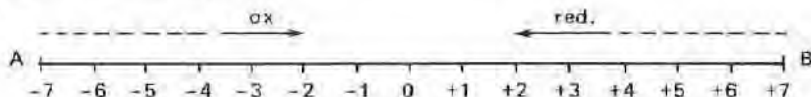
Determinação do número de oxidação de um elemento presente num íon. Suponhamos que se pretenda conhecer o número de oxidação do cloro no íon  $ClO_2^-$ . Se a carga do íon é no caso igual a  $-1$  e o número de oxidação do oxigênio é  $-2$  (pela regra 1ª), precisamos, para obter o número de oxidação pretendido, apenas resolver a expressão:

$$[2 \text{ vezes o número de oxidação do oxigênio} + \text{o número de oxidação do cloro} = -1] \text{ ou seja: } [2(-2) + n.\text{de o do cloro} = -1] \text{ ou } [-4 + n.\text{de o do cloro} = -1] \text{ donde } n.\text{de o do cloro} = +3.$$



## Balanciamento de Equação de Óxido-redução

Para facilitar a verificação da variação dos números de oxidação dos elementos, podemos nos basear na escala a seguir, a qual também indica que qualquer variação no sentido de A para B corresponde a uma oxidação e no sentido de B para A, uma redução.



Tomemos como primeiro exemplo a reação entre cloreto férrico e cloreto estanhoso colocando sobre os íons os respectivos números de oxidação.

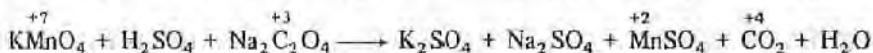


Como o número de oxidação do ferro passa de +3 a +2 e o do estanho, de +2 a +4, nada acontecendo com o número de oxidação do ânion cloreto, concluímos que: 1º) cada íon  $\text{Fe}^{+++}$  recebe um elétron (redução), sendo ele o agente oxidante, 2º) cada íon  $\text{Sn}^{++}$  cede dois elétrons (oxidação), sendo ele o redutor. Como o número de elétrons recebidos pelo íon  $\text{Fe}^{+++}$  deve ser igual ao de elétrons cedidos pelo íon  $\text{Sn}^{++}$ , precisamos usar como coeficientes das duas substâncias na reação, números que correspondam exatamente a esta variação, e neste caso será 2 para o  $\text{FeCl}_3$  e 1 para o  $\text{SnCl}_2$ . Quanto aos coeficientes das substâncias que figuram no outro membro da equação (produtos da óxido-redução), não haverá dificuldade uma vez que eles serão função dos números já convenientemente usados como coeficientes das substâncias que sofreram o fenômeno da óxido-redução. Assim sendo, teremos 2 para o  $\text{FeCl}_2$  e 1 para o  $\text{SnCl}_4$ , embora o coeficiente 1, como nas expressões algébricas, não precise figurar. A equação balanceada será portanto:



Quando nas reações deste tipo participam substâncias que não são envolvidas no fenômeno da óxido-redução, os seus coeficientes são acertados depois de conhecidos os coeficientes das substâncias oxidante e redutora, bem como os das substâncias resultantes da reação entre as mesmas.

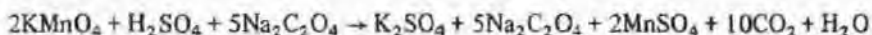
Tomemos como segundo exemplo uma reação mais complexa e substituamos a explicação detalhada (como no primeiro exemplo) por um esquema mais prático.



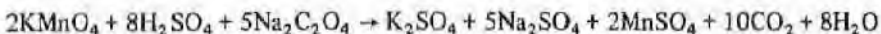
O manganês passando de +7 para +2 ganha 5 elétrons, sendo portanto reduzido. Logo, o manganês é o agente oxidante.

Cada carbono, passando de +3 para +4, cede 1 elétron, portanto dois carbonos cedem 2 elétrons.

Conclusão: 2 será o coeficiente do  $\text{KMnO}_4$  e 5 será o coeficiente do  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  e quanto aos coeficientes do  $\text{CO}_2$  e dos sais formados, facilmente se conclui:



Como os sulfatos já estão todos acertados, conclui-se que o coeficiente do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  é 8 e, conseqüentemente, o da água também será 8. Logo, a equação balanceada será:



Seguindo ainda o mesmo raciocínio, balanceemos as equações a seguir:



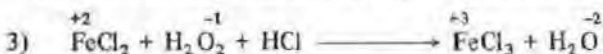
como 2 crômios perdem 6e e 1 iodeto ganha 1 e temos:



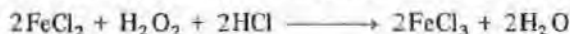
como o manganês ganha 5e e o oxigênio do  $\text{H}_2\text{O}_2$  perde 1e temos:



observe que nesta reação o  $\text{H}_2\text{O}_2$  é substância redutora



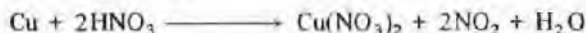
como o ferro perde 1e e o oxigênio do  $\text{H}_2\text{O}_2$  ganha 1e temos



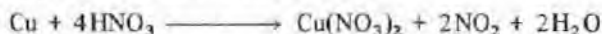
observe que neste caso o  $\text{H}_2\text{O}_2$  é a substância oxidante.



primeiramente temos:



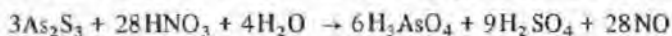
porém, no  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  temos  $2\text{NO}_3^-$  que não sofreram redução, logo, temos que somar mais  $2\text{HNO}_3$  no primeiro membro, e conseqüentemente, mais uma água no segundo membro, e então temos:



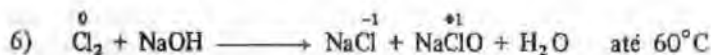
Se o ácido nítrico fosse diluído teríamos  $\text{NO}$  em lugar de  $\text{NO}_2$ , logo:



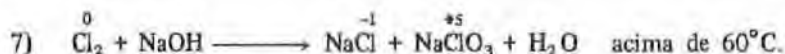
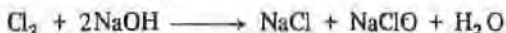
como o  $\text{As}_2\text{S}_3$  perde no total 28e e o nitrogênio ganha 3 e temos:



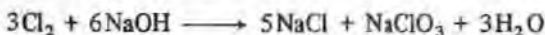
observe que tivemos que colocar  $4\text{H}_2\text{O}$  no primeiro membro da equação.



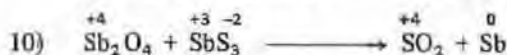
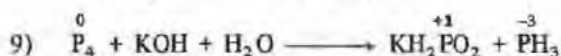
em se tratando de uma reação deste tipo (reação de desproporcionamento ou de auto-óxido-redução), equilibra-se da direita para a esquerda e em certos casos recorre-se ao método das tentativas. Neste exemplo, basta multiplicar por 2 o NaOH, e a equação ficará balanceada, já que 1 é o coeficiente dos dois sais formados, logo:



como os coeficientes dos sais formados, deverão ser 5 e 1 respectivamente, a equação balanceada será:



Como últimos exemplos, consideremos apenas nas equações dadas os números de oxidação dos elementos que sofrem óxido-redução e em seguida a equação devidamente balanceada.



## 1.11 — Balanceamento de Equações pelo Método do Íon Elétron

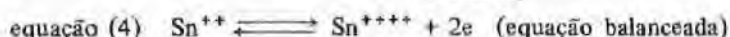
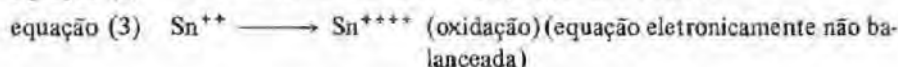
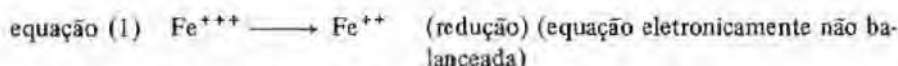
Este método é particularmente empregado para equações iônicas em solução aquosa, como aliás acontece com a maioria das reações que ocorrem na análise qualitativa. Muitas vezes a representação de uma reação pela equação iônica apresenta vantagem, uma vez que só põe em evidência o que mais interessa na reação. O método em questão consiste inicialmente em se dividir a equação dada em duas equações parciais de modo que uma corresponda à oxidação e a outra

à redução. Como a água sempre participa da solução, ela poderá fornecer aos íons oxidantes e redutores os íons  $H^+$  e  $OH^-$ , sempre que necessário para o acerto das equações parciais. Como nos processos de óxido-redução sempre ocorre transferência de um ou mais elétrons, estes devem ser convenientemente somados a um dos membros de cada reação parcial, de modo a completar o equilíbrio eletrônico. Consideremos, para explicar este processo, algumas reações que serviram de exemplos para a explicação do método anterior.

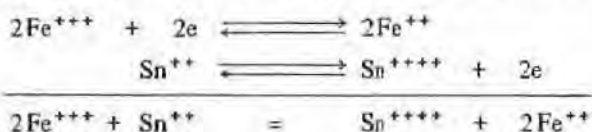
Adotemos para as explicações a seguir, as seguintes convenções:

- 1ª) uma única seta, para indicar uma reação não balanceada;
- 2ª) duas setas paralelas, com sentidos contrários, para indicar uma reação reversível atômica e eletronicamente balanceada;
- 3ª) o sinal de igualdade, para indicar a reação iônica final, devidamente balanceada.

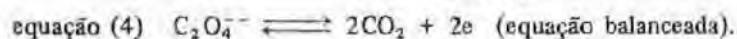
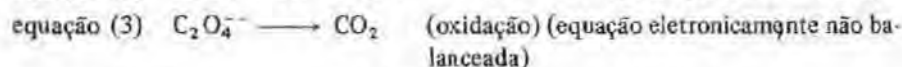
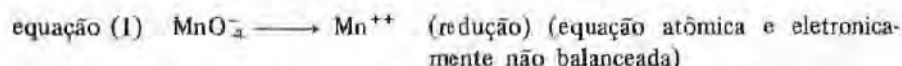
Tomemos como primeiro exemplo a reação entre cloreto férrico e cloreto estanhoso, levando em conta apenas os íons que sofrem modificação em seus números de oxidação.



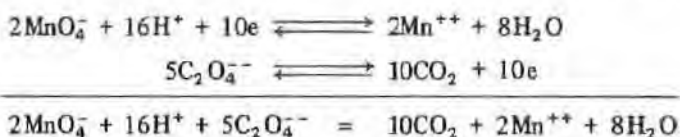
Multiplicando por 2 a equação (2) e somando a equação resultante com a equação (4), teremos a equação iônica devidamente balanceada, ou seja:



Como segundo exemplo tomemos a reação entre os íons  $C_2O_4^{2-}$  e  $MnO_4^-$  em meio ácido. Seguindo o mesmo raciocínio, teremos:

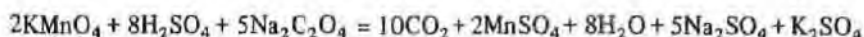


Multiplicando a equação (2) por 2, a equação (4) por 5 e somando as equações resultantes, teremos a equação final, balanceada, ou seja:



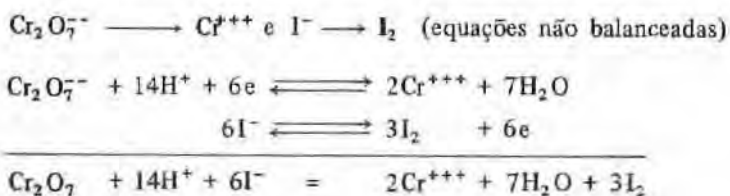
Para se transformar esta equação numa equação completa, basta acrescentar aos ânions  $\text{MnO}_4^-$  e  $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$  os cátions (por exemplo,  $\text{K}^+$  e  $\text{Na}^+$ ) e ao cátion  $\text{Mn}^{++}$ , o ânion correspondente ao íon  $\text{H}^+$  (no caso, o ânion  $\text{SO}_4^{--}$ ).

Obviamente, os cátions  $\text{K}^+$  e  $\text{Na}^+$  figurarão também no segundo membro, acompanhados do ânion  $\text{SO}_4^{--}$  e então, teremos:

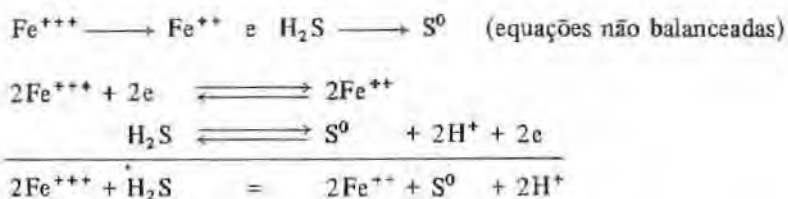


Complementando este resumo sobre balanceamento pelo método do íon elétron, vejamos ainda alguns exemplos, sem contudo, repetir as explicações.

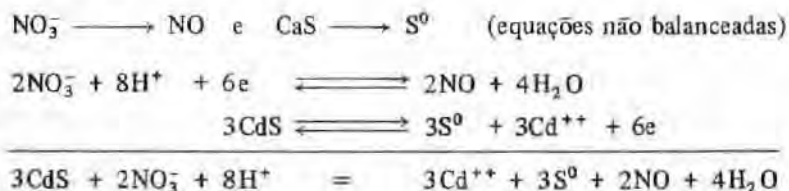
1º) redução do íon  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$  pelo íon  $\text{I}^-$  em meio sulfúrico



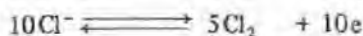
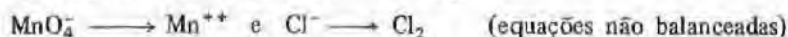
2º) redução do íon  $\text{Fe}^{+++}$  pelo  $\text{H}_2\text{S}$



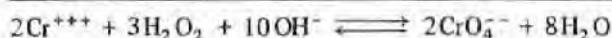
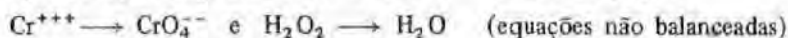
3º) ação do  $\text{HNO}_3$  sobre o  $\text{CdS}$



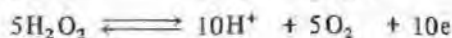
4º) ação do HCl concentrado sobre o  $\text{MnO}_4^-$



5º) ação da água oxigenada sobre o íon  $\text{Cr}^{+++}$  em meio alcalino



6º) ação da água oxigenada sobre o  $\text{MnO}_4^-$



Terminado este assunto, continuaremos a usar nas reações balanceadas não reversíveis uma única seta, e duas setas contrárias, para os sistemas reversíveis. Contudo, grande parte dos autores usa de preferência as convenções já apontadas no início deste assunto, para distinguir as reações incompletas como também as não balanceadas, das reações balanceadas, reversíveis ou não.

## 1.12 — Lei de Nernst ou da Distribuição

A Lei de Nernst também denominada Lei da Partição ou da Distribuição pode ser assim enunciada:

“Quando uma substância se encontra em presença de dois de seus solventes imiscíveis entre si, ela se distribui em cada um deles em partes proporcionais à sua solubilidade nos mesmos, de modo que suas concentrações nos dois solventes guardam entre si uma relação constante”

A constante a que a lei se refere denomina-se “coeficiente de partição” ou “coeficiente de repartição”. Obviamente o valor deste coeficiente depende também da temperatura, mas independe de outras substâncias eventualmente presentes.

A lei em questão é consequência da existência de um equilíbrio entre as duas soluções que encerram um soluto comum, como exemplificaremos a seguir.

Seja o sistema formado por  $I_2$ ,  $H_2O$  e  $Cl_4C$ .

Sendo a solubilidade do  $I_2$  no  $Cl_4C$  (a  $25^\circ C$ ), 85 vezes maior do que na água, o coeficiente de distribuição do  $I_2$  entre  $Cl_4C$  e  $H_2O$ , será 85.

Logo, temos: 
$$K = \frac{C_{I_2}(Cl_4C)}{C_{I_2}(H_2O)} = 85$$

Isto explica que se tivermos  $I_2$  em solução aquosa e juntarmos a esta solução o  $Cl_4C$ , o  $I_2$  se dissolverá neste solvente segundo o coeficiente indicado, portanto, em cada ml de  $Cl_4C$  haverá 85 vezes mais iodo do que em cada ml de  $H_2O$ .

Como as duas soluções são imiscíveis, podemos com auxílio de um funil de decantação, separar uma solução da outra, e se houver interesse separa-se o  $Cl_4C$  do  $I_2$ , por destilação.

A operação de extração do iodo da solução aquosa não se faz de uma só vez, mas aos poucos, isto é, divide-se o  $Cl_4C$  a ser empregado, em várias porções, e executa-se a operação três, quatro ou mais vezes.

Assim procedendo estaremos aplicando a lei em estudo e, como resultado, a quantidade de  $I_2$  não extraída será muitas vezes menor do que se a extração fosse realizada com apenas uma operação, usando todo o  $Cl_4C$  de uma só vez.

Se em lugar do  $Cl_4C$  o solvente empregado for o  $Cl_3CH$  à mesma temperatura, o coeficiente de distribuição será 130, e no caso de ser o  $CS_2$  o coeficiente será 630.

Como veremos oportunamente na pesquisa dos íons iodeto e brometo, estes são oxidados a iodo e a bromo respectivamente sendo a oxidação controlada, de modo que o iodo (primeiro a aparecer) não passe rapidamente a iodato, como será explicado quando tratarmos destes dois íons.

À solução que encerra um dos halogênios (o iodo ou então o bromo, que aparece depois) junta-se uma substância orgânica não oxigenada que seja solvente de ambos os halogênios, porém imiscível com a solução.

Neste caso teremos, no referido solvente, elevada concentração de iodo, com a sua característica cor violeta.

Após a transformação do iodo em iodato, que é incolor, veremos em seu lugar o aparecimento de uma coloração castanho-avermelhada que é devida ao bromo, cuja solubilidade é também muito maior no solvente empregado que no restante do sistema.

Outra aplicação semelhante ocorre na pesquisa do íon  $CrO_4^{2-}$  pela sua transformação no ácido percrômico que é mais solúvel no éter do que na água.

A solução etérea de ácido percrômico apresenta uma cor azul bem mais pronunciada, uma vez que a concentração desta substância no éter é muito mais elevada que no resto da solução.

Pela mesma razão, junta-se álcool amílico à solução de cobalto-tiocianato de amônio  $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_6]$ , para que uma intensa coloração azul no álcool, evidencie a presença do cátion  $\text{Co}^{++}$ .

Também na pesquisa do cátion  $\text{Fe}^{+++}$  pelo ânion tiocinato usa-se, pela mesma razão, o éter como dissolvente do composto formado e, neste caso, a solução etérea formada apresenta uma cor intensamente vermelha.

Vejamus ainda, como aplicação da lei de Nernst, a maneira como proceder a extração de certo soluto de um solvente, pelo emprego de outro solvente no qual ele seja mais solúvel. Suponhamos que o trabalho consista em se ter que extrair o iodo de uma solução aquosa, por intermédio do solvente clorofórmio

Para se extrair o iodo de uma solução formada por 2 mg de  $\text{I}_2$  e 10 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ , e dispondo-se de 6 ml de  $\text{Cl}_3\text{CH}$ , pergunta-se:

- 1º) se a extração for realizada em três operações, usando-se em cada uma 2 ml do  $\text{Cl}_3\text{CH}$ , qual será a quantidade de  $\text{I}_2$  restante na solução aquosa?
- 2º) se a extração for realizada com uma única operação, usando-se os 6 ml de  $\text{Cl}_3\text{CH}$  de uma só vez, qual será a quantidade de  $\text{I}_2$  não extraída?

Sabe-se que o coeficiente de distribuição do iodo entre  $\text{Cl}_3\text{CH}$  e  $\text{H}_2\text{O}$  é 130. Consideremos primeiramente a extração em três operações.

Como  $\frac{\text{Cl}_2(\text{Cl}_3\text{CH})}{\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})} = 130$  temos na 1ª extração:

$$\frac{\frac{2 - x}{2}}{\frac{x}{10}} = 130 \quad \text{donde } x \approx 0,074 \text{ mg}$$

sendo  $x$  a quantidade de  $\text{I}_2$  restante nos 10 ml da solução aquosa após a 1ª extração

$$2^\text{a} \text{ extração: } \frac{\frac{0,074 - x'}{2}}{\frac{x'}{10}} = 130 \quad \text{do } x' \approx 0,00274 \text{ mg.}$$

sendo  $x'$  a quantidade de  $\text{I}_2$  restante nos 10 ml da solução aquosa após a 2ª extração.

$$3^\text{a} \text{ extração: } \frac{\frac{0,00274 - x''}{2}}{\frac{x''}{10}} = 130 \quad \text{donde } x'' \approx 0,000104 \text{ mg}$$

sendo  $x''$  a quantidade  $\text{I}_2$ , restante nos 10 ml da solução aquosa após a última extração.



Consideremos, a seguir, a extração realizada com uma única operação.

$$\text{Como } \frac{C_{I_2}(\text{Cl}_3\text{CH})}{C_{I_2}(\text{H}_2\text{O})} = 130 \text{ temos: } \frac{2-y}{\frac{y}{10}} = 130 \text{ donde } y \approx 0,00243 \text{ mg}$$

$y$  é portanto a quantidade de  $I_2$  nos 10 ml da solução aquosa após uma única extração, sendo esta quantidade aproximadamente 240 vezes maior do que  $x$ ".

Com este exemplo, fica praticamente demonstrada a vantagem da aplicação da lei nas operações deste tipo.

Dedução da expressão que nos dá diretamente a quantidade de soluto não extraído após  $n$  operações.

Considerando

- $v$  = volume do solvente a ser empregado em cada operação
- $V$  = volume da solução da qual se quer extrair o soluto
- $a$  = massa inicial do soluto em  $V$
- $a - x$  = massa de soluto extraído por  $v$  na primeira extração
- $K$  = coeficiente de distribuição do soluto entre o solvente correspondente ao volume  $v$  e o solvente correspondente ao volume  $V$

$$\text{temos na 1ª extração: } \frac{\frac{a-x}{v}}{\frac{x}{V}} = K \text{ donde: } x = \frac{a \cdot V}{Kv + V}$$

sendo  $x$  a massa de soluto que permanece em  $V$  após a primeira extração

$$\text{Na 2ª extração teremos: } \frac{\frac{x-x'}{v}}{\frac{x'}{V}} = K \text{ donde } x' = \frac{aV^2}{[K \cdot v + V]^2}$$

sendo  $x'$  a quantidade de soluto restante em  $V$ , após a segunda extração.

Continuando, com o mesmo raciocínio chegaremos à expressão.

$$x_n = \frac{a \cdot V^n}{[Kv + V]^n}$$

na qual  $n$  representa o número de extrações e  $x_n$  o resto de soluto após a  $n$ -ésima extração.

Aplicando esta fórmula para a resolução do exercício já resolvido teremos:

$$19) \text{ para uma única extração: } x_1 = \frac{2 \cdot 10}{[130 \cdot 6 + 10]} \approx 0,000104$$

29) para a extração em três operações:  $x_3 = \frac{2 \cdot 10^3}{[130 \cdot 2 + 10]^3} \approx 0,025$

Completando o mínimo de assuntos que devem anteceder a matéria referente à parte prática, vejamos ainda como devemos proceder na lavagem de um precipitado.

Como a maioria dos precipitados se forma em soluções contendo um ou mais solutos a finalidade da lavagem consiste em reduzir, tanto quanto possível, a quantidade de solutos que permanece junto ao precipitado.

Contudo, certas impurezas continuam oclusas no precipitado.

O líquido de lavagem a ser empregado depende da solubilidade e das propriedades químicas do precipitado.

Em geral não se emprega água pura, porque ela pode provocar peptização parcial do precipitado, além de causar perdas pela dissolução parcial do mesmo. Geralmente se emprega solução de um eletrólito que tenha um íon comum com o precipitado, de modo a diminuir as perdas por dissolução. Tais perdas são também reduzidas quando empregamos menores volumes da solução indicada para a lavagem.

Demonstra-se facilmente que a lavagem do precipitado será mais eficiente se usarmos a solução indicada, em pequenas porções.

Como ocorre na maioria das vezes, as impurezas não estão adsorvidas pelo precipitado e, sim, em contato com ele por se encontrarem na fase líquida.

É possível ter-se uma idéia da quantidade de impurezas não extraída, aplicando-se a fórmula:

$$x_n = x_0 \left[ \frac{v}{v+V} \right]^n \text{ na qual } \left\{ \begin{array}{l} x_0 \text{ representa a concentração das impurezas na solução em contato com o precipitado.} \\ x_n \text{ representa a concentração das impurezas na solução que permanece com o precipitado, após a } n\text{-ésima lavagem.} \\ v \text{ corresponde ao volume (em ml) da solução que fica em contato com o precipitado após cada lavagem.} \\ V \text{ corresponde ao volume (em ml) de solução empregada em cada lavagem.} \end{array} \right.$$

Para melhor elucidação, calculemos  $x_6$  em função de  $x_0$  sendo dados:

$$v = 1 \text{ mol e } V = 5 \text{ ml.}$$

$$\text{Aplicando a fórmula teremos: } x_6 = x_0 \left[ \frac{1}{1+5} \right]^6 \text{ donde } x_6 = \frac{1}{6^6} x_0.$$

Supondo que a lavagem seja feita com uma única operação, isto é, supondo  $n = 1$  e portanto  $V = 30$  ml.

Teremos:  $x_1 = x_0 \left[ \frac{1}{1 + 30} \right]$  donde  $x_1 = \frac{1}{31} x_0$ .

Comparando os dois resultados, observa-se que:

- 1º) com 6 lavagens, a quantidade de impurezas não extraída corresponde a  $\frac{1}{6^6}$  da quantidade inicial.
- 2º) com uma única lavagem, a quantidade não extraída será  $\frac{1}{31}$  da inicial.

Observa-se ainda pela fórmula geral que se o escoamento do líquido de lavagem em cada operação for mais completo, o valor de  $v$  diminuirá e então  $x_n$  será uma fração de  $x_0$ , ainda menor, e conseqüentemente a lavagem será mais perfeita.



---

## Análise Qualitativa

### 2.1 — Introdução

Após a série de assuntos que constituíram o primeiro capítulo deste livro, iniciemos o estudo da Química Analítica Qualitativa que é o nosso principal objetivo.

Admitimos que, a esta altura, o aluno já esteja suficientemente familiarizado com o laboratório, não devendo, portanto, ter qualquer dificuldade em relação às operações que julgamos fundamentais.

Por *operações fundamentais* devemos entender as que normalmente são executadas nas primeiras aulas práticas de química, mesmo que estas não sejam de um curso técnico propriamente dito.

Entre as operações mais frequentes nesta iniciação prática teremos:

- a) trabalhos preliminares com vidros, incluindo curvas, sistemas de dois ramos, ogivas, tubos para calcinação, capilares, montagem de pissetas, etc. Naturalmente, para o desenvolvimento destes trabalhos o aluno deve conhecer bem o funcionamento do bico de Bunsen, bem como o uso da peça denominada borboleta;
- b) trabalhos diversos, ligados às seguintes técnicas: filtração, decantação, dissolução, evaporação, cristalização, destilação, precipitação, etc.;
- c) trabalhos que tenham exigido o uso dos principais indicadores de ácidos e bases.

É óbvio que a escolha de termômetros, de refrigerantes, de frascos de vidros etc., bem como as técnicas de preparação de filtros, de furar rolhas, de montar pequenos aparelhos etc., estão implícitas entre as operações já denominadas como fundamentais.

Na Análise Qualitativa empregam-se dois tipos de reações: por via seca e por via úmida.

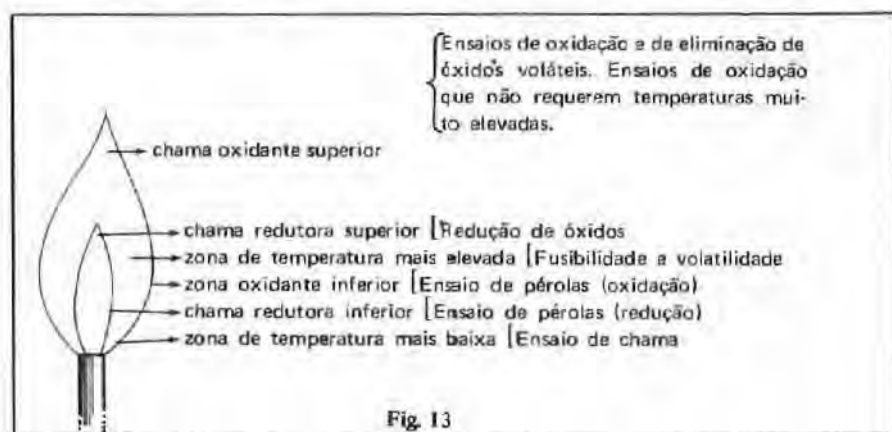
## 2.2 — Reações por Via Seca

Entre os principais ensaios por via seca temos:

- ensaio de fusibilidade;
- ensaio de chama;
- ensaio de volatilidade;
- ensaio de pérola;
- ensaio sobre o carvão.

As reações correspondentes a estes ensaios são sempre realizadas com auxílio da chama (geralmente não luminosa) do bico de Bunsen.

Por esta razão, vejamos resumidamente quais são as diferentes regiões da chama, segundo "Bunsen" bem como o tipo de ensaio realizado em cada região.



O gás de iluminação também chamado gás de rua é uma mistura de gases, obtida da destilação seca da hulha em retortas especiais a mais ou menos 1 200°C. A mistura em questão é sempre acrescida do chamado "gás carburado" proveniente da pirólise do "gás oil" em coque incandescente.

Isto acarreta sobretudo aumento da porcentagem de CO, todavia, diminui o poder calorífico do gás.

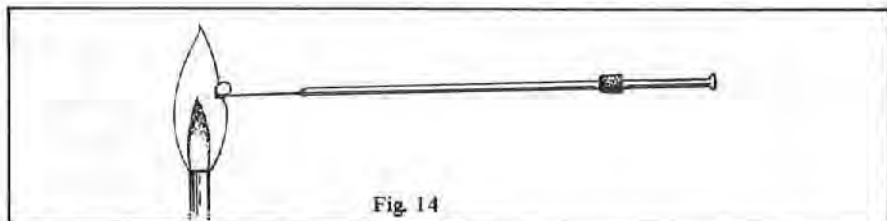
Composição média do gás de iluminação: 1,6% de CO<sub>2</sub>, 4% de alcenos, 0,4% de O<sub>2</sub>, 8,5% de CO, 4,3% de N<sub>2</sub>, 49% de H<sub>2</sub>, 29% de CH<sub>4</sub> e 3,2% de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

O gás de tambor é obtido como subproduto da pirólise do petróleo para obtenção da gasolina e é composto principalmente dos gases butano e propano.

As diferentes composições dos dois tipos de gases já nos permitem concluir quais as razões dos maus resultados em certos tipos de ensaios como, por exemplo, no das pérolas quando o gás empregado é o de rua.

## Ensaio de Fusibilidade

Este tipo de ensaio é mais empregado no exame de minerais os quais são introduzidos na chama, suspensos por um anel feito na extremidade de um fio de platina.



Após o necessário aquecimento, a amostra do mineral é examinada através de uma lente e assim podemos constatar se houve ou não arredondamento dos cantos ou das arestas.

A temperatura máxima atingida com o gás de iluminação é, segundo Naumann,  $1818^{\circ}\text{C}$ . Pela cor assumida pelo fio de platina podemos ter uma idéia aproximada da temperatura em que se deu a fusão.

Por exemplo:

- a) vermelho pálido corresponde a  $525^{\circ}\text{C}$ ;
- b) vermelho vivo corresponde a  $950^{\circ}\text{C}$  e assim por diante.

Tabelas completas a respeito poderão ser encontradas em livros da especialidade que são no caso exclusivamente para ensaios de minerais por via seca.

## Ensaio de Chama

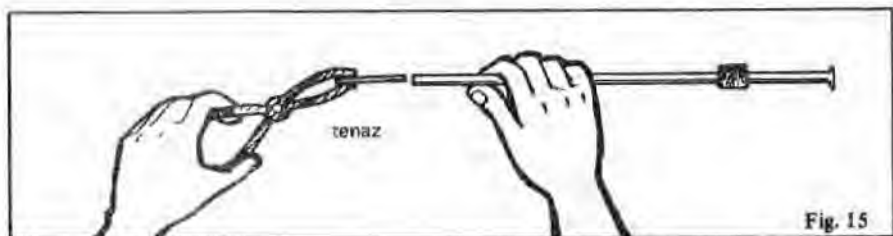
Este tipo de ensaio é baseado na propriedade de certos compostos metálicos; quando volatilizados na chama não luminosa do Bunsen comunicam a ela colorações características.

Entre os compostos mais voláteis estão os cloretos

Quando um determinado composto em estudo não é um cloreto, de um modo geral nele se transforma no instante em que se executa o ensaio.

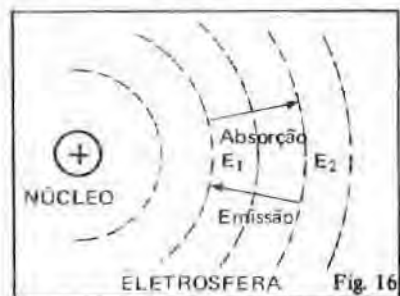
Isto se dá porque a substância em estudo é misturada com HCl concentrado e levada imediatamente à chama do Bunsen, na região indicada (fig. 18).

Este ensaio é executado com o auxílio de um fio de platina de 4 a 5 cm de comprimento o qual é fixado à extremidade de uma bagueta de vidro de mais ou menos 15 cm de comprimento com diâmetro aproximado de 4 mm. Para se fixar o fio na bagueta, aquece-se uma extremidade do fio à incandescência e sob pressão esta extremidade é introduzida numa das extremidades da bagueta, também aquecida até a incandescência (fig. 15).



Esta modalidade de ensaio surge como consequência da modificação temporária da situação dos elétrons num átomo, quando este é convenientemente excitado (no caso em apreço, isto ocorre com certos cátions na chama do bico de Bunsen).

Elétrons pertencentes a determinados níveis de energia podem, quando excitados, absorver energia em quantidades elementares denominadas, "quanta", que se representa pela expressão  $E = h \cdot \nu$  sendo  $h$  a constante de Plank cujo valor é  $6,625 \times 10^{-27}$  erg. seg<sup>-1</sup>, e  $\nu$ , a frequência da radiação. Quando o elétron absorve a referida energia, ele salta de seu nível para outro de maior energia (portanto, mais distante do núcleo). Ao voltar para o seu verdadeiro nível (uma vez que o cátion em volatilização alcança uma região menos quente da chama), ele devolve a energia absorvida em forma de ondas luminosas monocromáticas (obviamente, estamos supondo que o  $\lambda$  emitido esteja no intervalo visível). A frequência da onda emitida é proporcional à variação de energia produzida ou seja  $E_2 - E_1 = h \cdot \nu$  sendo  $E_2$  e  $E_1$  as energias correspondentes aos dois níveis quânticos envolvidos, portanto, de maior e de menor energia respectivamente, de acordo com o esquema:



Se na expressão anterior substituirmos  $\nu$  por  $\frac{c}{\lambda}$ , donde  $c$  representa a velocidade da reação e  $\lambda$  o seu comprimento de onda, chega-se à expressão:  $\lambda = h \frac{c}{E_2 - E_1}$  que nos permite

concluir, ser o comprimento de onda da radiação emitida, diretamente proporcional à velocidade de propagação da radiação e inversamente proporcional à diferença de energia correspondentes aos dois níveis envolvidos na transição.

Como o fio de platina quando guardado deve ser conservado em HCl concentrado, adapta-se na bagueta uma rolha que se ajuste perfeitamente a um tubo de ensaio no qual se coloca HCl em quantidade suficiente para envolver inteiramente o fio. (fig. 17)



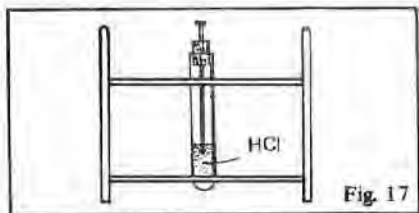


Fig. 17

É comum, neste tipo de ensaio, o emprego de dois vidros de relógio; num deles coloca-se o HCl concentrado e puro, e, no outro, a substância em estudo.

O ensaio é realizado da seguinte maneira:

- 1) introduz-se o fio de platina no HCl concentrado e em seguida na região da chama (onde a temperatura é a mais elevada). Esta operação deve ser repetida até que a chama não apresente qualquer coloração, o que indica estar o fio convenientemente limpo.
- 2) introduz-se a extremidade do fio no HCl concentrado e em seguida, muito de leve, na substância em estudo. Desta maneira, uma pequena porção da substância (previamente bem misturada) fica aderente à extremidade do fio que, assim preparado, é finalmente introduzido na chama, na zona oxidante inferior.

Neste ponto observa-se qual a cor assumida pela chama.

As substâncias menos voláteis precisam ser aquecidas na zona de temperatura mais elevada e então aparecem, na chama, outras colorações. Pelas diferentes cores apresentadas podemos ter uma indicação da presença de alguns cátions.

Os cloretos dos metais alcalinos já se volatilizam na zona oxidante inferior, enquanto os dos alcalino-terrosos se volatilizam melhor na zona de temperatura mais alta (veja esquema da chama).

Os cloretos de potássio e de sódio se volatilizam simultaneamente, e a intensa coloração amarela correspondente ao sódio, mascara a coloração violeta devida ao potássio.

Por esta razão, a observação da chama (quando estamos com o fio na região apropriada para se volatilizarem os cloretos alcalinos) deve ser feita através do vidro azul de cobalto.

O vidro de cobalto tem por função neste caso absorver as radiações amarelas e deixar passar as radiações de cor violeta, como já sabemos, correspondentes ao potássio (fig. 18).

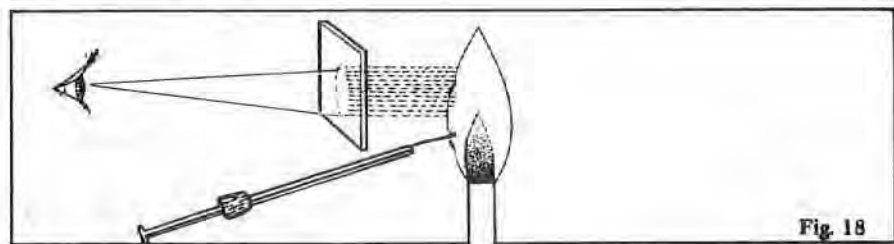


Fig. 18

Grande quantidade de sais de sódio também mascara o vermelho-carmim correspondente à chama do lítio.

Neste caso podemos, da mesma maneira, usar o vidro azul de cobalto e a cor vermelha será distintamente visível.

Os sais voláteis de bário comunicam à chama uma coloração verde amarelada, porém em se tratando de sulfato de bário somente na região mais quente poderemos observar ligeira coloração. Neste caso, o que primeiramente devemos fazer é introduzir por aderência à extremidade de um fio de platina uma pequena partícula da substância em estudo na zona redutora superior, na qual o suposto sulfato é reduzido a sulfeto.

Retira-se o fio da chama e com auxílio de um capilar fazemos chegar, ao sulfeto formado, uma quantidade suficiente de HCl concentrado, apenas para transformá-lo no cloreto correspondente.

Introduzindo novamente o fio na região apropriada, a chama assumirá a coloração característica.

As operações indicadas para a realização do ensaio de chama devem ser executadas várias vezes até nos certificarmos da presença ou não dos cátions que são pesquisados por este tipo de ensaio. Todavia os resultados deverão ser confirmados na separação sistemática dos cátions, pela via úmida.

Como veremos oportunamente, o ensaio de chama pode servir durante a separação dos cátions (em alguns casos) como reação de confirmação. Ele é sempre realizado com a substância sólida que recebemos para analisar, ou com o resíduo obtido por secagem se o material em estudo for uma solução ou uma suspensão. Contudo, este tipo de ensaio deve ser encarado (a não ser em casos especiais) como preliminar.

Terminado o ensaio devemos sempre limpar o fio de platina com o HCl concentrado, como já foi explicado, até que a chama não apresente qualquer coloração.

Quando no fio de platina ficam aderidas certas substâncias difíceis de serem eliminadas com o HCl, devemos aquecê-lo e introduzi-lo no bórax.

Em seguida ele é colocado na zona de temperatura mais elevada e a pérola, formada com o referido sal e impurezas a serem eliminadas, é deixada escorrer pelo fio, do qual, ainda incandescente, se destaca com uma leve pancada na extremidade da bagueta. Após a eliminação das impurezas por meio da pérola, completa-se a limpeza com o HCl.

Em lugar de bórax podemos também usar o bissulfato de potássio.

Neste caso quando a pérola se esfria, facilmente se destaca.

O resto de pirossulfato que permanece no fio se dissolve normalmente em água, e a limpeza pode ser completada como no caso anterior.

Vejamos no quadro a seguir quais as principais colorações assumidas pela chama e o cátion correspondente.

Cátion	Coloração de chama
Sódio	amarelo-persistente
Potássio	violeta
Lítio	vermelho-carmim
Cálcio	vermelho-tijolo
Estrôncio	vermelho-carmesim
Bário	verde-amarelado
Cobre	verde
Chumbo	azul-pálido

*Nota:* A coloração correspondente ao bário pode eventualmente ser confundida com a do molibdênio. O azul do chumbo pode também ser confundido com o azul devido aos cátions arsênio, antimônio e bismuto. O verde do cobre pode, pela mesma razão, ser confundido com o verde característico da presença de boratos.

Por esta razão, somente com bastante prática o aluno poderá adquirir confiança nos resultados do ensaio de chama.

Todavia, convém lembrar que esta modalidade de ensaio deve ser encarada como indicação prévia, isto é, como indicação preliminar, não obstante em alguns casos possa até resolver definitivamente um problema, o mesmo acontecendo com os demais ensaios por via pirogênica.

### ***Ensaio de Volatilidade***

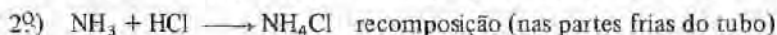
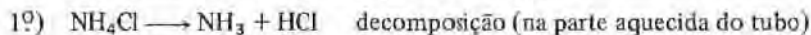
A realização deste ensaio por via seca consiste em se aquecer a substância em estudo num pequeno tubo de ensaio (tubinho de aquecimento).

As substâncias voláteis transformam-se em vapor, em certos casos sem se fundirem. Os vapores condensam-se nas partes mais frias do tubo.

Coloquemos num tubinho de aquecimento alguns cristais de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

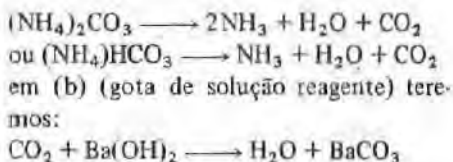
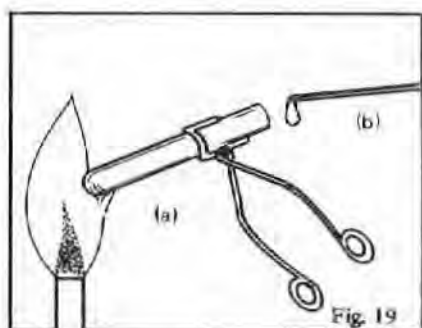
Após aquecimento de sistema (tubinho com a substância), notaremos o aparecimento de um sublimado branco nas paredes frias do tubo.

Este fenômeno é explicado por duas reações:



No caso de carbonato ou de um bicarbonato que se decomponha, pode-se provar o desprendimento de  $\text{CO}_2$  pela turvação causada numa gota de água de barita suspensa na extremidade de uma bagueeta de vidro. A gota de solução reagente deve ficar bem próxima à extremidade aberta do tubo de aquecimento (fig. 19).

Formulemos as reações supondo que as substâncias sejam o  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  ou  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  em (a), região interior do tubo, teremos:



Substituindo a bagueta de vidro com a gota de água de barita pela extremidade de um palito em brasa, observaremos que ele só se inflamará se o gás desprendido for o oxigênio.

Neste caso, no material em estudo haverá provavelmente um clorato ou um nitrato ou ainda possivelmente um determinado óxido. Contudo não podemos afastar, no caso, a hipótese da coexistência de duas ou mais das substâncias citadas.

É óbvio que o material em estudo pode estar representado por uma única espécie de matéria, isto é, por uma "substância" propriamente dita. Mais uma vez lembramos que o termo substância já empregado várias vezes até aqui tem sido usado (como é costume fazer, por comodidade), como sinônimo de mistura.

Formulemos três reações para exemplificar as três possibilidades:

- 1)  $2\text{NaNO}_3 \longrightarrow 2\text{NaNO}_2 + \text{O}_2$
- 2)  $2\text{KClO}_3 \longrightarrow 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$
- 3)  $2\text{Ag}_2\text{O} \longrightarrow 4\text{Ag} + \text{O}_2$

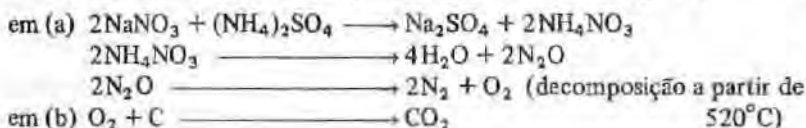
O oxigênio desprendido, em qualquer das hipóteses, é reconhecido, como já foi explicado, pela luminosidade produzida quando ele reage com o carvão incandescente (palito em brasa). A luminosidade em questão não é, como o aluno poderia supor, consequência da simples reação de combustão.



Ela é produzida pela combustão incompleta de gases que se desprendem do aquecimento da madeira (nas proximidades da região em brasa), ou talvez da combustão de gases que se formam por pirólise da madeira.

A presença de nitrato de amônio ou de uma mistura de um nitrato com um sal de amônio acarreta desprendimento de  $\text{N}_2\text{O}$  (monóxido de dinitrogênio), e de vapor d'água. Neste caso o  $\text{N}_2\text{O}$  por decomposição produz  $\text{O}_2$  repetindo-se a inflamação da extremidade do palito em brasa como no caso anterior.

Supondo que no material em estudo estejam presentes os sais, sulfato de amônio e nitrato de sódio, teremos de acordo com a explicação as seguintes reações nas regiões (a) e (b) do esquema representado na (fig. 19)



Além das reações responsáveis pelo aparecimento de luz (explicação anteriormente dada), podemos observar ainda o desprendimento de vapores rutilantes (certos óxidos de nitrogênio) de reação ácida.

Neste caso podemos constatar que os referidos vapores podem encerrar óxidos ácidos, substituindo o palito em brasa, da experiência anterior, por um papel de tornassol azul, umedecido, que se tornará vermelho.

Se o resultado for positivo podemos prever a existência de nitratos ou de nitritos de metais pesados. Suponhamos que no material em estudo estejam presentes os sais nitrato e nitrito de chumbo e então teremos em (a), região de aquecimento, as seguintes reações:



Já sabemos que estes (embora possam sofrer parcial decomposição), ao reagirem com a água dão origem à formação de soluções ácidas, o que explica a mudança de cor experimentada pelo tornassol.

Poderíamos ainda constatar o desprendimento de  $\text{NH}_3$  se na substância em estudo estivessem presentes certos sais de amônio.

Neste caso deveríamos usar para receber os produtos eliminados pelo aquecimento, um papel de tornassol vermelho e umedecido, e então a cor passaria a ser azul (recordar o comportamento do tornassol no reconhecimento de soluções ácidas e básicas).

Na presença de cloretos facilmente decomponíveis pelo calor ou de cloretos que estejam junto de substâncias oxidantes, podemos constatar o desprendimento do gás cloro que é muito tóxico e de cor verde-amarelada.

Este gás pode ser facilmente reconhecido por tornar azul um papel de filtro que contenha solução aquosa de iodeto de potássio contendo um pouco do chamado "amido solúvel".

O aparecimento de um sublimado branco poderia indicar ainda a presença de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$  etc.

Podemos ainda em face de outros resultados prever a possibilidade de existência de muitas outras substâncias.

Todavia, em se tratando de um tipo de ensaio preliminar, valem aqui as mesmas considerações feitas no término do ensaio de chama.

Muito embora este tipo de ensaio, pela sua difícil execução, apresente um valor muito relativo para os químicos (sendo mais de interesse do mineralogista, que praticamente o executa para substâncias propriamente ditas, e não para misturas), resolvemos incluí-lo neste trabalho, visando apenas dar ao leitor, que assim o desejar, os esclarecimentos teóricos, bem como a maneira de executá-lo.

Esta modalidade de ensaio é baseada na propriedade que apresentam os óxidos de certos metais de se dissolverem por fusão nas chamadas pérolas de bórax ou de sal de fósforo previamente preparadas, assumindo colorações características.

A pérola de bórax é obtida pelo aquecimento conveniente do  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , (tetraborato de sódio decahidratado, ou bórax). As águas de cristalização abandonam o sal nas seguintes temperaturas:

As primeiras moléculas a  $80^\circ\text{C}$

A nona molécula a  $200^\circ\text{C}$

A décima molécula entre  $300^\circ\text{C}$ - $400^\circ\text{C}$

Próximo aos  $900^\circ\text{C}$ , tem-se a fusão do sal que então se transforma num vidro claro, transparente que é a pérola de bórax a qual ao se esfriar racha-se.

Se o sal escolhido para formar a pérola for o  $\text{Na}[\text{NH}_4][\text{HPO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (hidrogênio fosfato de sódio e amônio tetra-hidratado ou sal de fósforo), a perda das moléculas de água se dá quando o sal se funde.

Para a preparação da pérola, seja de bórax ou de sal de fósforo, que servirá de fundente dos óxidos de certos metais, procede-se da seguinte maneira: Coloca-se a extremidade do fio de platina aquecido à incandescência no sal escolhido, que geralmente é o bórax. Imediatamente, razoável quantidade do sal adere-se ao fio, o qual é transportado para a região indicada da chama do Bico de Bunsen (fig. 13).

É aconselhável manter-se o bico de Bunsen em posição ligeiramente inclinada (fig. 20) para evitar que a pérola, ao se destacar do fio durante o aquecimento, caia no interior do cano podendo inclusive obstruir a saída do gás.

O fio de platina é então girado em torno de seu eixo e horizontalmente, com bastante cuidado até que o sal se desidrate completamente, assumindo o aspecto da pérola já referida.

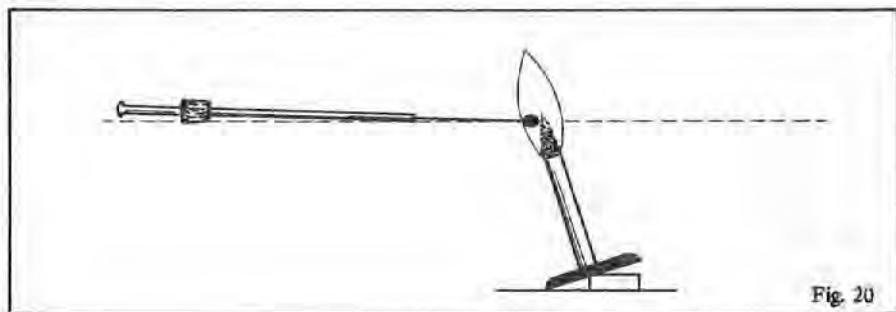


Fig. 20

Alguns autores recomendam que se transforme a extremidade do fio de platina num pequeno anel com diâmetro aproximado de 3 mm. Desta maneira haverá maior aderência da pérola ao fio, e ela não cairá com facilidade, muito embora este procedimento acarrete o uso de maior superfície de platina (fig. 21).

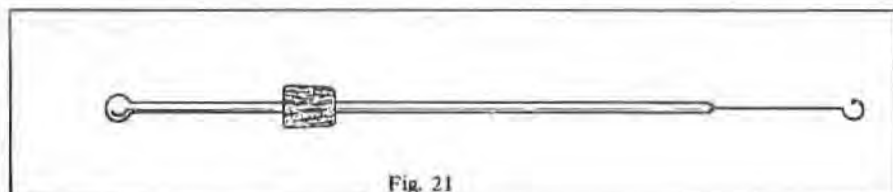


Fig. 21

Para facilitar a aderência da substância em estudo na pérola já preparada, esta é convenientemente aquecida e em seguida levemente tocada na substância em questão.

Com a substância já aderida em sua superfície, a pérola é introduzida na chama, na zona oxidante inferior. Também neste caso o fio de platina deve ser cuidadosamente girado em torno de seu eixo e sempre na posição horizontal até que a substância em estudo forme com a pérola um sistema homogêneo. Em seguida com cuidado, retira-se a pérola da chama, deixa-se esfriar (até desaparecer a incandescência) e observa-se qual a cor por ela assumida.

Assim teremos a cor da pérola correspondente à chama de oxidação.

A pérola já colorida (se for o caso) é novamente introduzida na chama, na zona de temperatura mais elevada.

Uma vez fundida nesta região ela deve ser cuidadosamente transportada para a chama redutora inferior de onde, após permanecer alguns segundos, é retirada e deixada esfriar, como no caso anterior, para ser observada.

Desta maneira teremos o resultado do ensaio realizado na chama de redução.

Neste caso poderemos ter três possibilidades:

- 1) a pérola poderá apresentar cor diferente.
- 2) a cor da pérola poderá ser a mesma.
- 3) a pérola poderá tornar-se incolor.

Isto tudo dependerá do material em estudo. É óbvio que a observação vale somente para os metais que se prestam para este tipo de ensaio.

Terminado o ensaio para uma determinada substância, a pérola é retirada do fio de platina da seguinte maneira:

Aquece-se a pérola até a fusão, e com ligeira pancada no suporte do fio, ela se destaca. Esta operação já foi descrita para se proceder a limpeza do fio de platina, antes ou depois do ensaio de chama, caso isto seja necessário. Nesse caso, fazemos com que uma pérola (somente de bórax), em fusão, corra várias vezes o curso do fio antes de se aplicar a pancada para destacá-la.

A coloração das pérolas de bórax é devida à formação de metaboratos (ou de boratos) coloridos.

No caso de um metal apresentar diferentes números de oxidação, ele pode produzir metaboratos com cores diferentes ou mesmo incolores.

Vejamos, na Tabela anterior, as cores das principais pérolas nos dois tipos de chama levando em conta a temperatura e a concentração do cátion em estudo (usando bórax ou sal de fósforo).

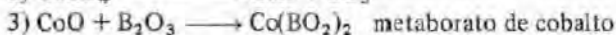
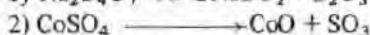
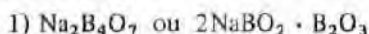
### Pérolas de Bórax ou de Sal de Fósforo

(Abreviações: d = diluída c = concentrada)

Elemento	Chama Oxidante		Chama Redutora		Observações
	A Quente	A Frio	A Quente	A Frio	
Co	Azul	Azul	(1) Azul	(1) Azul	(1) Com aquecimento prolongado na chama redutora superior é cinza (Co metálico)
Cr	verde-esmeralda ou amarelo-esverdeado ou vermelha	verde-esmeralda ou verde-amarelada	verde-esmeralda (2)	verde-esmeralda (2)	(2) Com impurezas é vermelho-rubi
Cu	d: azul c: verde	d: azul c: verde-azulada	d: incolor c: vermelha	d: incolor c: vermelho-castanho ou parda	
Fe	(3) d: amarela c: parda	d: incolor c: amarela	d: esverdeada c: verde	d: esverdeada c: verde-garrafa	(3) Com excesso de ferro é pardo-avermelhada
Mn <sup>(4)</sup>	d: violeta-amestista c: violeta	d: violeta-amestista c: violeta	incolor ou levemente rósea	incolor ou levemente rósea	(4) A mistura de Co e Ni em determinada proporção fornece pérola semelhante à do Mn
Ni <sup>(5)</sup>	parda ou castanho	parda ou castanho	cinza ou amarelo acinzentado	cinza ou amarelo pardo	(5) Como o Co geralmente acompanha o Ni, é preferível executar-se o ensaio sobre o carvão
Pb	amarelo-clara	incolor	cinza ou preta	_____	_____

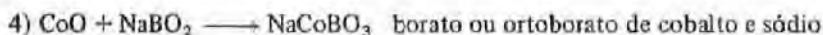
Tabela 2

Vejamos como primeiro exemplo, as reações que se passam na obtenção da pérola de cobalto admitindo que o bórax já esteja desidratado e o sal em questão seja o  $\text{CoSO}_4$ .



embora também se admita a reação entre  $\text{CoO}$  e  $\text{NaBO}_2$ .





Se o cátion em estudo for o cobre II, poderá ocorrer, na chama redutora, redução para cobre I pela presença de carvão ou de um outro redutor e então a pérola será de metaborato cuproso que é incolor.

Neste caso, a reação a partir do metaborato cúprico já formado é a seguinte:



A redução pode ocorrer de modo a transformar o cobre II até cobre metálico, isto é,



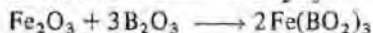
esta reação explica o aparecimento da pérola vermelha.

Se o metal em questão for o ferro, teremos a formação do  $\text{Fe}(\text{BO}_2)_2$  e  $\text{Fe}(\text{BO}_2)_3$  nas chamas redutora e oxidante respectivamente.

Supondo que o sal em questão seja o  $\text{FeSO}_4$  leremos as seguintes reações na zona redutora:



Se a reação for executada na zona oxidante o  $\text{FeO}$  é oxidado a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e finalmente o óxido formado reage com o  $\text{B}_2\text{O}_3$  e teremos a pérola correspondente, isto é:



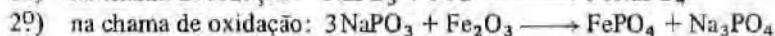
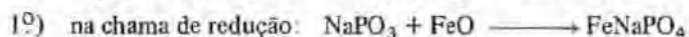
Segundo alguns autores os metaboratos formados podem reagir com o metaborato de sódio originando boratos complexos. Para as pérolas de cobalto e de níquel II teríamos respectivamente  $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{BO}_2)_4]$  e  $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{BO}_2)_4]$ .

A seguir, vejamos alguns exemplos de pérolas quando empregamos o sal de fósforo. Neste caso, o que primeiramente ocorre é a transformação do referido sal em metafosfato de sódio, isto é:



O metafosfato formado reage com o óxido do metal em estudo, formando o fosfato que, no caso, constitui a pérola.

Supondo que o cátion em estudo seja o ferro, teremos.



Um fenômeno interessante que ocorre com a pérola de metafosfato é o fato dela dificilmente combinar-se com os anidridos, principalmente com a sílica. Se

a substância em estudo contiver um silicato, geralmente a sílica se separa, ficando em suspensão na pérola com aspecto de massa meio translúcida denominada "esqueleto de sílica".

Esta reação pode ser empregada na identificação de silicatos, muito embora não seja uma prova que permita uma conclusão definitiva.

Supondo que o silicato em questão seja o de cálcio teremos:

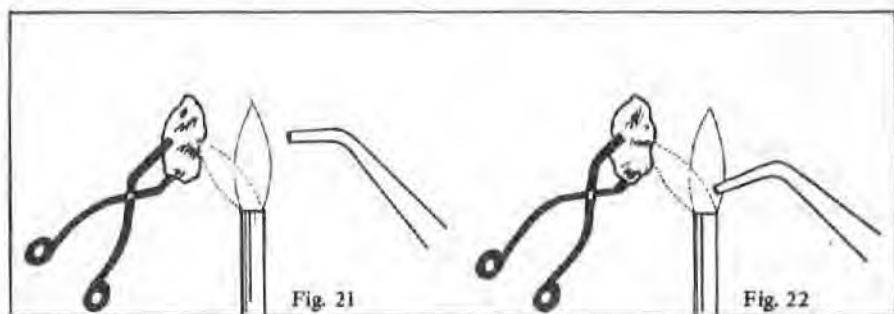


Obs.: Poderíamos ainda considerar a pérola de carbonato de sódio, mas como ela se presta tão-somente para os cátions manganês e crômio, é preferível, para estes dois cátions, executar-se o ensaio sobre o "caco de porcelana", do qual ainda trataremos.

### *Ensaio Sobre o Carvão, ou Ensaio com Maçarico*

Para a realização deste ensaio usa-se a chama luminosa do bico de Bunsen (neste caso a entrada de ar deve ficar completamente fechada). Para se produzir um efeito redutor, coloca-se o bico do maçarico um pouco distanciado da chama e sopra-se brandamente, e, assim, o cone interno é que atuará sobre o material em estudo (fig. 21).

Mantendo-se o bico do maçarico no interior da chama (a mais ou menos um terço de seu diâmetro) numa direção perpendicular ao cano do bico e soprando-se fortemente, a chama será oxidante, devendo a sua extremidade atuar sobre o material em estudo (fig. 22).



Usa-se como suporte da substância em estudo um pedaço de carvão vegetal, no qual se faz uma pequena cavidade com uma espátula metálica ou com o auxílio de um canivete.

Nesta cavidade coloca-se uma pequena porção da substância em estudo e para ela dirige-se a chama oxidante. Poderemos observar crepitação se a substância for cristalina ou então pequenas deláguações na presença de um nitrato, ou

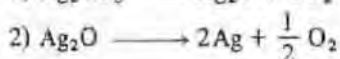
de um nitrato, ou de um clorato, etc. Porém, o que sempre se faz primeiramente é pulverizar a substância em estudo com um pouco de uma mistura equimolar dos carbonatos de sódio e de potássio anidros.

Geralmente coloca-se uma parte da substância, com seis partes da referida mistura, cujo ponto de fusão é menor do que a do carbonato de sódio puro.

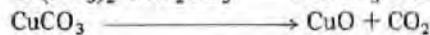
A reação inicial que se passa com os cátions em estudo é a de formação dos respectivos carbonatos, e conseqüentemente a dos sais alcalinos dos ânions correspondentes. Os sais alcalinos são absorvidos pelo carvão poroso e os carbonatos de um modo geral se decompõem em óxidos e dióxido de carbono.

Os óxidos podem permanecer inalterados ou podem sofrer decomposição parcial ou total, naturalmente dependendo do cátion. Em se tratando de um óxido de metal nobre a redução se dá facilmente não precisando haver redução pelo carvão.

Supondo que o sal em questão seja o  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , teremos:



Supondo que o sal em questão seja o nitrato de cobre (ou de um outro cátion como, chumbo, estanho, antimônio, ferro, níquel ou cobalto), teremos primeiramente a formação do carbonato, que em seguida se transforma em óxido, segundo as reações:



A redução do  $\text{CuO}$  pode ocorrer apenas pela ação do calor, passando antes pelo óxido cuproso.

De um modo geral, as reações com os sais dos cátions citados ocorrem de maneira semelhante.

Dependendo do cátion em estudo poderemos observar os seguintes resultados.

- 1º) chumbo, estanho, bismuto e antimônio aparecem sob forma de um glóbulo metálico;
- 2º) o cobre se apresenta com aspecto de massa esponjosa;
- 3º) os metais ferro, cobalto e níquel se transformam em fragmentos metálicos reluzentes;
- 4º) os metais zinco, arsênio e cádmio se volatilizam e por esta razão, se tratados com chama oxidante, transformam-se em óxidos poucos voláteis.

Tais óxidos se apresentam incrustados rodeando a cavidade feita no carvão.

A incrustação produzida pelo  $\text{ZnO}$  é amarela a quente e branca a frio (fenômeno este denominado termocromia); a incrustação produzida pelo  $\text{CdO}$  é

marrom e se for produzida pelo  $As_2O_3$  será branca e acompanhada de cheiro aliáceo, o qual é consequência da volatilização de arsênio.

Os óxidos de magnésio, cálcio, bário, estrôncio e alumínio não são redutíveis pelo carvão, são infusíveis e tornam-se incandescentes quando fortemente aquecidos.

Ao resíduo branco que permanece no carvão, junta-se uma gota de solução diluída de nitrato de cobalto e aquece-se novamente até a incandescência.

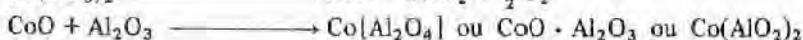
Deixa-se esfriar e observa-se a cor.

A cor azul forte denominada "azul de Thenard" indica a presença de alumínio, e se for verde fraco, denominado "verde de Rimann" indica a presença do zinco. Uma cor fracamente rosada indica a presença do óxido de magnésio.

O nitrato de cobalto adicionado não deve ser usado em excesso pois neste caso ele seria transformado por calcinação em óxido de cobalto, que sendo preto prejudicaria a observação das cores já referidas.

Este tipo de ensaio também nos permite distinguir a sílica do óxido de alumínio embora estas substâncias sejam muito parecidas. A sílica forma com o nitrato de cobalto, uma substância branca, fusível e brilhante, de  $CoSiO_3$  ou de  $CoO \cdot SiO_2$  enquanto a presença do alumínio conduz, como já sabemos, à formação do "azul de Thenard" cuja fórmula é  $Co[Al_2O_4]$  ou  $Co(AlO_2)_2$  sendo este composto infusível.

Como os melhores e mais importantes resultados deste ensaio são para os cátions alumínio e zinco suponhamos que estes cátions estejam na substância em estudo na forma de sulfatos e formulemos as reações que os transformam nos citados compostos:



Em se tratando do sulfato de zinco, as reações ocorrem de maneira semelhante, sendo o composto final (verde de Rimann), admitido como  $CoZnO_2$  ou  $CoO \cdot ZnO$ .

### *Reação de Hepar*

Uma importante reação que permite verificar a presença de enxofre em quaisquer de seus compostos é a reação de Hepar, cuja execução compreende as seguintes operações.

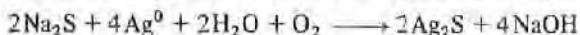
a) num orifício feito num pedaço de carvão vegetal coloca-se a substância em estudo misturada com um carbonato alcalino.

- b) sobre a mistura já no carvão dirige-se a chama não muito forte do bico de Bunsen, com auxílio do maçarico de boca.
- c) após a fusão da mistura, o material resultante é retirado do carvão com auxílio de uma pinça ou de uma espátula e transportado para uma lâmina de prata polida.
- d) sobre o material já colocado na lâmina de prata, junta-se uma gota de água, e uma mancha escura na lâmina, indicará resultado positivo, uma vez que se forma o  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

Supondo que o composto em estudo seja o  $\text{BaSO}_4$ , vejamos qual a reação que se processa no carvão:



Na lâmina de prata a reação será sempre a seguinte:



Observe que nesta reação, também participa oxigênio do ar

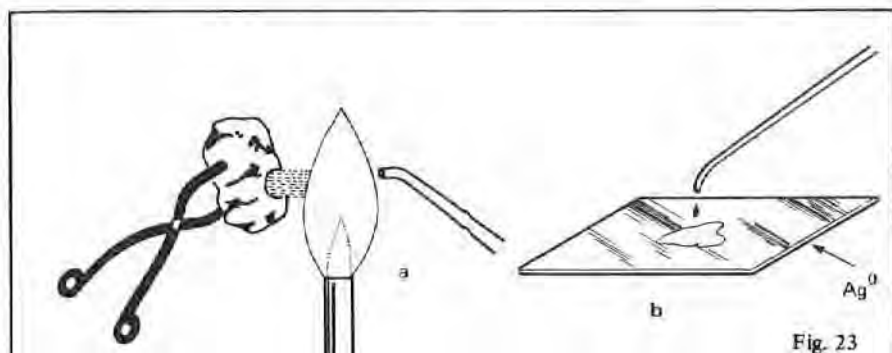


Fig. 23

### *Ensaio Sobre o Caco de Porcelana (Fusão Alcalina Oxidante)*

Este ensaio ainda faz parte dos que devem ser incluídos entre os demais ensaios por via seca.

Todavia, como ele praticamente só é usado para o manganês e para o crômio, não foi incluído na chave que relaciona os diversos tipos de ensaios por via pirométrica (todos, aliás já estudados).

O ensaio é realizado da seguinte maneira: a substância em estudo é previamente misturada com uma quantidade seis vezes maior de mistura alcalina oxidante que é constituída de partes iguais de carbonato de sódio e nitrato de potássio (ou de sódio).

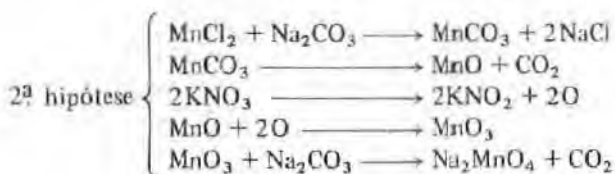
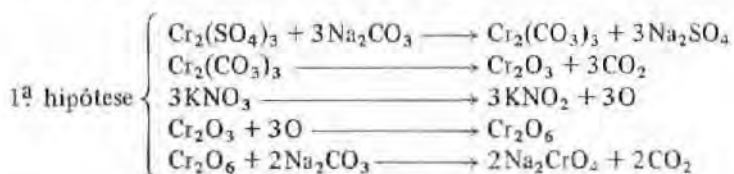
A mistura, já com a substância, é colocada num caco de porcelana e o conjunto é transportado com auxílio de um tenaz (ou pinça de ferro), para a chama incolor do Bunsen (proceder o aquecimento aos poucos para evitar que a porcelana se trinque).

Após a fusão da mistura, retira-se o sistema da chama e observa-se a cor.

- 1) se a cor não mudar estará assegurada a ausência tanto do crômio como a do manganês;
- 2) se a cor for amarela indicará a formação de cromato, portanto presença de crômio;
- 3) se a cor for verde indicará a formação de manganato, portanto presença de manganês.

Vejam as reações que se passam supondo duas hipóteses:

- 1ª) que o sal em estudo seja o  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$
- 2ª) que o sal em estudo seja o  $\text{MnCl}_2$ .



No caso de se formar o íon  $\text{CrO}_4^{2-}$  sempre observaremos durante a fusão o aparecimento do íon  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  que é de cor avermelhada.

Este fenômeno se deve ao equilíbrio dinâmico entre estes dois íons sempre que quaisquer de seus sais estejam fusão ou em solução. Naturalmente, predominará a cor do íon que estiver em maior concentração (veja equilíbrio químico).

A equação do equilíbrio destes dois íons em solução é a seguinte:



## 2.3 — Reações por Via Úmida

Ao contrário da via seca, as reações executadas pela via úmida sempre ocorrem em solução.

Por esta razão, o que primeiramente se faz é dissolver a substância em estudo, se ela for sólida.

Todavia, a dissolução nem sempre pode ser executada com facilidade, exigindo por vezes operações mais complexas e demoradas (tais casos serão tratados no capítulo denominado "resíduos insolúveis").

O resultado de uma reação por via úmida é sempre apreciado pelas características da substância formada, que pode ser:

- a) um precipitado (fase sólida formada no seio do líquido);
- b) substância solúvel, mas colorida (geralmente um íon complexo é o responsável pela cor).
- c) gás incolor ou não, com ou sem cheiro, que se desprende do sistema.

Vejamos um exemplo para cada caso.

Se a uma solução clorídrica de  $\text{FeCl}_3$  juntarmos ferrocianeto de potássio ou sulfocianato de potássio, identificaremos o íon  $\text{Fe}^{+++}$  no primeiro caso, pela formação de um precipitado azul de  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  e, no segundo caso, pelo aparecimento de um complexo solúvel de cor vermelha sanguínea de fórmula  $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{SCN})_6]$  (segundo alguns autores o composto é simplesmente  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ ).

Se a um carbonato (solúvel ou não em água) dissolvido ou no estado sólido juntarmos um ácido teremos desprendimento de  $\text{CO}_2$ , como já vimos, facilmente identificável.

Neste caso, dependendo da substância em estudo, bem como do reagente usado, poderíamos ter desprendimento de outras substâncias como: iodo, bromo, vapores nitrosos, gás sulfuroso, etc.

As reações por via úmida geralmente ocorrem em meio aquoso.

Assim sendo, pela teoria da dissociação eletrolítica de Arrhenius, os eletrólitos solúveis em sua quase totalidade encontram-se dissociados quando dissolvidos.

Então não é correto dizer-se que as reações que ocorrem em solução se processam entre substâncias, como: sais com sais, sais com bases etc. e sim, entre íons.

Portanto não devemos dizer que o reagente do  $\text{NaCl}$  ou do  $\text{HCl}$  é o  $\text{AgNO}_3$ ; devemos dizer que o cátion  $\text{Ag}^+$  é um reagente do ânion cloreto.

Se o composto for um clorato ou um perclorato nos quais o cloro não se acha ligado ionicamente e sim por covalências formando os ânions complexos  $\text{ClO}_3^-$  e  $\text{ClO}_4^-$ , não teremos formação do precipitado  $\text{AgCl}$ .

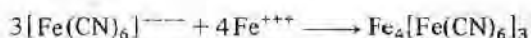
Porém convém lembrar que o cloro no cloridreto também está ligado molecularmente, mas este composto ao reagir com água sofre o fenômeno da ionização e então haverá com o cátion  $\text{Ag}^+$  a formação do precipitado  $\text{AgCl}$ .

Em vista do que já foi exposto, podemos representar as reações químicas por meio de equações iônicas.

Assim sendo em lugar das equações



podemos escrever:



Nestas equações só figuram os íons que realmente reagem, bem como o produto formado.

Uma vez concluídas as considerações gerais a respeito das reações por via úmida, cujo desenvolvimento faremos de modo sucinto, devemos antes de iniciá-lo, estabelecer um plano para melhor execução dos trabalhos.

Os assuntos teóricos e práticos obedecerão à seguinte seqüência:

- 1º) pesquisa dos íons correspondentes às provas diretas ou isoladas;
- 2º) pesquisa dos íons do extrato com soda incluindo os cátions do 5º grupo analítico;
- 3º) pesquisa e separação sistemática dos cátions do 4º grupo analítico;
- 4º) considerações gerais sobre Equilíbrio Químico e Produto de Solubilidade;
- 5º) noções de Complexos Metálicos e Importância do Estado Coloidal na Análise Qualitativa;
- 6º) pesquisa e separação sistemática dos cátions do 3º, 2º e 1º grupos analíticos;
- 7º) considerações gerais sobre resíduos insolúveis, e andamento geral para tratamento dos mesmos.
- 8º) pesquisa e separação de alguns cátions raros.

## 2.4 — Provas Diretas, Cátion Amônio e Ânions Pesquisáveis por Provas Diretas

Devemos entender por provas diretas ou isoladas as que são realizadas diretamente com a substância em estudo, no estado sólido. Porém, se o sistema a analisar for uma solução ou uma suspensão, tais provas terão que ser executadas com o resíduo proveniente da secagem cuidadosa do sistema em questão. Convém lembrar que também por via seca as pesquisas foram realizadas diretamente com a substância em estudo, mas em tal oportunidade não foram empregados reagentes em solução, como faremos daqui por diante.



Entre os principais íons que podem ser pesquisados diretamente, estudaremos os seguintes:  $\text{Cl}^-$  (cloreto);  $\text{CO}_3^{--}$  (carbonato);  $\text{BO}_3^{--}$  (borato);  $\text{S}^{--}$  (sulfeto);  $\text{NH}_4^+$  (amônio);  $\text{Ac}^-$  (acetato);  $\text{F}^-$  (fluoreto) e  $\text{F}^- + \text{SiO}_2$  (fluoreto mais sílica) ou (fluoreto mais um silicato qualquer).

Obs.: Embora o cátion amônio faça parte dos cátions do 5º grupo, sua pesquisa está incluída entre as provas diretas, pois como veremos a solução convenientemente preparada para a pesquisa de certos íons entre os quais se encontram os cátions do 5º grupo é necessariamente amoniacal além de encerrar cloreto de amônio, o que também impede a pesquisa do ânion cloreto.

Também o íon carbonato não pode ser pesquisado nesta solução, pois esta, além dos íons já citados, é rica em íons carbonato (devido ao carbonato de amônio ou de sódio necessariamente usados).

Em obediência ao propósito exposto na introdução da via úmida de desenvolver o assunto de modo simplificado mas tão objetivo quanto possível, estudaremos para cada ânion e posteriormente para cada cátion, apenas uma reação de identificação (às vezes, no máximo duas).

A reação usada para um certo íon de acordo com o andamento a seguir não deve ser interferida por um outro íon que esteja presente, porém, quando isto ocorrer, no próprio andamento haverá explicação conveniente como solucionar o caso.

Todavia, teremos ao concluir a via úmida, um resumo das principais reações para cada íon (ânions e cátions) uma vez que nem sempre o material dado a analisar é uma mistura. Porém, mesmo que o material em estudo seja uma "substância propriamente dita" não precisamos executar todas as reações para os íons correspondentes. Podemos, isto sim, substituir uma reação às vezes complexa no andamento (caso em que o material em estudo é uma mistura), por uma reação mais simples.

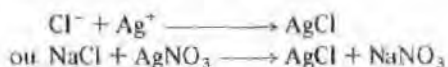
Para elucidar o que foi exposto, basta tomar como exemplo a pesquisa do ânion cloreto. Se este ânion não estiver na presença de íons como brometo, iodeto ou de um de seus principais íons complexos ou ainda de pseudo-halogênios como cianeto, ferrocianeto etc, pode ser simplesmente pesquisado pela sua reação com o cátion prata. Contudo se prevalecer a segunda hipótese, é preferível executar a pesquisa pela sua transformação em cloreto de cromilo como veremos a seguir. Se de acordo com esta hipótese insistíssemos em analisar o cloreto pelo cátion prata teríamos fatalmente que enfrentar o trabalho de separação analítica que neste caso, além de trabalhoso, não conduz a resultado dos melhores.

### *Pesquisa do Ânion Cloreto $\text{Cl}^-$*

Com exceção dos cloretos  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{BiOCl}$ ,  $\text{SbOCl}$  e  $\text{Hg}_2\text{OCl}_2$  que são insolúveis em água, os demais são todos solúveis.

O  $\text{PbCl}_2$  é pouco solúvel em água fria, mas bem solúvel em água quente.

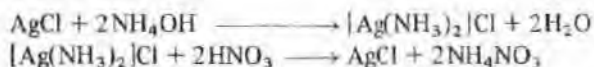
- 19) Os íons  $\text{Cl}^-$  dão com o cátion  $\text{Ag}^+$  (solução de  $\text{AgNO}_3$ ) um precipitado branco e caseoso de  $\text{AgCl}$



O precipitado é insolúvel em  $\text{HNO}_3$ , mas solúvel em  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ou  $\text{KCN}$ .

Da solução amoniacal ele reprecipita pela adição conveniente de  $\text{HNO}_3$ .

Vejamos por ora apenas a reação de dissolução pelo  $\text{NH}_4\text{OH}$  e a de reprecipitação pelo  $\text{HNO}_3$ .



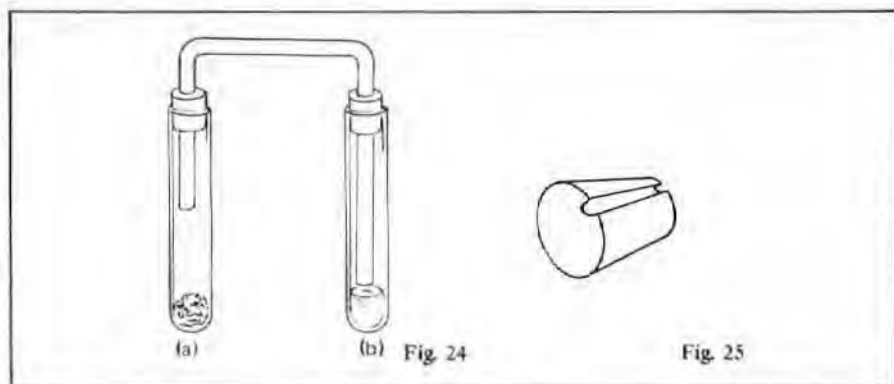
As demais reações de dissolução serão encontradas em outras oportunidades ou nos resumos finais como dissemos anteriormente. Se o  $\text{AgCl}$  for separado por filtração e convenientemente lavado com água destilada poderá também ser comprovado pela agitação com arsenito de sódio, do que resulta a formação do  $\text{Ag}_3\text{AsO}_3$  que é amarelo. Tal reação não ocorre com  $\text{AgI}$  e nem com  $\text{AgBr}$ .



- 20) Reação do ânion cloreto pela sua transformação em cloreto de cromilo. Para a execução desta prova, tomam-se dois tubos de ensaio mantidos em comunicação por um tubo de vidro (vareta de vidro) dobrado duas vezes em ângulo reto ou uma vez em ângulo agudo. ( $60^\circ$ ).

O referido tubinho é introduzido nos tubos de ensaio pelos orifícios praticados em duas rolhas colocadas na boca dos mesmos de acordo com a fig. 24.

Na rolha do ramo (b) do sistema faz-se um sulco lateral como mostra a fig. 25, para que o sistema não fique completamente fechado.



No ramo (a) coloca-se a substância sólida em estudo (ou o resíduo da secagem cuidadosa da solução ou da suspensão em estudo, como já foi explicado) com u'a mistura de dicromato de potássio sólido e um pouco de  $H_2SO_4$  concentrado (uma ou duas gotas); com auxílio de uma bagueta de vidro mistura-se bem o material já com o ácido, até transformá-lo numa pasta.

No ramo (b) onde a extremidade do tubo de comunicação é mais longa, coloca-se solução de NaOH.

Aquece-se fortemente (porém, com cuidado) o ramo (a), com o que os produtos da destilação inclusive o cloreto de cromilo  $CrO_2Cl_2$  vão ter ao ramo (b).

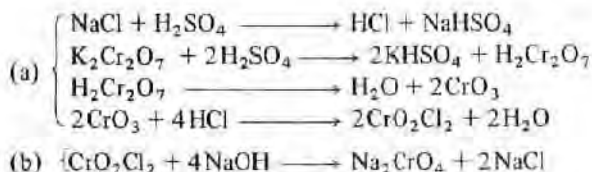
Alguns gases saem pelo sulco já citado, e outros mais densos que o ar e já resfriados descem e são absorvidos pelo NaOH.

O  $CrO_2Cl_2$  que é um líquido denso, tóxico e avermelhado ao reagir com o NaOH se transforma em  $Na_2CrO_4$  que comunica à solução uma coloração amarela. Em seguida desmonta-se o sistema e aquece-se a solução depois de se torná-la acética. Finalmente colocam-se algumas gotas de solução de  $BaCl_2$  e obtém-se um precipitado amarelo de  $BaCrO_4$  que é solúvel em HCl ou em  $HNO_3$ . Assim está provada indiretamente a existência de ânion cloreto.

O cromato em solução pode ser ainda reconhecido pelo ensaio éter-peróxido. Este ensaio consiste na transformação do cromato em ácido percrômico ( $H_3CrO_8$ ), quando à solução adicionamos  $H_2SO_4$  diluído, uns  $2\text{ cm}^3$  de éter e um pouco de água oxigenada, e então teremos na camada etérea uma cor azul que logo desaparece por decomposição do ácido percrômico.

A pesquisa do íon  $Cl^-$  por este processo não é interferida pela presença dos íons  $Br^-$  e  $I^-$  que recebidos pelo NaOH formam sais solúveis e incolores. Contudo, há autores que recomendam ferver a solução com ácido sulfúrico até completa eliminação dos íons  $Br^-$  e  $I^-$ , para que em seguida seja executado (com a solução a frio) o ensaio "éter-peróxido" pois a quente a coloração desaparece rapidamente. A presença do íon  $F^-$  acima de 30 mg pode interferir, uma vez que se forma o  $CrO_2F_2$ . Este composto, que é um líquido volátil, ao reagir com o NaOH resulta o  $Na_2CrO_4$  da mesma maneira que o cloreto de cromilo.

Supondo que o sal em estudo seja o NaCl, vejamos quais as reações que ocorrem nos ramos (a) e (b) do sistema, respectivamente.



Ao se juntar HAc, a maior parte do cromato se transforma em dicromato de acordo com o equilíbrio:



porém, ao se adicionar íons  $Ba^{++}$ , estes encontrarão ainda quantidade suficiente de íons  $CrO_4^{--}$  e então resultará a precipitação do  $BaCrO_4$  (a razão desta precipitação será dada no assunto sobre produto de solubilidade).

Obs.: A pesquisa do íon cloreto pela sua transformação em cloreto de cromilo deve ser evitada se estiver presente um clorato, pois neste caso há o perigo de se formar o  $ClO_2$  que é explosivo. Este óxido é um gás acima de  $10^\circ C$ , sendo sua cor amarelo-avermelhada. Este ensaio pode falhar se os cloretos em estudo forem de mercúrio I ou II os quais não reagem com  $H_2SO_4$ ; os resultados serão fracos se os cloretos forem de chumbo, prata, estanho ou de antimônio.

Se o iodeto for constatado e previamente eliminado, ou ainda, se for provada a sua ausência, podemos usar em lugar de íons  $Ba^{++}$ , íons  $Pb^{++}$  (acetato de chumbo). Esta observação se prende ao fato de ser o  $PbI_2$ , solúvel em HAc (meio em que se executa o ensaio), somente se este estiver fervente. Logo, há possibilidade de erro se os cuidados não forem tomados uma vez que o  $PbI_2$  pode ser ligeiramente confundido com o  $PbCrO_4$ .

### *Pesquisa do Ânion Carbonato $CO_3^{--}$*

Todos os carbonatos solúveis ou não em água reagem com todos os ácidos que não sejam ( $HCl$ ,  $H_3BO_3$  e  $H_2S$ ) resultando  $H_2CO_3$  que por decomposição produz  $CO_2$ . Os ácidos que figuram entre parêntesis não reagem com os carbonatos por serem mais fracos do que o  $H_2CO_3$ . Pelo fato de alguns carbonatos naturais como a magnesita  $MgCO_3$ , siderita  $FeCO_3$  etc. não reagirem facilmente a frio, a reação será facilitada por pulverização do material em estudo e aquecimento quando em mistura com o ácido.

Para a realização deste ensaio, podemos usar o mesmo dispositivo que serviu na pesquisa do cloreto pelo cloreto de cromilo. No ramo (b) do sistema coloca-se uma solução de  $Ca(OH)_2$  ou de  $Ba(OH)_2$  (água de barita). Fecha-se este ramo do sistema, lembrando que não é necessário mergulhar a extremidade do tubo de conexão, na solução do hidróxido.

No ramo (a) do sistema coloca-se a substância em estudo (sólida, ou em solução, ou em suspensão) e um pouco de  $HCl$  ou HAc diluído, e fecha-se imediatamente o sistema.

Pela razão já exposta devemos sempre aquecer convenientemente o ramo (a) o que também contribui para que a prova seja mais quantitativa.

O  $CO_2$  desprendido do ramo (a) reagindo com o hidróxido de cálcio ou de bário no ramo (b) forma um precipitado branco.

Suponhamos que o carbonato em estudo seja o de potássio e a base empregada o  $Ba(OH)_2$ . Teremos nos ramos (a) e (b) respectivamente as seguintes reações



Caso esteja presente na substância em estudo um sulfito ou um tiosulfato, haverá também desprendimento de  $\text{SO}_2$ , que ao reagir com  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  resulta um precipitado branco de  $\text{BaSO}_3$  com características semelhantes às do  $\text{BaCO}_3$ .

Logo, prevendo esta possibilidade (desde que até a execução deste ensaio não se tenha qualquer informação da ausência de  $\text{SO}_3^{2-}$  ou de  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) é conveniente juntar um pouco de água de iodo no ramo (b) já com o precipitado, e aquecer levemente. Neste caso se houve formação de  $\text{BaSO}_3$  este se transforma sob ação do I, em  $\text{BaSO}_4$ . Em seguida devemos tomar o ramo (b) já com o suposto  $\text{BaSO}_4$ , como ramo (a) numa nova pesquisa de carbonato.

Se o precipitado neste ramo (b) sob ação do HCl se dissolver inteiramente, concluiremos que na substância em estudo não havia qualquer um dos dois íons, mas tão somente o carbonato. Mas se o resultado da pesquisa do carbonato for positivo e algum precipitado permanecer insolúvel no ácido, estará concluída a presença de pelo menos dois dos três íons entre os quais obrigatoriamente o carbonato.

Poderíamos ainda reconhecer o  $\text{CO}_3^{2-}$  da seguinte maneira: se no ramo (b) do sistema colocarmos uma solução aquosa de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  com um pouco de fenolftaleína (solução convenientemente preparada) pela reação com o  $\text{CO}_2$  teremos aos poucos o desaparecimento da cor provocada pelo indicador.

Para evitar que os íons já citados e mais o  $\text{S}^{2-}$ , venham interferir também neste ensaio, é conveniente, antes, submeter a substância em estudo a uma prévia oxidação.

*Nota:* Se nenhuma consideração foi feita a respeito do íon  $\text{HCO}_3^-$  é porque não interessa a esta altura estabelecer qualquer diferença entre os dois íons. Se ele estiver presente, será incluído na resposta como íon  $\text{CO}_3^{2-}$  uma vez que as provas descritas não estabelecem qualquer distinção entre os mesmos.

Concluído este assunto, sugerimos, ao aluno, formular todas as reações correspondentes à discussão referente à presença de um sulfito ou de um tiosulfato junto ao carbonato.

### *Ânion Borato $\text{BO}_3^{3-}$ ou Boratos ( $\text{BO}_2^-$ , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ ou $\text{BO}_2^-$ )*

Consideremos duas entre as principais reações deste ânion, que possam caracterizá-lo mesmo que ele faça parte de uma mistura de vários íons.

#### 1) Reação com $\text{H}_2\text{SO}_4$ concentrado e álcool:

Num tubo de ensaio, de preferência pyrex, coloca-se um pouco da substância em estudo, mais ou menos 1 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado e 5 ml de álcool metílico ou etílico (de preferência o etílico).

Por aquecimento cuidadoso da mistura no tubo de ensaio, haverá desprendimento de vapores de álcool e do éster etílico do ácido bórico.

Na boca do tubo, sobre a chama levemente azulada (proveniente da combustão do álcool), observa-se uma cobertura de cor verde resultante da combustão do éster citado (fig. 26).

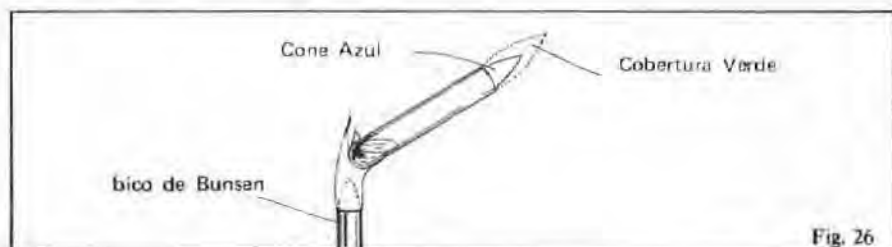
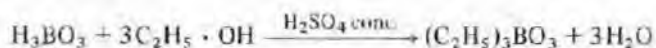


Fig. 26

O  $\text{H}_2\text{SO}_4$  age neste ensaio como desidratante.

Suponhamos que o sal em questão seja o  $\text{K}_3\text{BO}_3$  o qual pela ação do ácido sulfúrico se transforma no ácido ortobórico, o que, aliás, aconteceria mesmo que se tratasse de um tetra ou de um metaborato, pois é normal entre estes íons uns se transformarem nos outros, dependendo das condições.

Pela ação desidratante do ácido sulfúrico temos:



*Nota:* Devido à presença de sais de cobre ou de bário, pode resultar o aparecimento de um verde semelhante. Neste caso para resolver a dúvida podemos efetuar o ensaio baseado na volatilidade do  $\text{BF}_3$  não havendo, no caso, volatilização de qualquer sal de bário ou de cobre. O ensaio consiste em se misturar um pouco do material em estudo com  $\text{CaF}_2$  pulverizado e muito pouco ácido sulfúrico concentrado. Um pouco desta mistura é transportada na extremidade de um fio de platina até as proximidades da região da chama do bico de Bunsen onde se efetua o ensaio de chama. Sem que a mistura entre em contato com a chama, forma-se o  $\text{BF}_3$ , que, ao se volatilizar, comunica à chama uma coloração verde. Todos os boratos ( $\text{BO}_3^{--}$ ,  $\text{B}_4\text{O}_7^{--}$ , ou  $\text{BO}_2$ ) nestas condições se transformam em  $\text{B}_2\text{O}_3$  ao reagirem com ácido sulfúrico concentrado que também liberta o  $\text{HF}$  do  $\text{CaF}_2$ . Pela reação entre o óxido e o fluoridreto forma-se o trifluoreto de boro:



### Ânion Sulfeto $\text{S}^{--}$

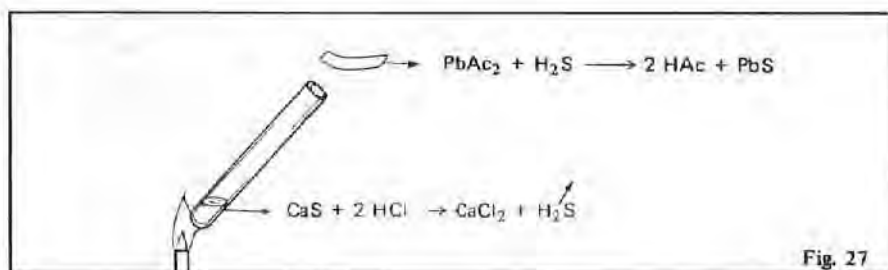
Num tubo de ensaio coloca-se um pouco do material em estudo e mais ou menos 1 ml de solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou de  $\text{HCl}$  diluído. Pelo aquecimento cuida-

doso da mistura, se houver um sulfeto (ou um hidrogeno sulfeto ou ainda um polis-sulfeto) solúvel no HCl ou no H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diluído haverá desprendimento de H<sub>2</sub>S.

O gás desprendido atingirá, na abertura do tubo, um pedaço de papel de filtro embebido de solução de acetato de chumbo (fig. 27).

O enegrecimento do referido papel pela formação do PbS indicará a presença do íons S<sup>-</sup> ou HS<sup>-</sup> no material em estudo.

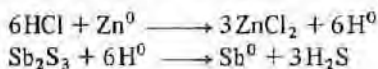
Suponhamos que o sulfeto seja o de cálcio.



Outro reagente muito sensível para este ânion consiste na solução de plumbito de sódio, que é obtido por adição de hidróxido de sódio em solução de acetato de chumbo até a dissolução completa do precipitado inicialmente formado.

Obs.: Como veremos no estudo dos cátions do 1<sup>o</sup> e 2<sup>o</sup> grupos, vários sulfetos não se dissolvem nos ácidos citados nas condições usadas no ensaio, exigindo às vezes HNO<sub>3</sub> ou mesmo água régia. Por esta razão, precisamos modificar o ensaio para que um sulfeto deste tipo possa também reagir, resultando H<sub>2</sub>S. Para isto repete-se o ensaio (caso este tenha sido negativo) colocando junto à substância, no tubo de ensaio, um pouco de zinco (ou de estanho ou ainda de alumínio) e em seguida HCl. Quanto ao resto, procede-se da mesma maneira. O hidrogênio nascente reduzirá o cátion a metal resultando em consequência o H<sub>2</sub>S.

Supondo que o sal em estudo seja o Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> teremos:



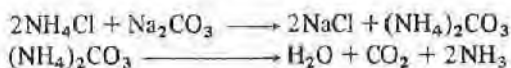
### Cátion Amônio NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

Por enquanto apenas consideraremos a pesquisa deste cátion como prova direta, pois das suas reações propriamente ditas trataremos ao estudarmos os cátions do 5<sup>o</sup> grupo.

Sua pesquisa (quando ele faz parte de uma mistura sólida) faz-se da seguinte maneira:

- 1) Num almofariz, coloca-se um pouco do material em estudo misturado com uma quantidade ligeiramente maior de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Umedece-se a mistura com uma ou duas gotas de água e tritura-se rapidamente. Pelo desprendimento de  $\text{NH}_3$  cujo cheiro é inconfundível fica provada a existência do cátion amônio.

Suponhamos, para exemplificar, que o sal em estudo seja o  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

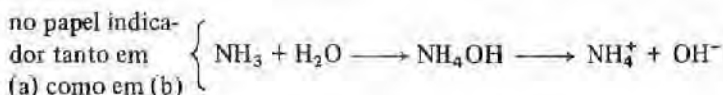
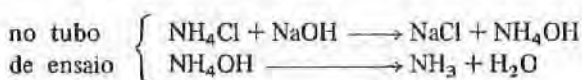


- 2) Se o material em estudo estiver em solução (ou em suspensão) podemos substituir o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  por uma solução de  $\text{KOH}$  ou de  $\text{NaOH}$ . Neste caso, o ensaio pode ser feito num tubo de ensaio. Pelo aquecimento da mistura haverá desprendimento de  $\text{NH}_3$  que pode ser reconhecido por uma das seguintes reações:

- mudança para cor azul do papel de tornassol vermelho umedecido.
- mudança para cor castanha do papel amarelo de cúrcuma umedecido.
- formação de névoas brancas e espessas de cloreto de amônio ao reagir com cloridreto que se desprende de uma solução de ácido clorídrico concentrado.

Consideremos a reação de formação do  $\text{NH}_3$ , e as correspondentes aos itens (a), (b) e (c).

Suponhamos ainda que o sal em estudo seja o  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .



- (c) reação de formação de névoas  $[\text{NH}_3 + \text{HCl} \text{ (cloridreto)} \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}]$

**Ânion Acetato,  $\text{H}_3\text{CCOO}^-$  ou  $\text{Ac}^-$  (como já adotamos em outras oportunidades).**

Por aquecimento de um acetato com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado tem-se desprendimento de  $\text{HAc}$  de cheiro picante semelhante ao do vinagre.

Porém, dependendo da mistura em estudo, poderá haver desprendimento de  $\text{I}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{SO}_2$  etc. Bastaria uma das substâncias citadas para impedir este ensaio principalmente o  $\text{SO}_2$  cujo cheiro mascara o do  $\text{HAc}$ . Porém se o ácido usado for diluído, o cheiro do  $\text{HAc}$  será bem perceptível. Se um acetato for aquecido em mistura com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado e álcool puro num tubo de ensaio, poderemos sentir cheiro agradável de éster (acetato de etila).





Os ensaios mais indicados como provas diretas para este íon são os seguintes:

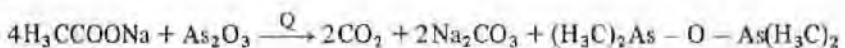
- 1) Num almofariz tritura-se a substância em estudo com  $\text{KHSO}_4$  levemente umedecido, com o que haverá desprendimento de  $\text{HAc}$  que se reconhece pelo cheiro.

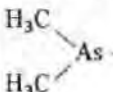


- 2) Reação do acetato pela formação do óxido de cacodila. Mistura-se um pouco da substância sólida em estudo ou o resíduo proveniente da secagem de uma solução (caso este seja o material) com um pouco de  $(\text{As}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3)$  reunidos na proporção de 1:1.

A mistura final, previamente triturada, é, em seguida, aquecida num pequeno tubo de ensaio, com o que haverá desprendimento de um cheiro muito fétido devido ao gás denominado óxido de cacodila.

Suponhamos para formular a reação, que o sal em estudo seja o acetato de sódio.



sendo o radical  denominado cacodila.

### Ânion Fluoreto $\text{F}^-$

Todos os fluoretos solúveis em água como os de potássio, sódio, prata etc... ou parcialmente solúveis como os de chumbo, bário, lítio e outros e ainda os insolúveis como os dos demais metais alcalino-terrosos, reagem com o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado resultando, em consequência, desprendimento de  $\text{HF}$ .

O  $\text{HF}$  pode ser facilmente reconhecido pela corrosão que provoca na superfície polida de um vidro.

O ensaio pode ser realizado da seguinte maneira:

Uma pequena porção da substância em estudo e um pouco de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado são colocados num cadinho de chumbo ou de platina. Em seguida, cobre-se o cadinho com um pedaço de vidro plano transparente de superfície polida.

Finalmente o cadinho é colocado sobre tela de amianto e cuidadosamente aquecido (fig. 28).

Após alguns minutos retira-se o vidro, que em seguida é lavado e (depois de seco) observado contra a luz.

Podemos ainda constatar a corrosão, passando sobre a superfície em observação uma ponta de lápis, pois, além do atrito, observaremos traços de grafite na superfície afetada.

Se o vidro em questão for previamente parafinado e removermos parcialmente a parafina (por exemplo, com um estilete metálico) de modo a formar uma letra ou um pequeno desenho, teremos no final do ensaio, após remover o resto da parafina, a gravação da letra ou da figura desenhada. (fig. 28).

vidro plano  
vidro plano

com parafina

sem parafina

Formulemos as reações que ocorrem neste ensaio supondo que o fluoreto em estudo seja o de cálcio

$$4 \text{HF} + \text{SiO}_2 \text{ (do vidro)} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{SiF}_4 \quad (2)$$

$$\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + 2 \text{HF} \quad (1)$$

a reação (2) explica portanto a corrosão no vidro

Fig. 28

### Ânion Fluoreto na Presença de Sílica ou de um Silicato Qualquer

Dependendo das quantidades presentes do íon  $\text{F}^-$  e sílica ou mesmo de um silicato qualquer, o ensaio anterior pode falhar.

Neste caso todo o  $\text{HF}$  pode ser transformado imediatamente no  $\text{SiF}_4$  antes de atingir o vidro e então não haverá corrosão.

Portanto, se o ensaio do  $\text{F}^-$ , como foi descrito, vier a falhar, devemos repetir o ensaio substituindo o pedaço de vidro plano por uma gota de água suspensa na extremidade de uma bagueta de vidro (fig. 29).

bastão de vidro com a gota d'água

$$\left\{ \begin{array}{l} 3\text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2[\text{SiF}_6] + \text{SiO}_2 \\ \text{SiO}_2 + n \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \quad (2) \end{array} \right.$$

silica géll

$$4\text{HF} + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{SiF}_4 \quad (1)$$

Fig. 29

Se a gota de água receber como produto gasoso o  $\text{SiF}_4$  observaremos após alguns minutos, um esbranquiçamento superficial da gota, devido à formação de  $\text{SiO}_2$  hidratado (ou sílica gel).

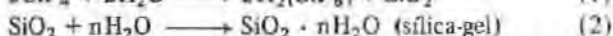
O resultado positivo, confirmará a presença do íon  $F^-$  juntamente com  $SiO_2$  ou com um silicato qualquer.

Obs.: A pesquisa do ânion  $F^-$  pode ainda ser perturbada pela presença de boratos. Mediante tal dificuldade, devemos rever a nota referente à pesquisa do íon  $BO_3^{--}$  pela sua transformação em  $BF_3$ , e então encontraremos imediata solução para o problema.

### *Sugestão para Ligeira Modificação da Pesquisa Simultânea do Íon Fluoreto e um Silicato Qualquer (ou mesmo, sílica).*

Como foi explicado anteriormente, na pesquisa do ânion  $F^-$ , quando o resultado é negativo, deve-se repetir o ensaio, substituindo-se o vidro plano por uma gota de água suspensa na extremidade de uma bagueta de vidro. Como vimos, a simples turvação superficial da gota indica a formação da sílica-gel em virtude da reação entre a água e o gás  $SiF_4$ .

Desta maneira fica assegurada a presença do ânion  $F^-$ , bem como a de um silicato ou a de um metassilicato ou mesmo de sílica, no material em estudo. Lembrando que da reação entre o gás  $SiF_4$  e a água resulta o  $H_2[SiF_6]$  e o  $SiO_2$  ou seja:



Aconselhamos substituir a gota d'água por uma gota de solução não muito concentrada de KCl.

Duas são as razões pelas quais aconselhamos o emprego deste sal:

1ª) como na reação (1), se forma o  $H_2[SiF_6]$  é de se esperar a formação do  $K_2[SiF_6]$  que é um precipitado branco (lembrar que o íon  $K^+$  é um reativo do ânion  $[SiF_6]^-$ ), logo, temos:



Naturalmente, este precipitado já contribui para intensificar o resultado da prova.

2ª) o emprego da solução de KCl de concentração conveniente, além de assegurar precipitação quantitativa do  $K_2[SiF_6]$ , atua de modo a favorecer a coagulação do colóide, que por ser liófilo exige solução concentrada do eletrólito para se coagular. (Veja no capítulo 6, coagulação dos colóides.)

Obs.: O aquecimento não deve ser mais do que o necessário para o despreendimento do  $SiF_4$  de modo a evitar uma eventual precipitação de KCl.

## 2.5 — Extrato com Soda

Terminados os ensaios, agrupados sob a denominação de Provas Diretas, iniciemos as pesquisas correspondentes aos íons do Extrato com Soda.

O extrato com soda é uma solução convenientemente preparada onde podemos pesquisar não só a maioria dos ânions de uma certa mistura, como também a maior parte dos íons pertencentes ao 5º grupo de cátions.

O referido extrato é preparado da seguinte maneira:

- 1º) num copo de bequer de aproximadamente 400 ml, coloca-se um pouco do material em estudo.
- 2º) se o material for insolúvel na água, juntam-se gotas de solução de HCl e ferve-se (se for solúvel em água, não será necessário o emprego do HCl).
- 3º) junta-se  $\text{NH}_4\text{OH}$  em ligeiro excesso, até sentir-se o cheiro de  $\text{NH}_3$ .
- 4º) junta-se aos poucos solução de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  em ligeiro excesso, um pouco de solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  e ferve-se durante 10 minutos.  
Em lugar de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  podemos também empregar solução de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ; neste caso, a temperatura não deve ultrapassar  $60^\circ\text{C}$  e o aquecimento deve durar 15 minutos.
- 5º) se houver formação de precipitado (como ocorre na maioria dos casos), este deve ser separado por filtração, ou ainda, filtração por decantação; o filtrado é no caso o "Extrato com Soda".
- 6º) lava-se o precipitado com água quente contendo um pouco de carbonato, recolhendo-se as águas de lavagem no extrato já obtido.

Se no material em estudo estiverem presentes cátions dos quatro primeiros grupos, estes ficarão precipitados sob forma de carbonatos, carbonatos básicos etc... enquanto os ânions correspondentes passarão ao extrato ficando em equilíbrio com os cátions  $\text{Na}^+$  e  $\text{NH}_4^+$ .

Vejamos, através de algumas reações que podem ocorrer durante a preparação do extrato, o aparecimento de alguns entre os vários íons que nele possam estar presentes.



Da mesma maneira explica-se o aparecimento de outros íons como:  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{SCN}^-$  etc.

Se na substância em estudo apenas estiverem presentes cátions do 4º e 5º grupos, teremos como precipitado somente os carbonatos dos cátions do 4º grupo. Neste caso, poderemos, seguindo um andamento, proceder à separação sistemática dos mesmos (este assunto será estudado logo após às pesquisas dos íons do extrato com soda).

Dos cátions do 5º grupo pesquisaremos no extrato com soda os seguintes:  $Mg^{++}$ ,  $K^+$  e  $Li^+$ ; quanto ao cátion  $NH_4^+$ , já ficou explicado quando tratamos das provas diretas.

Se na preparação do extrato for empregado o  $(NH_4)_2CO_3$ ; podemos incluir o  $Na^+$  entre os cátions citados. Porém é preferível pesquisá-lo na porção solúvel em água, do material em estudo (se for o caso).

Difícilmente na substância em estudo encontraremos um sal de sódio, insolúvel e se isto acontecer a dificuldade será também facilmente resolvida.

Todavia, é muito comum (principalmente no ensaio de chama) constatar-mos apenas traços deste cátion. Neste caso ele não deve no resultado final figurar entre os cátions presentes, a não ser como traços.

Isto explica que quantidades mínimas de alguns compostos de sódio devem existir como impureza de algumas das substâncias em estudo, ou mesmo de um reagente usado. Quanto aos ânions, estes serão pesquisados, em sua maior parte, no extrato.

Reunindo os ânions que pesquisaremos no extrato aos já pesquisados por via direta teremos estudado entre todos os ânions possíveis não só os mais freqüentes como também os mais importantes.

Convém ainda lembrar que alguns ânions entre os pesquisados por via direta como,  $S^{--}$  e  $Ac^-$  por exemplo, podem ser pesquisados no extrato (podendo ainda ocorrer o contrário). Porém, a não ser em casos especiais, cada íon deve *ser pesquisado* no lugar indicado.

Após a dissolução com o mínimo de ácido necessário, podemos reprecipitar o oxalato de cálcio, adicionando solução de acetato de sódio.

Oportunamente entenderemos o mecanismo pelo qual transformamos um ácido forte no fraquíssimo HAC, quando na solução do ácido forte juntamos NaAc.

## 2) Pesquisa do oxalato pela reação com permanganato.

Na ausência de  $SO_3^{--}$  ou de  $S_2O_3^{--}$  ou ainda de outros redutores como  $NO_2^-$ ,  $H_2PO_2^-$  etc... podemos pesquisar o íon oxálico pelo  $KMnO_4$  em solução sulfúrica.

Neste caso haverá descoloração do permanganato e conseqüentemente desprendimento de  $CO_2$  que pode ser reconhecido pela água de barita.

O ensaio consiste no seguinte:

Uma pequena parte da solução (no caso o extrato) depois de acidulada com  $H_2SO_4$  deve ser aquecida a  $70^\circ C$  durante alguns minutos, até ausência completa do íon  $CO_3^{--}$ . Em seguida junta-se às gotas solução bem diluída de  $KMnO_4$  que se reduz lentamente a princípio e mais rapidamente pela adição das gotas posteriores (fenômeno de autocatálise).

Se quisermos provar o desprendimento de  $\text{CO}_2$  devemos provocar a reação com o  $\text{KMnO}_4$  no ramo (a) do sistema usado para o ensaio do íon carbonato, e no ramo (b), como já sabemos coloca-se água de barita (ver ensaio do carbonato).

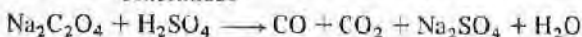
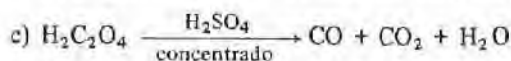
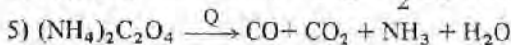
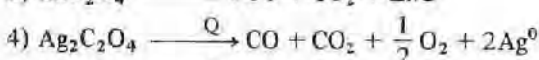
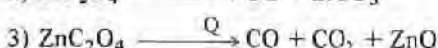
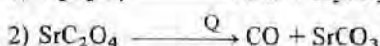
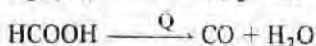
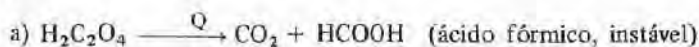
A reação de descoloração do permanganato e conseqüentemente da formação do  $\text{CO}_2$  (reação de óxido-redução) é a seguinte:



*Nota:* Embora as reações a seguir não sejam por via úmida e sim por via seca, poderão servir como pesquisa isolada do ácido oxálico, bem como de um determinado oxalato. Resumindo, temos:

- ácido oxálico aquecido a seco se decompõe desenvolvendo  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$
- todos os oxalatos aquecidos a seco se decompõem desenvolvendo  $\text{CO}$  que se queima produzindo chama azul; os outros produtos da decomposição dependem da natureza do cátion.
- o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado reage não só com o  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  mas também com os oxalatos.

Formulemos as reações citadas, bem como algumas correspondentes ao item (b)



*Obs.:* Nestas duas reações o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado age como desidratante do ácido oxálico. Devemos tomar cuidado com o  $\text{CO}$  quando produzido em grande quantidade pois além de combustível ele é venenoso.

## 2.6 — Ânions Pesquisáveis no Extrato com Soda

Entre os vários ânions que podem estar presentes no extrato com soda pesquisaremos os seguintes:

$\text{SO}_4^-$  (sulfato),  $\text{SCN}^-$  (sulfocianato),  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{--}$  (ferricianeto),  $\text{Br}^-$  (brometo),  $\text{NO}_3^-$  (nitrato),  $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$  (oxalato),  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{--}$  (ferrocianeto),  $\text{PO}_4^{--}$  (ortofosfato),  $\text{I}^-$  (iodeto) e  $\text{NO}_2^-$  (nitrito).

Trataremos ainda da separação e reconhecimento dos íons pertencentes à mistura  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{--}$  e  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{--}$ . Neste caso, também incluiremos o ânion  $\text{Cl}^-$  uma vez que ele estará sempre presente, porque, na preparação do extrato, participa o  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Quanto às reações de reconhecimento dos íons  $\text{ClO}_3^-$  (clorato),  $\text{BrO}_3^-$  (bromato),  $\text{IO}_3^-$  (iodato) e  $\text{ClO}_4^-$  (perclorato), estas serão executadas num extrato aquoso. Dos ânions; fosfito, pirofosfato, persulfato e outros trataremos oportunamente, muito embora resumidamente.

### Ânion Sulfato $\text{SO}_4^-$

A uma pequena parte do extrato com soda junta-se  $\text{HCl}$  ou  $\text{HNO}_3$  diluídos até que a solução se torne ácida e, em seguida, solução de  $\text{BaCl}_2$ . Forma-se um precipitado branco que é insolúvel nos ácidos clorídrico e nítrico diluídos mesmo a quente. É porém parcialmente dissolvido em  $\text{HCl}$  concentrado e fortemente aquecido. Para a precipitação do  $\text{BaSO}_4$  não devemos usar os referidos ácidos concentrados, pois isto pode acarretar precipitação de  $\text{BaCl}_2$  ou de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ . (Este fenômeno será explicado quando estudarmos, entre outros assuntos ligados aos equilíbrios químicos, o chamado efeito do íon-comum.)

Enfim, os referidos precipitados, eventualmente formados, desaparecem pela simples adição de quantidade suficiente de água.

A reação de formação de  $\text{BaSO}_4$  é portanto a seguinte:



2) em lugar do reagente  $\text{BaCl}_2$  podemos usar solução de acetato de chumbo e então teremos:



O  $\text{PbSO}_4$  que também é branco é solúvel a quente em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado ou em solução concentrada de  $\text{NH}_4\text{Ac}$  ou, ainda, em solução de tartarato de amônio, podendo também ser dissolvido em solução de  $\text{NaOH}$ , formando-se neste último caso o plumbito de sódio,  $\text{Na}_2\text{PbO}_2$ . Formulemos a reação de dissolução do  $\text{PbSO}_4$  pelo  $\text{NH}_4\text{Ac}$ .



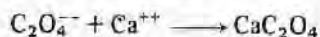
Além do  $\text{PbAc}_2$  ser muito pouco dissociável, a presença de íons  $\text{Ac}^-$  em concentração elevada dificulta ainda mais a sua dissociação (efeito do íon-comum), não havendo portanto concentração suficiente de íons  $\text{Pb}^{++}$  para que se precipite o  $\text{PbSO}_4$ .

*Nota:* O mecanismo desta reação será melhor compreendido quando estudarmos outros exemplos de efeito do íon-comum (cap 3) e produto de solubilidade (cap 4).

### Ânion Oxalato $C_2O_4^{--}$

A uma pequena parte do extrato previamente acidulada com HAc juntam-se gotas de solução de  $CaCl_2$  e aquece-se.

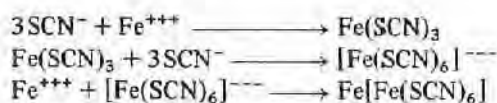
O aparecimento de um precipitado branco, solúvel no HCl ou no  $HNO_3$  diluído indica a presença do íon  $C_2O_4^{--}$



### Ânion sulfocianato ou Tiocinato ou Rodaneto $SCN^-$

A melhor reação para a identificação deste ânion no extrato consiste na formação do complexo ferritiocianato férrico  $Fe[Fe(CNS)_6]$ .

A uma parte do extrato previamente acidulado com HCl juntam-se gotas de solução de  $FeCl_3$ , com o que se forma o complexo  $Fe[Fe(SCN)_6]$  de cor vermelha sanguínea. Juntando-se à solução um pouco de éter e agitando-se o sistema, a coloração passará à camada etérea na qual o complexo é mais solúvel. Podem interferir, neste ensaio, tartaratos, outros hidróxiácidos, ferrocianetos, fosfatos e também os iodetos pois estes podem reduzir os íons férricos transformando-se em iodo livre. A rigor (dependendo da quantidade) também o íon oxálico poderia interferir provocando descoloração, uma vez que se pode formar o íon complexo  $[Fe(C_2O_4)_3]^{--}$ . A reação de formação do complexo ferritiocianato férrico é a seguinte:



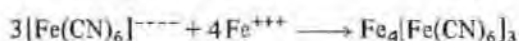
Embora outras reações para este ânion pudessem ter sido estudadas (usando como reagentes  $AgNO_3$ ,  $CuSO_4$ ,  $Co(NO_3)_2$  etc.) foram, sem qualquer prejuízo, omitidas, uma vez que na pesquisa, sendo convenientemente realizada no extrato, o uso dos reagentes citados acarretariam ou poderiam acarretar complicações. Mesmo que o sulfocianato seja o único ânion de uma solução aquosa não colorida (principalmente de verde, vermelho ou azul) sua pesquisa pode ser realizada como foi descrita.

### Ânion Ferrocianeto $[Fe(CN)_6]^{--}$

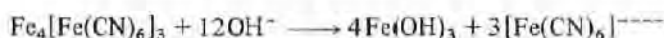
A melhor reação para este ânion, principalmente quando ele é pesquisado no extrato, consiste na formação do azul da Prússia.



A uma parte do extrato, previamente acidulada com HCl, junta-se um pouco de solução de cloreto férrico, com o que se forma um precipitado que é denominado "azul da Prússia".

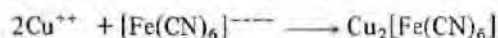


O azul da Prússia ou ferrocianeto férrico se decompõe ao reagir com álcalis fortes, resultando desta reação o hidróxido férrico de cor castanho-avermelhada.



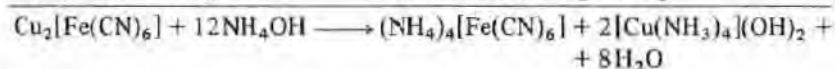
Como no extrato podem estar presentes certos ânions como os correspondentes aos halogênios, outros pseudo-halogênios, sulfeto etc., não trataremos por ora de outras reações para este ânion tais como: a) com  $\text{AgNO}_3$ ; b) com  $\text{FeSO}_4$ ; c) com  $\text{CuSO}_4$  etc.

*Nota:* Se numa solução qualquer estiverem ausentes ânions que não precipitem com o cátion cobre em meio acético, podemos usar, como reativo, o  $\text{CuSO}_4$  e neste caso obteremos um precipitado castanho e gelatinoso de fórmula  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  segundo a reação:



Segundo Stock-Werner os íons  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{---}$  e  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{--}$  devem ser chamados respectivamente: hexaciano ferrato (II) e hexaciano ferrato (III).

O precipitado que é insolúvel no HAc se decompõe em álcalis fortes, formando um precipitado azul de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Se a base usada for o  $\text{NH}_4\text{OH}$  em excesso, teremos o aparecimento de um complexo de cor azul intenso. As reações com estas duas bases são as seguintes:



### Ânion Ferricianeto $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{---}$

Dos vários reagentes que podem ser usados para a identificação deste ânion, como:

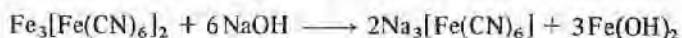
a)  $\text{AgNO}_3$ ;      b)  $\text{CuSO}_4$ ;      c)  $\text{Co}(\text{NO})_2$ ;      d)  $\text{FeSO}_4$  etc.

é mais conveniente, devido a razões semelhantes às já apresentadas na pesquisa do ânion ferrocianeto, o emprego do  $\text{FeSO}_4$ , uma vez que o ensaio é também realizado, no extrato. A uma pequena parte do extrato previamente acidulada

com HCl, junta-se um pouco de solução de  $\text{FeSO}_4$  e obtém-se um precipitado azul intenso denominado "azul de Turnbull".



O composto formado se decompõe ao reagir com álcalis fortes, resultando o  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  que é um precipitado esverdeado.



Na certeza da ausência de outros ânions que também possam reagir com os cátions ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{++}$ , etc.), podemos pesquisar o ferrocianeto, com qualquer um dos cátions citados. Usemos por exemplo o cátion  $\text{Cu}^{++}$  ( $\text{CuSO}_4$ ) e obteremos um precipitado verde de ferricianeto de cobre que é insolúvel em HCl.



*Nota:* Como vimos, é suficiente a reação com o NaOH para distinguirmos o azul da Prússia do "azul de Turnbull".

### *Ânion Ortofosfato ( $\text{PO}_4^{--}$ ) e Algumas Considerações Sobre o Ânion Arseniato ( $\text{AsO}_4^{--}$ )*

Três são os ácidos fosfóricos: o orto  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , o piro  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  e o meta  $\text{HPO}_3$ . Os pirofosfatos e os metafosfatos em solução se transformam lentamente em ortofosfatos. A transformação é mais rápida à ebulição.

O íon ortofosfórico ou simplesmente fosfórico é, portanto, dos três o mais estável.

A pesquisa deste ânion pode ser realizada no extrato, porém um resultado negativo (o que é mais provável) não indica de modo algum que ele não esteja presente na substância em estudo.

Se o resultado da pesquisa for positivo, poderemos ter quase certeza de que os cátions que deverão fazer parte da substância em estudo serão: cátion amônio ou cátions alcalinos, com exceção do lítio; isto porque os fosfatos dos demais metais bem como os hidrogenofosfatos dos metais alcalino-terrosos são pouco solúveis em água (e mais insolúveis ainda no meio alcalino preparado para a obtenção do extrato).

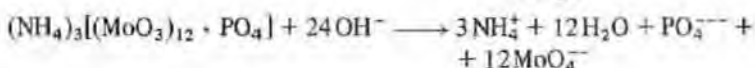
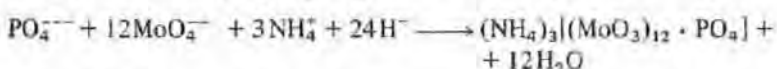
Embora sejam vários os reativos para este ânion tais como:  $\text{AgNO}_3$ , mistura magnésiana,  $\text{BaCl}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  etc. empregamos o molibdato de amônio.

O emprego de um outro reagente (que estaria entre os indicados) não ofereceria qualquer segurança, pelas mesmas razões já apresentadas quando das pesquisas dos ânions anteriormente estudados, a menos que somente este ânion estivesse presente na solução.

O ensaio é realizado da seguinte maneira:

A uma parte do extrato, previamente acidulado com  $\text{HNO}_3$  junta-se um razoável excesso de reativo (solução nítrica de molibdato de amônio) e aquece-se a  $45^\circ\text{C}$ . Na presença do íon fosfato, forma-se um precipitado amarelo de fosfomolibdato de amônio,  $(\text{NH}_4)_3[(\text{MoO}_3)_{12} \cdot \text{PO}_4]$ . (Encontram-se em alguns livros outras formas de apresentação para o precipitado, ou mesmo, diferença de composição.)

O precipitado é solúvel no excesso de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , em monohidrogenofosfatos alcalinos, em álcalis fortes, na amônia e no acetato de amônio, à ebulição. Vejamos a reação de formação do precipitado e uma reação de dissolução.



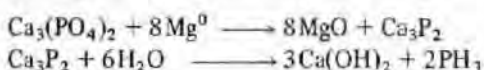
Como foi mencionado a princípio, a pesquisa deste ânion no extrato somente dará resultado positivo em caso (quase) particular, pois como veremos oportunamente a pesquisa deve ser realizada no filtrado dos sulfetos dos cátions do 2º grupo. Caso ele esteja presente terá que ser eliminado antes de se proceder à precipitação dos cátions do 3º grupo por ser esta realizada em meio amoniacal. O andamento da eliminação será descrito na ocasião oportuna.

Para se ter indicação imediata da presença de qualquer composto de fósforo na substância em estudo podemos transformá-lo no fosfeto correspondente, o qual por hidrólise dá origem à fosfina (ou fosfamina)  $\text{PH}_3$  de cheiro característico.

O ensaio consiste em se misturar um pouco da substância sólida em estudo (ou resíduo da secagem de uma solução, se for o caso) previamente aquecida ao rubro, com um pedacinho de fita de magnésio.

A mistura é então aquecida num tubinho de aquecimento. Em seguida deixa-se esfriar e num almofariz quebra-se o tubinho e mistura-se a massa fundida com uma gota de água. Por hidrólise do fosfeto formado, sente-se o cheiro característico da fosfina.

As reações que ocorrem nas duas fases de ensaio são as seguintes:



### *Considerações Gerais Sobre o Íon Arseniato $\text{AsO}_4^{3-}$*

Devemos lembrar que também o íon arseniato  $\text{AsO}_4^{3-}$  pode estar presente no extrato. Neste caso, pode haver formação de um precipitado idêntico, todavia "somente à ebulição". Com o íon arsenito  $\text{AsO}_3^{3-}$  nenhuma precipitação

ocorre nem a quente e nem a frio. Se o precipitado em questão fosse o arsenomolibdato de amônio, os solventes mais indicados seriam: amônia ou álcalis fortes.

*Nota:* O cheiro despreendido na hidrólise do  $\text{CaC}_2$  é também devido à fosfina, proveniente da hidrólise do fosfeto de cálcio que sempre impurifica o carvão. O cheiro é ainda devido à combustão da fosfina.

### *Aniões Iodeto e Brometo $\text{I}^-$ e $\text{Br}^-$*

Vários são os reagentes com os quais se pode identificar os ânions  $\text{I}^-$  e  $\text{Br}^-$  como: cátion  $\text{Ag}^+$ ; cátion  $\text{Pb}^{++}$ ; cátion  $\text{Cu}^{++}$  (neste caso só para o  $\text{I}^-$ ); água de cloro mais um solvente adequado, etc.

Porém, como a pesquisa é realizada no extrato, onde muitos outros íons poderão estar presentes, devemos escolher um processo que além de não sofrer interferência de outros íons permita identificar os dois, estando um na presença do outro. Num tubo de ensaio, em uma pequena parte do extrato previamente acidulada com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (provar com tornassol) coloca-se um pouco de clorofórmio ou de benzeno. Em seguida adiciona-se água de cloro às gotas e agita-se o sistema.

O cloro oxida o iodeto a iodo, que passará ao clorofórmio (ou ao benzeno) onde é mais solúvel, colorindo-o de violeta.



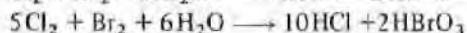
Pela adição de mais água de cloro e agitando-se sempre, a coloração violeta desaparecerá, pois o iodo será oxidado a iodato  $\text{IO}_3^-$ , que é incolor.



Pela adição de mais água de cloro sempre sob agitação, haverá oxidação do brometo a bromo, que também passará ao solvente (clorofórmio ou benzeno) colorindo-o de castanho-avermelhado.



Com posteriores adições de água de cloro, também o castanho avermelhado desaparecerá, uma vez que se forma um possível cloreto de bromo  $\text{BrCl}$ , que é apenas levemente amarelado. Com grande excesso de água de cloro, ainda podem se formar  $\text{HBrO}$  ou  $\text{HBrO}_3$  que são incolores.



*Nota:* Como o clorofórmio  $\text{Cl}_3\text{CH}$  é imiscível com a água e bem mais denso, ele ficará na parte inferior do sistema ao passo que o benzeno  $\text{C}_6\text{H}_6$  sendo também imiscível, porém menos denso, ficará na parte superior sobre a solução (rever a lei da partição).

## Ânion Nitrito $\text{NO}_2^-$

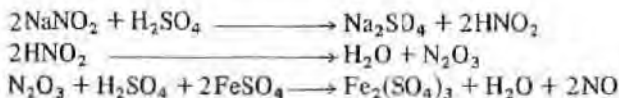
Todos os nitritos, com exceção do de prata, são solúveis em água. Porém compreende-se que sua reação com o cátion prata, resultando um precipitado branco e cristalino, não apresenta qualquer interesse, uma vez que o ensaio, a não ser em casos especiais, é realizado no extrato.

Ora, se o extrato pode ser rico em ânions que possam precipitar com o cátion prata, é óbvio que devemos escolher uma outra reação.

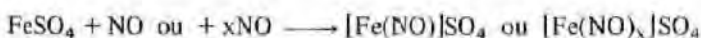
Neste caso, a reação indicada consiste em se provocar a formação do complexo solúvel, sulfato nitroso ferroso  $[\text{Fe}(\text{NO})\text{SO}_4]$  ou  $[\text{Fe}(\text{NO})_x]\text{SO}_4$  de cor castanho-escura.

O ensaio é assim executado:

Num tubo de ensaio contendo uma pequena parte do extrato com soda previamente acidulado com um pouco de  $\text{HAc}$  ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluído, junta-se um ligeiro excesso de solução recentemente preparada de sulfato ferroso, com o que se forma o complexo já mencionado.



o excesso de sulfato ferroso reagindo com o  $\text{NO}$  forma o composto colorido:



Obs.: Podem interferir neste ensaio (dependendo da concentração), os íons  $\text{I}^-$  e  $\text{Br}^-$ , e ainda certos ânions que possam formar compostos coloridos com sais ferrosos.

## Ânion Nitrato $\text{NO}_3^-$

Todos os nitratos são solúveis em água com exceção dos nitratos básicos de bismuto e de mercúrio (o que também ocorre com os nitratos de bases orgânicas). Por esta razão empregamos, na sua identificação, a exemplo do que já fizemos para o íon nitrito, a mais indicada das reações de óxido-redução para o caso.

A reação consiste em se transformar o ânion nitrato no mesmo complexo que serviu para a identificação do íon nitrito. Neste caso, as condições são bem mais energéticas pois temos que empregar  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado.

O ensaio é realizado da seguinte maneira:

Caso no extrato com soda (ou na solução em que o ensaio deva ser realizado) seja previamente constatada a ausência dos íons  $\text{Br}^-$  (ou  $\text{I}^-$ ) e  $\text{NO}_2^-$  procedemos da seguinte maneira: a uma parte do extrato (num tubo de ensaio) previa-

mente acidulado com  $H_2SO_4$  diluído junta-se um ligeiro excesso de solução recentemente preparada de  $FeSO_4$ . Em seguida inclina-se o tubo e deixa-se escorrer pelas suas paredes, com bastante vagar, um pouco de  $H_2SO_4$  conc., o qual ficará na parte inferior do tubo em contato com a solução.

Finalmente, o tubo é colocado com cuidado na posição vertical.

Na presença do íon  $NO_3^-$ , observaremos entre as duas fases o aparecimento de um anel castanho-escuro do mesmo complexo que serviu para a identificação do  $NO_2^-$  (fig. 30.c).



Também neste caso, o excesso de  $FeSO_4$ , reage com o  $NO$  formando o complexo  $[FeNO]SO_4$  ou  $[Fe(NO)_x]SO_4$ .

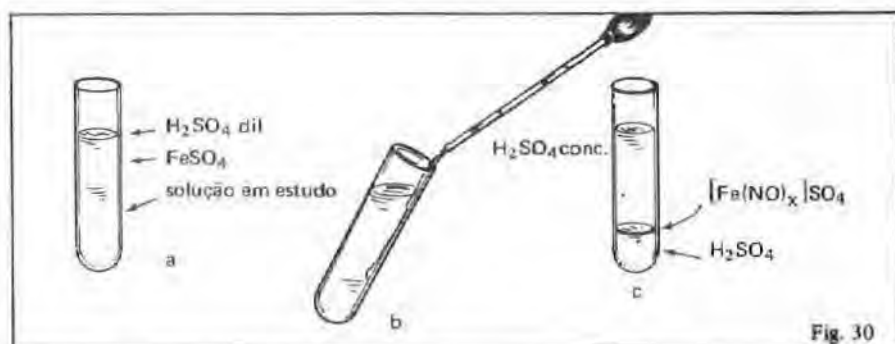


Fig. 30

Além dos três íons citados que devem estar ausentes podem também interferir os seguintes:  $CrO_4^{2-}$ ;  $SO_3^{2-}$ ;  $IO_3^-$  etc.

Porém todos eles podem (se houver interesse executar a prova pelo anel) ser separados na forma de sais de prata se juntarmos, à solução, um excesso de  $Ag_2SO_4$ . Após a retirada do precipitado por filtração, executa-se o ensaio.

a) Pesquisa do  $NO_3^-$ , caso tenha sido constatada a presença do íon  $NO_2^-$ , e ausência principalmente dos íons  $I^-$  e  $Br^-$  (ou de apenas de um destes dois íons).

Primeiramente devemos eliminar completamente o ânion nitrito (por destruição) fervendo a solução, no caso o extrato, com: a)  $(NH_4)_2SO_4$ ; b) com uréia,  $OC(NH_2)_2$ ; c)  $NH_4Cl$ , havendo ainda outros eliminadores.

De todos o mais usado é o  $(NH_4)_2SO_4$ .

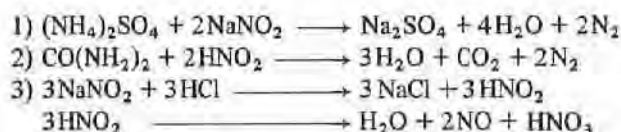
A uma parte do extrato num erlenmeyer de 250 ml junta-se um ligeiro excesso de solução concentrada de  $(NH_4)_2SO_4$  ou de  $NH_4Cl$  (podemos também usar diretamente o sal para que sua concentração seja mais elevada) e ferve-se até que o íon  $NO_2^-$  seja completamente eliminado por destruição. Após alguns minu-

tos de aquecimento à fervura, esta é interrompida para pesquisarmos o íon  $\text{NO}_2^-$  e se parte deste íon ainda estiver presente continuaremos a ferver, até que sua ausência seja constatada. Uma vez eliminado completamente o íon  $\text{NO}_2^-$  podemos executar o ensaio do  $\text{NO}_3^-$  pelo anel.

Se a eliminação for feita com uréia, teremos que usar meio ácido. Como neste caso empregamos  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ou  $\text{HCl}$ ) diluído, é necessário muito cuidado que o  $\text{NO}_2^-$  em parte não seja oxidado a  $\text{NO}_3^-$  (pois isto sempre pode ocorrer em meio ácido, principalmente se deixarmos concentrar a solução por aquecimento prolongado).

Caso isto aconteça, poderemos constatar a presença do íon  $\text{NO}_3^-$  após a eliminação do  $\text{NO}_2^-$  mesmo que ele não figure entre os ânions da substância em estudo.

Formulemos as reações de eliminação com  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  e depois com uréia e finalmente a reação correspondente à transformação do  $\text{NO}_2^-$  a  $\text{NO}_3^-$  em meio ácido.



b) Pesquisa do íon  $\text{NO}_3^-$  na presença dos íons  $\text{Br}^-$  e  $\text{I}^-$  (ou de apenas um destes dois íons).

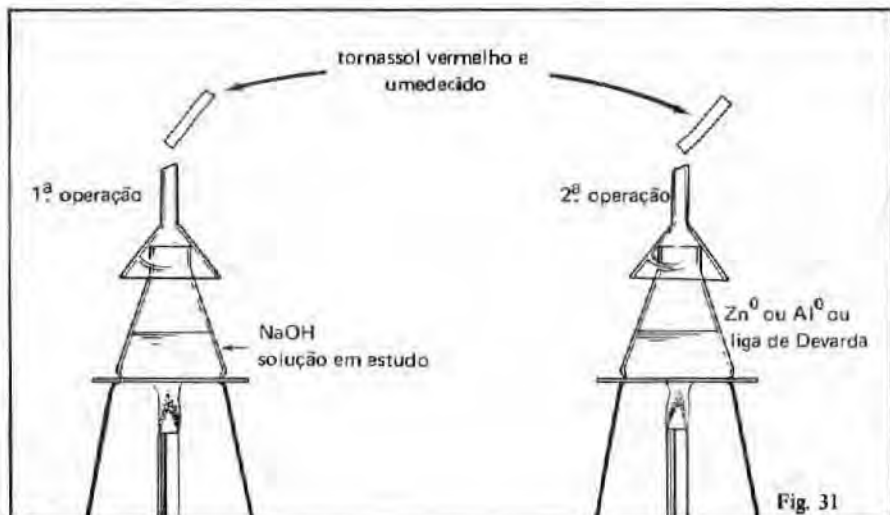
Primeiramente suponhamos que o íon  $\text{NO}_2^-$  esteja ausente. O ensaio consiste em se reduzir o íon  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{NH}_3$  o qual uma vez identificado provará indiretamente a presença do  $\text{NO}_3^-$ .

A redução é feita da seguinte maneira:

Num erlenmeyer de 250 ml coloca-se uma porção de extrato (ou de outra solução onde deva ser realizado o ensaio) e um ligeiro excesso de solução de  $\text{NaOH}$ .

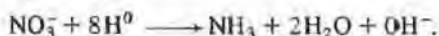
Cobre-se a abertura do erlenmeyer com um pequeno funil colocado de acordo com a (fig. 31). Na saída do funil coloca-se um papel de tornassol vermelho e umedecido. Por fervura da solução, não só o  $\text{NH}_3$  mas todo o cátion  $\text{NH}_4^+$ , que também se transforma em  $\text{NH}_3$ , são eliminados, (o controle é feito pelo tornassol que vai sendo substituído até não haver mais mudança de sua cor para o azul).

Em seguida retira-se o funil, e coloca-se na solução um pouco de pó de zinco ou de alumínio ou então um pouco de liga de Devarda (50% de  $\text{Cu}$ , 45% de  $\text{Al}$  e 5% de  $\text{Zn}$ ). Coloca-se novamente o funil com o papel de tornassol vermelho e umedecido. A solução é novamente aquecida e o hidrogênio nascente produzido atuará sobre o  $\text{NO}_3^-$  transformando-o em  $\text{NH}_3$  que é imediatamente revelado.



As reações que ocorrem neste ensaio são as seguintes:

- 1ª) o zinco ou o alumínio sendo anfóteros, em reação com o NaOH, formam sais complexos e, ao mesmo tempo, hidrogênio nascente (veja química geral);
- 2ª) por aquecimento do extrato com NaOH tem-se desprendimento de  $\text{NH}_3$  proveniente da reação entre os íons  $\text{OH}^-$  do álcali com o cátion  $\text{NH}_4^+$  (reação já estudada);
- 3ª) reação que deve ocorrer após a eliminação completa do cátion amônio



A explicação de como o  $\text{NH}_3$  muda para azul a cor vermelha do papel de tornassol já foi dada quando incluímos o cátion  $\text{NH}_4^+$  entre as provas diretas.

c) Pesquisa do íon  $\text{NO}_3^-$  na presença do íon  $\text{NO}_2^-$  e mais os íons  $\text{Br}^-$  e  $\text{I}^-$  ou de apenas um destes íons.

Neste caso, antes de nos preocuparmos com o  $\text{NH}_3$  e com o cátion  $\text{NH}_4^+$  do extrato, devemos tratar de eliminar o íon  $\text{NO}_2^-$  como já foi descrito.

Isto porque este íon, da mesma maneira que o íon  $\text{NO}_3^-$ , também se transforma em  $\text{NH}_3$  sob ação do hidrogênio nascente ( $\text{NO}_2^- + 6\text{H}^0 \longrightarrow \text{OH}^- + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ).

Em seguida, temos que juntar maior quantidade de solução de NaOH, uma vez que se torna necessário eliminar o cátion  $\text{NH}_4^+$  proveniente do excesso do  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  usado para a destruição do  $\text{NO}_2^-$ .

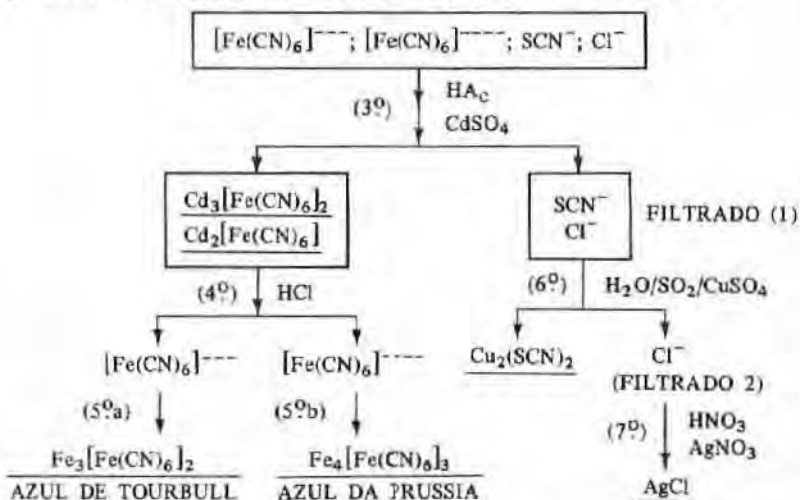
Quanto ao resto, procede-se da mesma maneira, isto é, junta-se pó de zinco ... etc...

Nesta oportunidade ao se dissolver o AgCl com excesso de  $\text{NH}_4\text{OH}$  a solução formada será azul uma vez que se forma o cátion complexo  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{++}$



## 2.7 — Separação e Identificação de Ânions que não Podem ser Isoladamente Pesquisados no Extrato com Soda (CN<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>, Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup> e Cl<sup>-</sup>).

- 1º) A solução que contém estes íons (parte do extrato com soda) é colocada no ramo (a) do sistema em U (veja fig. 24) com NaHCO<sub>3</sub> e, no outro ramo, coloca-se a solução de AgNO<sub>3</sub>. Por aquecimento do ramo (a), todo o HCN formado vai para o ramo (b) resultando a precipitação do ânion CN<sup>-</sup> sob forma de AgCN (se houver grande excesso de CN<sup>-</sup> em relação ao cátion Ag<sup>+</sup>, poderá formar o complexo solúvel [Ag(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>). Devemos verificar se a eliminação do HCN foi quantitativa empregando outro tubo com AgNO<sub>3</sub>, repetindo o aquecimento.
- 2º) Uma vez eliminado todo o HCN do ramo (a) do sistema, devemos seguir um andamento para a pesquisa dos demais ânions.
- 3º) Acidula-se a solução com HAc, aquece-se e junta-se solução de CdSO<sub>4</sub>; agita-se fortemente e separa-se o precipitado por filtração e obtém-se o filtrado (1).
- 4º) Junta-se HCl diluído, e estes precipitados se dissolvem.
- 5º) a) Com íons Fe<sup>++</sup> pesquisa-se o ferricianeto.  
b) Com íons Fe<sup>+++</sup> pesquisa-se o ferrocianeto.
- 6º) O filtrado (1) que contém os íons SCN<sup>-</sup> e Cl<sup>-</sup> é tratado com água contendo SO<sub>2</sub> e um pouco de CuSO<sub>4</sub>, resultando um precipitado branco insolúvel nos ácidos clorídrico e sulfúrico diluídos. Filtra-se e tem-se o filtrado (2).
- 7º) Ao filtrado (2) junta-se HNO<sub>3</sub> e AgNO<sub>3</sub>, e identifica-se o Cl<sup>-</sup>

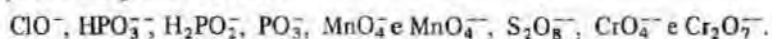


(tetramin-cobre II) devido ao excesso de  $\text{CuSO}_4$  usado para identificar e separar o íon  $\text{SCN}^-$

*Obs.:* Como vimos, os íons ferro e ferricianeto foram normalmente pesquisados, um na presença do outro, porém, se pretendêssemos separá-los teríamos que seguir um outro andamento no qual empregariamos  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ , que apenas provocaria formação do precipitado branco de  $\text{Th}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , nada acontecendo com os íons ferricianeto e sulfocianato.

## 2.8 Considerações Sucintas sobre os Ânions Menos Frequentes:

Não obstante possamos considerar concluído o estudo sobre os principais aniões bem como o de algumas das mais importantes separações entre alguns deles consideremos ainda de modo bem resumido uma ou duas reações de caracterização dos seguintes aniões:



a)  $\text{ClO}^-$ : se o extrato com soda descolorar a solução de índigo e oxidar iodeto a iodo (papel de amido iodetado) está confirmada a presença do  $\text{ClO}^-$ .

Neste caso se pretendemos pesquisar os demais aniões oxigenados do cloro (e mais o  $\text{Cl}^-$  do próprio extrato) precisamos separar o  $\text{ClO}^-$  com  $\text{Hg}^0$

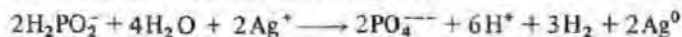
A separação é feita por agitação da solução com  $\text{Hg}^0$  até que seja negativa a prova com solução de amido iodetado. Filtra-se e...

b)  $\text{HPO}_3^{2-}$ : forma em solução neutra um precipitado branco com íons  $\text{Ba}^{++}$ .

Com íon  $\text{Ag}^+$  forma um precipitado branco que se transforma em seguida em  $\text{Ag}^0 + \text{H}_3\text{PO}_4$  (formule as reações).

c)  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ : produz coloração azul com molibdato de amônio; em meio ácido reduz imediatamente cátion prata a prata metálica; reduz  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $\text{SO}_2$  e a  $\text{S}^0$ .

Formulemos as duas últimas reações:

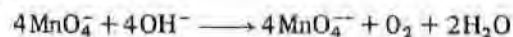


d)  $\text{PO}_3^-$ : coagula solução de albumina; com íons prata forma um precipitado branco que é solúvel em excesso de metáfosfato de sódio, na amônia e no ácido nítrico.

e)  $\text{MnO}_4^-$  e  $\text{MnO}_4^{2-}$ : estes íons se transformam facilmente um no outro em solução ácida; o íon manganico se transforma no íon permangânico e dióxido de manganês hidratado,



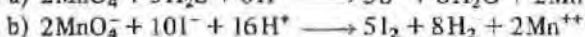
Em solução fortemente alcalina o íon permangânico se transforma em íon manganico e oxigênio.



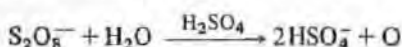
Os manganatos apresentam apenas interesse no ensaio da fusão oxidante (já estudado).

Os permanganatos são oxidantes fortíssimos, principalmente em meio ácido.

Vejamos apenas duas reações deste tipo



f)  $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ : é decomposto pelo  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluído com formação de bissulfato e desprendimento de oxigênio ozonizado.



Reconhece-se o ozona pelo cheiro característico e também por oxidar iodo a iodo (usa-se papel amido-iodetado).

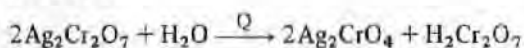
O  $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$  reage com íons prata em solução concentrada formando um precipitado preto de peróxido de prata.



g)  $\text{CrO}_4^{--}$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ : com íons bário formam um precipitado amarelo-claro de cromato de bário, insolúvel em ácido acético, mas solúveis nos ácidos clorídrico e nítrico diluídos.

Os íons cromato formam com o cátion prata um precipitado vermelho acastanhado de  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  o qual é insolúvel em ácido acético, mas solúvel em ácido clorídrico e no hidróxido de amônio.

Com íons dicrômicos forma-se um precipitado castanho avermelhado de  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  o qual por ebulição em água, se transforma no cromato de prata, que é menos solúvel.



Os íons  $\text{CrO}_4^{--}$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$  estão sempre em equilíbrio quando em solução, ou seja:



Em meio ácido predominam os íons  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$  e em meio alcalino predominam os íons  $\text{CrO}_4^{--}$  (veja equilíbrio químico cap. 3).

### **Reconhecimento dos Ânions $\text{ClO}_3^-$ , $\text{BrO}_3^-$ , $\text{IO}_3^-$ e $\text{ClO}_4^-$ :**

#### **Ânion Clorato $\text{ClO}_3^-$**

A um extrato aquoso da substância em estudo junta-se solução de nitrato de sódio (livre de íons cloreto), e após aquecimento adiciona-se nitrato de prata,

com o que, se obtém precipitação de cloreto de prata, cujas características já conhecemos.



A redução do íon clorato a cloreto também pode ser obtida pelo processo já empregado na transformação do  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{NH}_3$  ou ainda, pela reação do íon clorato com o ácido sulfuroso, que é obtido pela dissolução do  $\text{SO}_2$  em água.



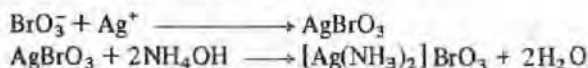
Na presença do ácido sulfúrico ou clorídrico, o clorato oxida o iodeto a iodo, cuja identificação pode ser feita pelo seu comportamento no clorofórmio,



Ao contrário do que ocorre com os íons bromato e iodato o ânion clorato não forma precipitado, nem com o cátion prata, nem com o cátion bário (aliás, nenhum cátion precipita com o clorato em meio aquoso).

### *Ânion Bromato $\text{BrO}_3^-$*

A um extrato aquoso da substância junta-se ácido nítrico diluído e nitrato de prata, com o que se obtém um precipitado branco de bromato de prata, que é facilmente solúvel no hidróxido de amônio.



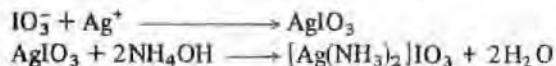
Se ao complexo formado juntarmos quantidade suficiente de  $\text{H}_2\text{SO}_3$  teremos a precipitação do brometo de prata, que pode ser dissolvido pelo hidróxido de amônio em solução concentrada (o que não ocorre com o iodeto de prata).

A redução do íon bromato a brometo pode ainda ser efetuada pela introdução de  $\text{H}_2\text{S}$  na solução.

O íon bromato em solução concentrada pode precipitar com os cátions chumbo, bário ou mercurioso.

### *Ânion Iodato $\text{IO}_3^-$*

A um extrato aquoso da substância junta-se ácido nítrico diluído e nitrato de prata, com o que se obtém um precipitado branco de iodato de prata que também é solúvel no hidróxido de amônio.



Se ao complexo formado, juntarmos  $H_2SO_3$  em quantidade suficiente, teremos precipitação de iodeto de prata, que não se dissolve no hidróxido de amônio; desta maneira estamos indiretamente distinguindo iodato de bromato (pois o brometo de prata formado em condições idênticas, é solúvel no hidróxido de amônio).

Sob ação do  $H_2SO_3$  ou do  $H_2S$  em solução acidulada o íon iodato é reduzido a iodo, que pode ser identificado pelo seu comportamento no clorofórmio.

O íon iodato forma também com o cátion bário, um precipitado branco de iodato de bário (diferença com o íon clorato).

O precipitado formado é pouco solúvel em água quente e em ácido nítrico diluído, sendo insolúvel no álcool (diferença com o iodeto correspondente).

Da mistura de iodato e iodeto em meio acético resulta o aparecimento do iodo que pode ser identificado pelo seu comportamento no clorofórmio.



### Ânion Perclorato $ClO_4^-$

A um extrato aquoso da substância junta-se solução de cloreto de potássio e obtém-se um precipitado branco de perclorato de potássio que é mais insolúvel em meio alcoólico.



Também com o cátion amônio (juntar  $NH_4Cl$ ) se obtém um precipitado com propriedades semelhantes.

O ânion perclorato não precipita nem com o cátion prata, nem com o cátion bário, e também não é reduzido pelo  $H_2S$  e nem pelo  $H_2SO_3$ .

## 2.9 — Verificação de Agentes Redutores e Oxidantes

Uma vez concluído o estudo dos principais ânions (pelo menos, dos mais freqüentemente encontrados) vejamos pelo menos uma reação que permita verificar a presença de um ou mais redutores e em seguida uma que permita concluir a presença de um ou mais oxidantes.

A presença de certos redutores fortes, como sulfito, sulfeto etc. praticamente elimina a possibilidade de existência de certos oxidantes fortes como permanganato, iodato, etc.

### ***Reação de Determinação de Agentes Redutores:***

Das duas reações indicadas para esta finalidade (reação com permanganato e com ferricianeto) estudemos apenas a primeira.

Acidula-se a solução em estudo (por exemplo o extrato) com ácido sulfúrico diluído. Adicionam-se aos poucos 3 a 4 ml de solução de  $\text{KMnO}_4$ , 0,02N.

A descoloração da solução de permanganato indica a presença de um ou mais dos seguintes ânions redutores:  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^-$ ,  $\text{S}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{AsO}_3^-$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ . Se o reativo somente se descolora a quente, estará indicada a presença provável dos íons  $\text{C}_2\text{O}_4^-$ ,  $\text{HCO}_2^-$  ou mesmo do íon tartarato.

### ***Reação de Determinação de Agentes Oxidantes:***

O reagente usado pode ser uma solução saturada de  $\text{MnCl}_2$  em meio fortemente clorídrico. A solução em estudo (por exemplo o extrato) é fortemente acidulada com HCl concentrado, em seguida junta-se um pouco do reagente.

Uma coloração castanha ou escura devida à formação de ânions complexos de manganês II ou IV, poderá indicar a presença de um ou mais dos seguintes ânions:  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{CrO}_4^-$ ,  $\text{MnO}_4^-$ , etc. Porém qualquer uma das duas reações pode falhar se houver quantidades muito pequenas de alguns oxidantes como  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{AsO}_4^-$  ou de alguns redutores, principalmente o  $\text{CN}^-$ .

Como complementação deste assunto, vejamos algumas possibilidades de existência simultânea dos dois tipos de íons. Experimentalmente, pode-se constatar que em meio fortemente ácido geralmente a presença de íons oxidantes e redutores simultaneamente é impossível.

Contudo, em meio acético certos oxidantes podem existir na presença de certos redutores como ocorre com o íon  $\text{MnO}_4^-$  na presença do íon  $\text{Cl}^-$ , e com o íon  $\text{AsO}_4^-$  na presença do íon  $\text{I}^-$ .

Em meio neutro ou fracamente alcalino já é bem maior a possibilidade de existência simultânea dos dois tipos de íons.

Lembremos ainda como exemplo que o íon  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  pode estar na presença de íons  $\text{I}^-$  num meio bastante variável de acidez, porém, num meio fortemente ácido ou fortemente básico, o iodeto é oxidado pelo ferricianeto.

---

## *Equilíbrio Químico*

### **3.1 — Introdução**

Quando se colocam em contato substâncias capazes de reagirem entre si, verifica-se que a transformação dos reagentes nos produtos geralmente não se completa, mesmo que possamos manter por mais tempo as condições da reação.

Quando as concentrações dos reagentes não mais se modificam, dizemos que foi atingido o "Equilíbrio Químico".

### **3.2 — Experiência clássica de Bodestein**

Entre as reações que se prestam para o estudo do equilíbrio químico, a mais simples é ainda a reação clássica da síntese do HI ou da decomposição do HI. As experiências realizadas por Lemoine e Bodestein pelo aquecimento do HI e uma mistura de  $H_2$  e de  $I_2$  no estado de vapor, em quantidades equivalentes, permitiram concluir tratar-se de um sistema em equilíbrio.

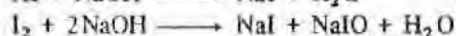
Em linhas gerais, as experiências se constituíram no aquecimento de misturas do tipo mencionado, a  $445^\circ C$  durante diferentes intervalos de tempo, e sempre na presença de platina como catalisador.

As misturas eram aquecidas em ampolas de vidro, fechadas a fogo.

Em seguida as ampolas que continham o produto da reação (ou das reações) eram bruscamente resfriadas e quebradas no interior de uma solução de NaOH.

Pelo resfriamento brusco do sistema, as reações no interior da ampola praticamente cessavam e então o HI e o  $I_2$  reagiam com o NaOH, restando sempre um certo volume de  $H_2$ .

Como vimos na recapitulação sobre óxido-redução, as equações correspondentes às reações entre HI e I<sub>2</sub> com NaOH a frio são as seguintes:



Obviamente, com os resultados de várias experiências realizadas com sistemas deste tipo, os dois cientistas colheram dados suficientes para suas importantes conclusões.

### *Resumo Explicativo de Como se Dão as Reações Citadas*

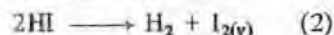
Vejamos o que ocorre na reação entre H<sub>2</sub> e I<sub>2</sub> (vapor) <sup>2</sup>, em seguida, na reação de decomposição do HI, sendo ambas as reações realizadas a 445°C e na presença de platina como catalisador.

Primeiramente, suponhamos, em presença, volumes iguais de H<sub>2</sub> e de I<sub>2</sub> aquecidos a 445°C, na presença do catalisador citado.

Pela reação entre as duas substâncias forma-se HI segundo a equação:



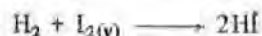
Suponhamos agora o inverso, ou seja, o aquecimento do HI sob as mesmas condições. Para facilitar o raciocínio suponhamos que o volume de HI tomado seja nas condições citadas, equivalente à soma dos volumes de H<sub>2</sub> e de I<sub>2(v)</sub> usados na primeira reação.



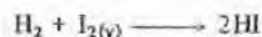
Mediante análise quantitativa dos sistemas (1) e (2) encontraremos sempre em ambos os casos a mesma composição volumétrica (desde que a temperatura seja mantida constante) o que, aliás, foi demonstrado por Lemoine e Bodestein.

Esta é, pois, uma prova experimental de que as transformações podem ocorrer ao mesmo tempo em ambos os sentidos, constituindo o que denominamos "Sistema Reversível".

Como já vimos anteriormente, nas equações representativas de sistemas deste tipo, empregam-se duas setas paralelas indicando sentidos contrários; logo, para o caso em estudo temos:

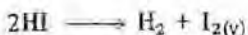


Quando a velocidade da reação no sentido



se tornar igual à velocidade da reação no sentido





temos o que se denomina "Equilíbrio Químico".

A esta altura, já podemos entender melhor o que é velocidade de reação e como pode ser ela avaliada.

Suponhamos o sistema genérico:



Como a velocidade de uma transformação é medida pela quantidade de substância transformada por unidade de volume na unidade de tempo, podemos medir a velocidade da reação no sentido



pela quantidade de substância A ou B transformada nas condições citadas.

Ou ainda, a velocidade da reação no sentido indicado é medida pela razão entre a variação de concentração da substância A ou da substância B e o tempo necessário para que se processe a citada variação.

No instante em que uma das razões não mais se modifica, atinge-se o equilíbrio, uma vez que idêntico fenômeno ocorre em relação às concentrações das demais substâncias do sistema.

As concentrações serão sempre expressas em moles por litro:

Exemplos: 0,5 moles de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  por litro; 2 moles de  $\text{I}_2(\text{v})$  por litro;  $10^{-9}$  moles de  $\text{OH}^-$  por litro etc.. (o volume do sistema é sempre considerado em litros).

Quanto ao tempo, geralmente a unidade usada é o segundo ou o minuto, podendo até ser a hora ou o dia, conforme a velocidade da reação.

### *Natureza do Equilíbrio Químico*

O equilíbrio químico não é um equilíbrio estático e, sim, um equilíbrio dinâmico, ou seja, comparável ao de um barco que avança contra a corrente de um rio, com velocidade igual à da água, porém em sentido contrário.

Desta maneira, o observador que está parado na margem do rio terá a impressão de que o barco está parado.

Qualquer aumento de velocidade do barco ou da água provocará um deslocamento deste, e então uma nova posição de equilíbrio poderá ser encontrada; e isto no momento exato em que as velocidades (com a mesma direção, mas de sentidos contrários) forem novamente igualadas em suas intensidades.

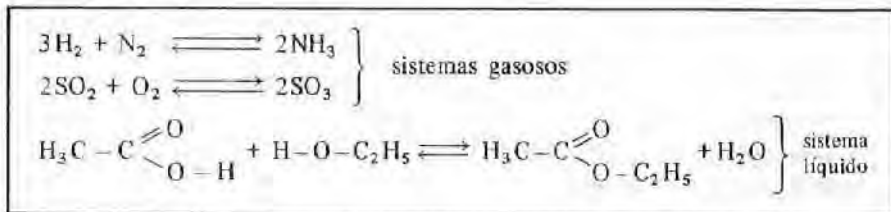
Por outro lado, se o barco e a água sofrerem idêntica variação apenas na intensidade de suas velocidades, é claro que a posição do barco permanecerá a mesma.

Fenômeno até certo ponto semelhante ocorre com um sistema químico em equilíbrio, o qual é também deslocável desde que uma condição qualquer, denominada fator de equilíbrio, provoque uma variação desigual na velocidade das reações.

O deslocamento do equilíbrio químico, seja ele homogêneo ou não, obedece ao chamado "Princípio de Le Chatelier e Braun".

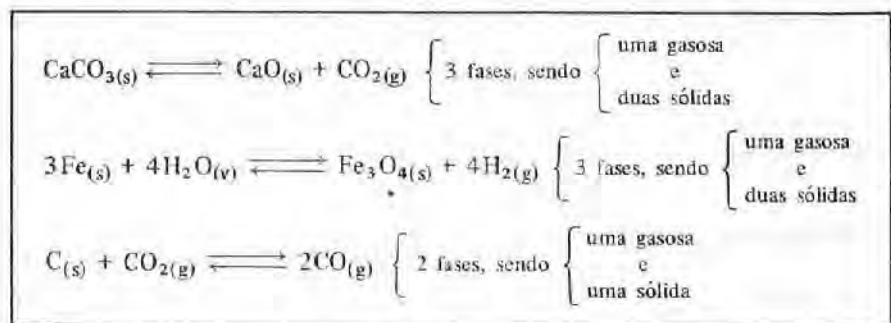
Vejamos primeiramente o que são sistemas homogêneos e heterogêneos.

Um sistema se diz homogêneo quando todos os seus componentes se encontram numa única fase. Além do sistema inicialmente estudado, são também exemplos de sistemas homogêneos importantes os seguintes:



Um sistema se diz heterogêneo quando seus componentes se apresentam em duas ou mais fases distintas.

São exemplos de sistemas heterogêneos importantes, os seguintes:



### 3.3 — Princípio de Le Chatelier

Todo sistema químico em equilíbrio tende a manter-se em tal situação desde que nenhum fator externo venha perturbá-lo (comparar com o exemplo do barco).

Entre os fatores que podem causar uma alteração no equilíbrio temos: concentração, temperatura e pressão, sendo que este último fator somente tem influência em sistemas onde ocorre variação de volume.

A modificação do equilíbrio, provocada por qualquer um dos fatores citados, pode ser prevista pelo princípio de Le Chatelier e Braun que assim se enuncia:

“Quando num sistema em equilíbrio provocamos a variação de quaisquer dos fatores que o determinaram, este tende a se reajustar, de maneira a reduzir a um mínimo a alteração provocada”.

Esta afirmação justifica a razão por que o princípio em estudo é também denominado “Princípio da Fuga ante a Força”.

Entende-se por força, neste caso, qualquer um dos fatores citados.

Antes de estudarmos as variações produzidas por modificação de qualquer um dos fatores, vejamos o que diz a Lei da Velocidade das Reações, cujo estudo se deve a dois cientistas noruegueses Guldberg e Waage (1864), os quais experimentalmente chegaram à seguinte conclusão:

A velocidade de uma reação num determinado sentido, à temperatura constante, é proporcional ao produto das concentrações das substâncias que reagem, segundo este sentido.

Seja o sistema:



De acordo com o enunciado podemos escrever para a velocidade da reação da esquerda para a direita a seguinte expressão:

$$V = K[A_x]^a \cdot [B_y]^b \dots$$

A constante da proporcionalidade  $K$  é característica para cada reação sendo, por isso, denominada constante de velocidade específica ou coeficiente de velocidade; seu valor é portanto fixo para cada temperatura.

Podemos notar que na referida expressão a concentração de cada uma das substâncias tem como expoente um número que na equação representativa do equilíbrio, figura como seu respectivo coeficiente (todavia, em alguns casos, a prática demonstra que tal afirmação não é verdadeira e então o expoente a que se deve elevar a concentração de uma substância pode não coincidir com o coeficiente da mesma, na equação correspondente ao equilíbrio). O expoente poderá ser inteiro ou fracionário e positivo ou negativo.

### 3.4 — Fatores que Podem Influir na Velocidade das Reações

Entre os mais importantes fatores que podem influir na velocidade das reações, temos:

- a) natureza dos reagentes
- b) concentração

- c) catalisador
- d) temperatura

### 1) *Influência da natureza dos reagentes:*

Entre os muitos exemplos de reações em que podemos observar a diferença de velocidade em função da natureza dos reagentes, temos a da redução dos íons  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  pelo álcool e pelos íons  $\text{I}^-$ , sendo ambas as reações realizadas em meio ácido.

A redução pelos íons  $\text{I}^-$  é praticamente instantânea em relação à redução pelo álcool.

São também praticamente instantâneas as reações entre ácidos e bases.

### 2) *Influência da concentração dos reagentes:*

Quando aumentamos ou diminuímos a concentração de uma substância qualquer de um sistema, poderá haver ou não alteração da velocidade (alteração neste caso não significa aumento, mas também diminuição de velocidade).

Todavia o resultado provocado pela variação de concentração somente pode ser conhecido experimentalmente.

Quando entre os reagentes houver uma substância sólida, a reação se processará mais rapidamente quando ela estiver finamente dividida, uma vez que a velocidade de reação é também função da superfície de contato entre os reagentes.

### 3) *Influência da temperatura*

Experimentalmente chega-se à conclusão de que a elevação da temperatura provoca aumento da velocidade de qualquer reação, seja ela exotérmica ou endotérmica.

Isto nos faz concluir que a energia cinética das partículas (moléculas ou íons), postas a reagir, cresce à medida que a temperatura se eleva.

Como conseqüência deste fenômeno, tem-se um aumento do número de choques por unidade de tempo entre as partículas citadas, resultando então maior velocidade de reação entre as mesmas.

Segundo Van't Hoff, a velocidade de uma reação é duplicada ou triplicada por uma variação de temperatura de  $10^\circ\text{C}$ .

Todavia, esta regra não é muito rigorosa, uma vez que a variação não é a mesma para todas as reações.

Assim sendo, para cada reação, somente a verificação experimental pode conduzir aos resultados verdadeiros.

#### 4) *Influência provocada por um catalisador*

Experimentalmente, pode-se verificar que certas reações ocorrem com maior velocidade, quando realizadas na presença de determinadas substâncias, denominadas catalisadores.

Entre os numerosos exemplos de catalisadores temos o  $MnO_2$  que facilita sobremaneira a decomposição térmica do  $KClO_3$ .

Embora o catalisador não experimente qualquer alteração, provoca aumento da velocidade da reação.

Todavia, empregam-se às vezes catalisadores cuja finalidade é retardar o término de uma reação.

Não devemos, contudo, esquecer que é impossível uma substância exercer efeito catalítico de modo a promover uma reação que não ocorra sem a sua presença.

Obviamente, o assunto sobre catálise tem seu desenvolvimento na cadeira de Físico-Química.

### 3.5 — Lei dos Equilíbrios Homogêneos

Consideremos mais uma vez a expressão genérica de um sistema homogêneo em equilíbrio



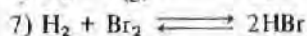
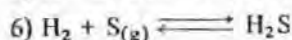
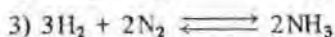
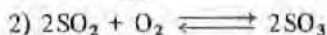
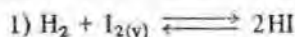
Experimentalmente conclui-se que: "Em todo sistema químico homogêneo em equilíbrio existe para cada temperatura uma razão constante entre o produto das concentrações molares das substâncias que figuram no segundo membro da equação e o produto das concentrações molares das substâncias que figuram no primeiro membro da equação, sendo a concentração de cada substância elevada a um expoente, que também é experimentalmente determinado".

- Obs.: a) a ordem de colocação das concentrações na expressão da lei é convencional, ou seja: substâncias que figuram no segundo membro da equação sobre as que figuram no primeiro membro da equação.
- b) na grande maioria dos casos, o expoente a que se deve elevar cada concentração coincide com o coeficiente da substância correspondente na equação representativa do equilíbrio, porém isto não é geral como já foi anteriormente abordado.

De acordo com o enunciado, e levando-se em conta as observações anteriores, a expressão geral da lei é a seguinte:

$$K_t = \frac{[G_z]^g \cdot [H_w]^h \dots}{[A_x]^a \cdot [B_y]^b \dots}$$

Consideremos os sistemas homogêneos a seguir e apliquemos, a cada um deles, a lei enunciada.



$$1) K_t = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

$$4) K_t = \frac{[\text{H}_3\text{C} - \text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{C} - \text{COOH}]}$$

$$2) K_t = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]}$$

$$5) K_t = \frac{[\text{R} - \text{COOR}'][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{R} - \text{COOH}][\text{R}'\text{OH}]}$$

$$3) K_t = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{H}_2]^3[\text{N}_2]^2}$$

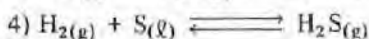
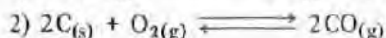
$$6) K_t = \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}_2][\text{S}_{(\text{g})}]}$$

Para a aplicação da expressão aos equilíbrios (7) e (8), a exemplo do que fizemos para os seis primeiros equilíbrios, temos que considerar os resultados obtidos experimentalmente. Assim sendo, temos para o equilíbrio (7), o expoente  $\frac{1}{2}$  para a concentração do bromo ou seja  $[\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}}$  e não  $[\text{Br}_2]$ . No equilíbrio (8) o expoente da concentração do hidrogênio será a unidade ou seja  $[\text{H}_2]$ , e não  $[\text{H}_2]^2$ .

### Aplicação da Lei aos Sistemas Heterogêneos

Como vimos anteriormente, os sistemas heterogêneos são constituídos de substâncias que se apresentam em duas ou mais fases.

Consideremos quatro exemplos de sistemas deste tipo, dos quais dois já ficaram conhecidos quando foi explicada a diferença entre sistemas homogêneos e heterogêneos.



Em tais sistemas, a concentração de uma substância que representa uma fase líquida ou uma fase sólida será sempre constante desde que não se alterem as condições de equilíbrio.

É fácil examinar, pelos exemplos dados, que a alteração da quantidade de qualquer substância que constitua uma fase gasosa (ou vapor) implicará no aumento de sua concentração, uma vez que o volume do sistema permaneça constante.

Todavia, o aumento ou a diminuição da quantidade de qualquer substância cujo estado seja sólido ou líquido, em nada modificará a sua concentração, uma vez que o novo número de moles, dividido pelo novo volume da fase correspondente, permaneça constante. Por exemplo, se no equilíbrio (4) aumentarmos a quantidade de  $S_{(l)}$ , aumentará o volume desta fase, porém o número de moles de enxofre líquido por litro continuará o mesmo.

Da mesma maneira, permanecerá constante o número de moles de enxofre líquido por litro, se diminuirmos a quantidade desta substância. À mesma conclusão chegaríamos se tomássemos como exemplo qualquer um dos demais sistemas, lembrando que no sistema (1) como no sistema (3), cada sólido presente corresponde a uma fase distinta embora pertençam ao mesmo estado físico.

Por esta razão, na aplicação da lei a tais sistemas, omite-se a fase sólida (ou as fases sólidas) bem como a fase líquida se for o caso.

Face a estas considerações, na aplicação da lei aos sistemas desta natureza, a concentração da substância (ou das substâncias) que, pela razão explicada, não se altera, estará automaticamente incluída na constante de equilíbrio.

Assim sendo, para o sistema (1) teremos:

$$1) K' = \frac{[CO_2][CaO_{(s)}]}{[CaCO_{3(s)}} \left\{ K' \frac{[CaCO_{3(s)}]}{[CaO_{(s)}]} = [CO_2] \right\} \text{ como } \frac{[CaCO_{3(s)}]}{[CaO_{(s)}]} = K$$

vem  $K' \cdot K = [CO_2]$ . Fazendo  $K' \cdot K = K_t$  vem:  $K_t = [CO_2]$

De maneira análoga teremos para os sistemas (2), (3), e (4) as seguintes expressões:

$$2) K_t = \frac{[CO]^2}{[O_2]} \quad 3) K_t = \frac{[H_2]^4}{[H_2O]^4} \quad \text{ou} \quad K_t = \frac{[H_2]}{[H_2O]} \quad 4) K_t = \frac{[H_2S]}{[H_2]}$$

Para concluirmos a parte teórica deste resumo sobre o Equilíbrio Químico, vejamos ainda de modo sucinto de que maneira certos fatores já citados, quando do enunciado do Princípio de Le Chatelier, podem provocar o deslocamento de um equilíbrio químico.

### 1) *Varição da Concentração*

Pelo aumento da concentração de um dos reagentes ou ainda pela diminuição da concentração de um dos produtos, o equilíbrio se desloca para a direita. Porém a diminuição da concentração de um dos reagentes ou o aumento da concentração de um dos produtos fará com que o equilíbrio se desloque para a esquerda. Neste caso, sempre que dizemos "concentração de um dos reagentes ou concentração de um dos produtos", é fácil compreender que poderíamos dizer: "concentração de um ou mais dos reagentes e concentração de um ou mais dos produtos".

Já vimos anteriormente que em se tratando de sistemas heterogêneos nos quais figurem além de uma fase gasosa um ou mais sólidos ou mesmo um líquido (componente do sistema), somente podemos alterar a concentração do componente gasoso (ou as concentrações dos componentes gasosos).

Poderá, inclusive, tratar-se de um sistema heterogêneo no qual os componentes dissolvidos estejam em equilíbrio com o excesso de sólido depositado ou em suspensão correspondente à parte não dissolvida.

Também neste caso a alteração da fase sólida em nada modifica a situação do equilíbrio.

### 2) *Varição da Pressão*

Como vimos anteriormente, a variação de pressão somente pode provocar deslocamento de equilíbrio de sistemas homogêneos ou heterogêneos dos quais faça parte uma ou mais substâncias gasosas.

Se o sistema apresentar apenas um componente como fase gasosa, o equilíbrio será sempre deslocável para a direita ou para a esquerda, dependendo da variação de pressão e naturalmente da posição ocupada pelo componente gasoso (entre os reagentes ou entre os produtos da reação).

Quando no sistema houver dois ou mais componentes, que o volume apresentado num dos membros da equação representativa do equilíbrio seja diferente do volume apresentado no outro membro da equação, qualquer alteração de pressão provocará deslocamento de equilíbrio.

Porém se em ambos os membros da equação houver igualdade de volume dos componentes gasosos, a variação de pressão em nada alterará o equilíbrio do sistema.

### 3) *Varição de Temperatura*

A variação de temperatura sempre provoca deslocamento de qualquer equilíbrio químico.



O aumento da temperatura faz com que o equilíbrio se desloque no sentido da reação endotérmica.

Por outro lado, a diminuição da temperatura provoca deslocamento no sentido da reação exotérmica.

### 3.6 — Exercícios Propostos sobre Equilíbrios Químicos

Antes de darmos prosseguimento ao assunto, abordando-o nos aspectos que mais nos interessam, o aluno deverá testar os conhecimentos já adquiridos procurando resolver as questões formuladas sobre os seguintes sistemas:

- 1)  $\text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{g}) \quad \Delta H_1 = -x \cdot \text{cal}$
- 2)  $3\text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}) \quad \Delta H_2 = -y \cdot \text{cal}$
- 3)  $\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HCl}(\text{g})$
- 4)  $\text{H}_3\text{C.COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{C.COOC}_2\text{H}_5$
- 5)  $2\text{CrO}_4^{--} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{--} + \text{OH}^-$  (em solução aquosa)
- 6)  $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \quad (\text{a} \pm 1\ 000^\circ\text{C})$
- 7)  $2\text{O}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H_3 = -z \cdot \text{cal}$
- 8)  $3\text{Fe}(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{v}) \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 4\text{H}_2 \quad \Delta H_4 = -n \cdot \text{cal}$
- 9)  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{S}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(\text{g}) \quad (\text{a} \pm 200^\circ\text{C})$
- 10)  $\text{AgCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{Ag}^+$  (em meio aquoso)
- 11)  $2\text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{v})$
- 12)  $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$
- 13)  $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g}) \quad \Delta H_5 = m \cdot \text{cal}$
- 14)  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{S}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(\text{s}) \quad (\text{a} - 100^\circ\text{C})$
- 15)  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$
- 16)  $\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$

- 1º) Em quais dos sistemas dados o aumento de pressão provoca deslocamento do equilíbrio da esquerda para a direita?
- 2º) Em quais dos sistemas heterogêneos dados, o aumento da pressão deverá provocar deslocamento do equilíbrio da direita para a esquerda?
- 3º) Em quais dos sistemas heterogêneos dados, o aumento da pressão não provoca deslocamento do equilíbrio?

- 4º) Qual das substâncias ( $H_2O - H_2SO_4$  conc. -  $KOH$ ) juntaria ao sistema (4) de modo a obter maior quantidade de éster?
- 5º) Sabendo que a formação do HI é exotérmica, que faria no sistema (11) de modo a obter maior quantidade de I?
- aumentaria a pressão?
  - aumentaria a temperatura?
  - diminuiria a pressão?
  - diminuiria a temperatura?
- 6º) Admitindo que no equilíbrio (5) exista grande quantidade de íons  $CrO_4^{--}$  (amarelos), em relação aos íons  $Cr_2O_7^{--}$  (alaranjados), qual das substâncias ( $HAc - NH_4OH - NaCl - H_2O$ ) juntaria ao sistema, de modo a obter predominância de íons alaranjados?
- 7º) Sabendo que a reação (12) é endotérmica no sentido da seta inferior, e desejando que ela se desloque no sentido da seta superior, que deveremos fazer de modo a obter maior deslocamento?
- aumentar a temperatura e diminuir a pressão?
  - aumentar a temperatura e também a pressão?
  - diminuir a temperatura e também a pressão?
  - diminuir a temperatura e aumentar a pressão?
- 8º) Se na reação (1) como na reação (2) costuma-se empregar catalisadores, devemos concluir que é imprescindível o uso dos mesmos para que os equilíbrios correspondentes sejam atingidos.
- certo
  - errado
- 9º) Ainda com relação à questão anterior, pergunta-se:
- se as reações (1) e (2) são sempre realizadas na presença de catalisadores, elas deixariam de se realizar sem o emprego dos mesmos? Sim ou Não?
  - uma vez atingidos os equilíbrios citados, haveria alteração dos mesmos pela remoção dos catalisadores, desde que estes tenham sido usados? Sim ou Não?
- 10º) Dos equilíbrios nos quais estão representados o desprendimento ou a absorção de calor ( $\Delta H_1, \Delta H_2, \Delta H_3$ , etc), haverá algum deslocável para a direita pelo aumento da temperatura?
- nenhum
  - todos
  - apenas um
  - apenas dois

11º) Qual a expressão assumida pelas constantes de equilíbrio dos sistemas (6), (8), (9), (14) e (16). Lembremos que para o sistema:  $2\text{BaO}_{2(s)} \rightleftharpoons 2\text{BaO}_{(s)} + \text{O}_{2(g)}$  a referida constante assume a expressão  $K_t = [\text{O}_2]$ .

12º) Se ao sistema (10) juntarmos mais  $\text{AgCl}_{(s)}$  aumentaremos a quantidade da fase sólida ou a concentração da fase sólida? Procure justificar a resposta.

13º) Numa solução aquosa de  $\text{AgNO}_3$  juntou-se certa quantidade de  $\text{HCl}$  dil. resultando um sistema heterogêneo representado pelo sistema (10). Em seguida, introduziu-se certa porção de gás clorídrico. Pergunta-se:

- houve alteração da fase sólida? Sim ou Não?
- poderia ter diminuído ou mesmo desaparecido a fase sólida? Sim ou Não?
- poderia ter aumentado a fase sólida? Sim ou Não?

14º) Ainda com relação à questão anterior, pergunta-se:

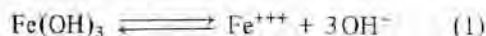
- a fase sólida poderia a princípio aumentar e depois diminuir até desaparecer, desde que mantivéssemos contínua a introdução do gás clorídrico? Sim ou Não?
- a fase sólida poderia a princípio diminuir e depois aumentar, se continuássemos introduzindo cloridreto? Sim ou Não?
- no caso de desaparecer a fase sólida o que juntaria de modo a provocar o seu reaparecimento, não usando nenhum eletrólito?

Obs.: Para responder a todos os itens dos exercícios 13º e 14º, veja complexos de superposição.

15º) Dado o sistema  $2\text{NO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(g)}$   $\Delta H = -x + \text{cal}$  numa determinada temperatura e a volume constante, e desejando-se aumentar o número de moles de  $\text{NO}_2$  devemos:

- aumentar a temperatura?
- adicionar um catalisador?
- remover parte do  $\text{NO}$  do sistema?
- adicionar  $\text{O}_2$  ao sistema?

16º) Imaginando que os equilíbrios correspondentes aos hidróxidos de ferro III e de magnésio em soluções aquosas e saturadas, sejam representados pelas equações:



pergunta-se:

- para que lado se deslocará cada um dos equilíbrios dados, quando nas soluções correspondentes introduzirmos  $\text{HCl}$  (cloridreto)?

- b) para que lado se deslocará cada um dos dois equilíbrios quando nas soluções correspondentes introduzirmos  $\text{NH}_3$ ?
- c) como se comportará cada um dos equilíbrios dados quando neles introduzirmos  $\text{NaAc}$ ?
- d) como se comportará o equilíbrio (2) se nele introduzirmos  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ? (para responder a este item, convém ver adiante os efeitos produzidos pelo  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sobre certos hidróxidos).
- e) como se comportará o equilíbrio (1) se nele introduzirmos  $\text{KCl}$ ?

17º) Se nos sistemas (1) e (2) a temperatura for mantida constante e a pressão for aumentada, pergunta-se:

- a) poderá haver aumento de todas as concentrações dos componentes do sistema? Sim ou Não?
- b) qual (ou quais) das substâncias do sistema deverá aumentar em quantidade e também em concentração?
- c) por diminuição da pressão (à temperatura constante), poderá aumentar a quantidade de uma ou de duas das substâncias, do sistema embora suas concentrações possam diminuir? Sim ou Não?

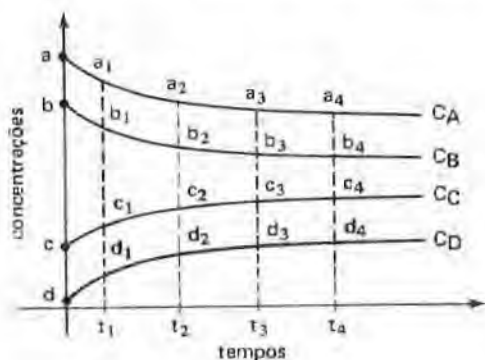
18º) Se misturarmos 0,5 l de solução 1 M de etanol com 1 l de solução 0,5 M de ácido acético verifica-se que a velocidade inicial de formação do éster mais água é igual a  $\frac{1}{9} k_1$ . Para se obter este valor basta substituir na expressão da velocidade da reação indicada, os dados do exercício, ou seja:

$$V_1 = k_1 \left( \frac{0,5}{1 + 0,5} \right) \left( \frac{0,5}{1 + 0,5} \right) = \frac{1}{9} k_1$$

Verifique, a seguir, de quanto aumentaria a velocidade inicial da mesma reação se as concentrações iniciais fossem o dobro das concentrações dadas.

19º) Como último exercício desta série, o aluno deverá:

- a) analisar o gráfico a seguir e interpretar as relações dadas



$$\left\{ \begin{array}{l} t_1 \Rightarrow \frac{c_1 d_1}{a_1 b_1} = X \\ t_2 \Rightarrow \frac{c_2 d_2}{a_2 b_2} = Y \\ t_3 \Rightarrow \frac{c_3 d_3}{a_3 b_3} = Z \\ t_4 \Rightarrow \frac{c_4 d_4}{a_4 b_4} = W \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} X < Y \\ Y < Z \\ Z = W \end{array} \right.$$

- b) é necessário que as concentrações iniciais das quatro substâncias, sejam obrigatoriamente as indicadas para que a igualdade  $Z = W$  seja alcançada? Sim ou Não?

### 3.7 — Aplicações Decorrentes do Estudo dos Equilíbrios Químicos

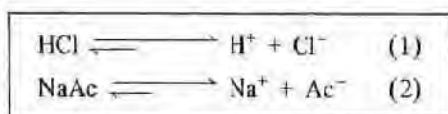
Além de outras aplicações, de que ainda trataremos, vejamos a seguir algumas de caráter mais geral, e de grande importância para o estudo da análise qualitativa.

#### 3.7.1 — Enfraquecimento de um Ácido Forte pelo Acetato de Sódio

Suponhamos que se pretenda enfraquecer a acidez provocada pelo HCl numa solução.

Neste caso podemos adicionar à solução quantidade conveniente de NaAc.

Representemos as equações correspondentes à dissociação destes dois eletrólitos que são, como sabemos, quase inteiramente dissociáveis.



Como entre estes íons em equilíbrio a única possibilidade de reação ocorre entre os íons  $\text{H}^+$  e  $\text{Ac}^-$ , temos:



Sendo o HAc, muito pouco dissociável, os íons  $\text{Ac}^-$  do equilíbrio (2) vão retirando os íons  $\text{H}^+$  do equilíbrio (1), para formar HAc segundo o equilíbrio (3) que é quase totalmente deslocado para a direita.

Desta maneira o HCl (ácido forte) vai sendo parcial ou totalmente transformado no HAc (ácido fraco), dependendo naturalmente da quantidade empregada de NaAc.

#### 3.7.2 — Precipitação de uma Substância pelo “Efeito do Íon Comum”

É muito freqüente na prática da análise qualitativa ocorrer o fenômeno provocado pelo chamado “efeito do íon comum”.

Quando por exemplo na pesquisa do cátion  $Ba^{++}$  de uma solução, adicionamos HCl a fim de tornarmos a solução necessariamente ácida, às vezes ocorre precipitação antes de adicionarmos íons  $SO_4^{-}$ , para que se forme o  $BaSO_4$  (precipitado branco).

Neste caso conclui-se que a solução em estudo era de  $BaCl_2$ , a qual estaria saturada ou pelo menos bem concentrada.

Pela adição de HCl, mesmo diluído, podemos aumentar de muito a concentração dos íons  $Cl^{-}$  no sistema provocando precipitação de  $BaCl_2$ . Desta maneira surgirá um equilíbrio entre este precipitado formado e os íons em solução ou seja:  $BaCl_{2(s)} \rightleftharpoons Ba^{++} + 2Cl^{-}$ .

Obviamente, a adição de mais íons  $Cl^{-}$  forçará o equilíbrio a se deslocar para a esquerda.

Por essa razão, dizemos que o íon  $Cl^{-}$  proveniente da dissociação do sal e do ácido é no caso o "íon comum" e daí a expressão "precipitação ou deposição de um eletrólito" pelo "efeito do íon comum".

Toda vez que este fenômeno acontecer, basta juntar o mínimo necessário de água e a substância depositada se dissolverá. Em seguida adiciona-se o reagente, que, no caso em apreço, é o ânion  $SO_4^{-}$ . Este assunto será estudado em seus detalhes no capítulo a seguir.

### 3.7.3 — Dedução da Expressão que Relaciona Grau de Dissociação (ou de Ionização) com Constante de Equilíbrio e Concentração do Sistema

Sendo:  $\alpha$  = grau de dissociação ou de ionização.

$K_t$  = constante de dissociação ou de ionização.

$n$  = concentração do soluto em moles por litro.

Consideremos como exemplo o equilíbrio correspondente ao ácido acético em solução diluída.

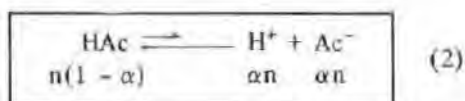


Aplicando a lei dos equilíbrios homogêneos temos:

$$K_t = \frac{[H^{+}][Ac^{-}]}{[HAc]} \quad (1)$$

Lembrando que  $\alpha$ , grau de dissociação (ou de ionização) é a razão entre o número de moléculas dissociadas (ou ionizadas) e o número total de moléculas inicialmente dissolvidas, temos que:  $\alpha = \frac{n'}{n}$  donde  $n' = \alpha n$ .

Como a diferença  $(n - n')$  ou  $(n - \alpha n)$  ou ainda  $n(1 - \alpha)$  representa o número de moléculas indissociadas (ou não ionizadas), temos:



Considerando o volume do sistema igual a 1 litro e substituindo na expressão (1) as concentrações indicadas, pelos seus valores representados na expressão (2), teremos:

$$\boxed{K_t = \frac{\alpha n \cdot \alpha n}{n(1 - \alpha)} \quad \text{ou} \quad K_t = n \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}} \quad (3)$$

Como o ácido em questão é um eletrólito fraquíssimo, podemos desprezar  $\alpha$  no denominador da expressão (3) e assim teremos:

$$\boxed{K_t = \alpha^2 n \quad \text{donde} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_t}{n}}} \quad (4)$$

Logo, para os eletrólitos muito fracos, o grau de dissociação é diretamente proporcional à raiz quadrada de sua constante de dissociação.

19) Pela expressão (4) conclui-se que a diminuição de  $n$  (o que equivale a uma diluição, uma vez que o volume permanece constante), acarreta aumento de  $\alpha$  e por essa razão dizemos que a uma dada temperatura o grau de dissociação ou de ionização cresce com a diluição, sendo essa a Lei de Diluição de Ostwald.

À mesma conclusão chegaremos analisando a expressão (3), que se aplica a um eletrólito qualquer.

A diminuição de  $n$  nesta expressão (o que também equivale a uma diluição) deve ser imediatamente compensada pelo aumento da razão  $\frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$ , uma vez que o valor de  $K_t$  deve permanecer invariável. Porém esta razão somente crescerá se crescer o valor de  $\alpha$ . Logo, a lei é geral. Ainda pela expressão (3), é fácil compreender que na realidade o valor de  $\alpha$  nunca chegaria a ser igual a 1, pois isto só seria possível se  $n$  atingisse o valor zero, e neste caso ...

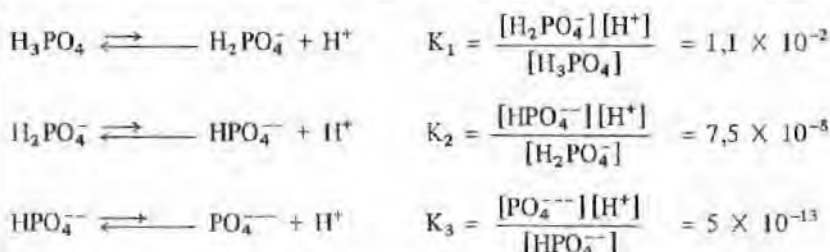
20) Aplicando a expressão (4) para dois eletrólitos fracos, que estejam em iguais concentrações teremos:

$$\alpha_1 = \sqrt{\frac{K_{t1}}{n}} \quad \text{e} \quad \alpha_2 = \sqrt{\frac{K_{t2}}{n}} \quad \text{donde} \quad \frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \sqrt{\frac{K_{t1}}{K_{t2}}}$$

Esta última expressão nos permite concluir que, entre dois eletrólitos fracamente dissociáveis e em iguais concentrações, a razão formada pelos seus graus de dissociação é igual à razão formada pelas raízes quadradas de suas respectivas constantes de dissociação.

### 3.7.4 — Aplicação da Lei dos Equilíbrios homogêneos a Ácidos com dois ou mais Hidrogênios ionizáveis

Entre os vários ácidos deste tipo, temos como exemplo importante o ácido ortofosfórico, que sob este aspecto se comporta como se fosse uma mistura de três ácidos diferentes, uma vez que o  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e os ânions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$  apresentam grande diferença quanto à acidez iônica, isto é:



Pelos valores das três constantes, conclui-se que a acidez do ácido ortofosfórico é representada praticamente pelos íons hidrogênicos da primeira dissociação.

Acidez iônica é a acidez correspondente aos hidrogênios prontos para reagir.

Acidez potencial é a acidez correspondente aos hidrogênios não ionizados, mas que podem ionizar-se de modo a manter fixo o valor da constante de equilíbrio.

Acidez total é a acidez correspondente à soma dos dois tipos anteriores.

$$\text{acidez total} = \text{acidez potencial} + \text{acidez iônica}$$



### 3.7.5 — Notação pH, Noção de Tampão, Explicação do Mecanismo de um Sistema Tampão e Significado de $pK_a$ e $pK_b$

Embora tais assuntos devam ser convenientemente desenvolvidos na Química Geral, julgamos necessário que os mesmos sejam abordados a esta altura, não obstante, superficialmente, porém o suficiente para que possamos entender certas passagens durante os trabalhos da análise qualitativa.

#### Notação pH

Como já foi estudado anteriormente, vimos que na água, segundo Bronsted, parte de suas moléculas age como ácido e parte como base, resultando, então, os íons  $H_3O^+$  e  $OH^-$  segundo o equilíbrio



Substituindo este equilíbrio (que também representa o fenômeno da auto-ionização), pela sua expressão simplificada temos:



Aplicando a lei dos equilíbrios homogêneos temos:

$$\begin{aligned} K' &= \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}; \text{ sendo } H_2O \text{ constante temos,} \\ K' &= \frac{[H^+][OH^-]}{K} \text{ donde } K' \cdot K = [H^+][OH^-]; \text{ fazendo} \\ K' \cdot K &= K_w \text{ temos } K_w = [H^+][OH^-] \quad (1) \end{aligned}$$

Empregando processo eletrométrico muito sensível, Kohlrausch e Heydweille em (1894) constataram existir, na água pura, uma pequeníssima eletrocondutividade. Em função dos dados obtidos foi possível concluir-se que de 1 litro de  $H_2O$  (55,5 moles) a  $22^\circ C$  apenas  $10^{-7}$  moles se acham dissociadas, originando portanto  $10^{-7}$  moles de cada espécie de íons.

Logo, substituindo na fórmula (1),  $[H^+]$  e  $[OH^-]$  pelos seus valores, teremos:

$$K_w = 10^{-7} \cdot 10^{-7} \text{ donde } K_w = 10^{-14}$$

A constante  $K_w$ , que a  $22^\circ\text{C}$  é igual a  $10^{-14}$ , denomina-se produto iônico da água.

É fácil compreender, em função do que já conhecemos sobre deslocamento de equilíbrios, que a alteração da concentração de qualquer um dos dois íons acarreta modificação na concentração do outro, de modo a se manter constante o produto iônico da água.

Como os números que expressam as referidas concentrações são muito pequenos, Sørensen (em 1909) imaginou representá-los em função de seus respectivos cologarismos, e assim criou o conceito de pH. Por meio deste símbolo, podemos saber imediatamente qual é a intensidade da acidez iônica de um meio, o mesmo acontecendo com a alcalinidade iônica.

Segundo Sørensen, pH (que significa potencial hidrogeniônico) é o cologarítmo na base 10 do número que representa a concentração hidrogeniônica de uma solução.

Como o cologarítmo de um número numa determinada base é o logaritmo negativo deste mesmo número na mesma base, ou ainda o logaritmo de seu inverso, temos:

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

Por analogia temos:

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

Da própria definição se deduz ainda que: pH é o expoente com o sinal trocado, da potência de base 10, do número que representa a concentração hidrogeniônica de uma solução, logo  $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$ .

Representemos num quadro as concentrações dos dois íons, para uma série de soluções e os valores correspondentes assumidos pelos dois símbolos.

$[\text{H}^+]$	$[\text{OH}^-]$	pH	pOH
$10^0$	$10^{-14}$	0	14
$10^{-2}$	$10^{-12}$	2	12
$2,5 \cdot 10^{-5}$ ou $10^{-4,602}$	$10^{-9,398}$	4,602	9,398
$10^{-6}$		6	8
$10^{-8}$		8	6
$10^{-11}$		11	3
$10^{-13}$		13	1
$10^{-14}$		14	0
$10^{-7}$		7	7

Pelos valores representados no quadro, é fácil concluir que:

- 1º) quanto mais baixo o pH (quanto mais elevado o pOH), maior é a acidez do meio.
- 2º) quando  $\text{pH} = \text{pOH}$  o meio será neutro (se a temperatura for  $22^\circ\text{C}$  ambos serão iguais a 7).
- 3º) quanto mais alto o pH (quanto mais baixo o pOH), maior é a alcalinidade do meio.

Como podemos observar, sendo dada a concentração hidrogeniônica (ou oxidriliônica) em forma de potência de 10, para se ter o valor do pH (ou do pOH), basta tomar o expoente da potência com o sinal trocado. Contudo, quando isto não ocorrer, podemos aplicar uma das três fórmulas dadas.

Como nos propusemos a tratar deste assunto de modo bem sucinto, faremos apenas dois exercícios numéricos.

- 1º) Calculemos o pH de uma solução sabendo que sua concentração hidrogeniônica é  $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ gH}^+$  por litro.

Resolução: aplicando uma das fórmulas dadas, por exemplo:

$$\text{pH} = \log \frac{1}{[\text{H}^+]}, \text{ teremos: } \text{pH} = \log \frac{1}{2,5 \times 10^{-5}} = \log \frac{10^5}{2,5} = \\ = \log 10^5 - \log 2,5 = 4,602$$

- 2º) Calcular a concentração hidrogeniônica de uma solução sabendo que seu  $\text{pH} = 4,602$ .

Resolução: aplicando a mesma fórmula teremos:

$$4,602 = \log \frac{1}{[\text{H}^+]}; \text{ antilog } 4,602 = \frac{1}{[\text{H}^+]}; 4 \cdot 10^4 = \frac{1}{[\text{H}^+]}, \text{ donde} \\ [\text{H}^+] = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ moles de } \text{H}^+ \text{ por litro.}$$

Obs.: alguns autores preferem usar para a notação pH a expressão  $\text{pH} = \log \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$ .

Todavia, preferimos, por comodidade, usar a expressão clássica como o fizemos até o presente.

### ***Noção de Tampão:***

Denomina-se tampão a todo sistema químico cuja finalidade é tornar mais ou menos constante a acidez (ou a alcalinidade) de um meio, mesmo que neste meio sejam adicionadas pequenas quantidades de ácido ou de base ou ainda mesmo que a concentração ácida ou básica seja alterada por reações do próprio meio. Nem mesmo a variação da quantidade de solvente provoca qualquer alteração sensível na acidez ou na alcalinidade do meio.

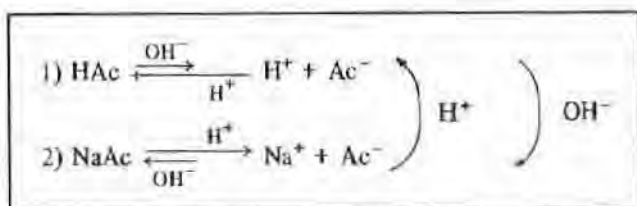
Um sistema tampão para um meio levemente ácido (portanto para um pH não muito baixo), é geralmente constituído por um ácido fraco e um sal proveniente deste ácido com uma base forte, por exemplo: HAc + NaAc.

Um sistema tampão para um meio levemente básico (portanto para um pH não muito alto), é geralmente formado por uma base fraca e um sal proveniente desta base com um ácido forte, exemplo:  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ .

Não obstante, os sistemas tampões sejam sempre definidos como acabamos de ver, encontramos também tampões formados pela mistura de dois sais, quando estes são provenientes de certos ácidos polipróticos como ocorre com o tampão neutro formado pela mistura (praticamente) equimolar dos dois hidrogenosais de sódio do ácido ortofosfórico.

### **Resumo Explicativo de Como Age o Sistema Tampão "Ácido Acético — Acetato de Sódio".**

Representemos os equilíbrios dos dois eletrólitos, com as indicações dos deslocamentos correspondentes à defesa do meio contra as variações inconvenientes do pH.



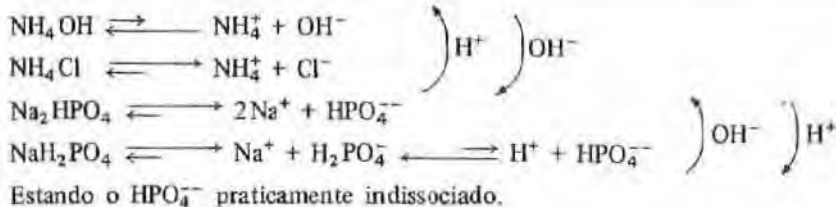
Em função destes dois equilíbrios concluímos que:

- pelos aumento da  $[\text{H}^+]$  o equilíbrio (1) se desloca para a esquerda e o equilíbrio (2), para a direita, uma vez que íons  $\text{Ac}^-$  deste equilíbrio substituirão os íons  $\text{Ac}^-$  do equilíbrio (1) que reagiram com o excesso de íons  $\text{H}^+$ . Neste caso, tem-se um aumento da reserva ácida e uma diminuição da reserva alcalina.
- pelos aumento da  $[\text{OH}^-]$ , o equilíbrio (1) se desloca para a direita ( $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ ) e o equilíbrio (2), para a esquerda uma vez que o aumento da concentração de íons  $\text{Ac}^-$  força o equilíbrio (2) a se deslocar para a esquerda.

Neste caso, tem-se um aumento da reserva alcalina e uma diminuição da reserva ácida.

Como o "íon acetato" está presente nos dois equilíbrios, e em função da variação da sua concentração explicamos os deslocamentos dos mesmos, dizemos que tais deslocamentos são devidos ao "efeito do íon comum".

Vejamos no quadro a seguir apenas o esquema do mecanismo dos outros dois tampões.



Nas resoluções de problemas sobre tampões para meios levemente ácidos e para meios levemente básicos podemos empregar respectivamente as fórmulas:

$$\text{pH} = \text{p}k_a + \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{ácido}]} \quad \text{e} \quad \text{pH} = 14 - \text{p}k_b - \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{base}]}$$

Para a resolução de problemas sobre tampões neutros não haverá dificuldade, pois, dependendo dos dados do problema, aplicaremos uma ou outra das duas fórmulas dadas.

### Significado de $\text{p}k_a$ e de $\text{p}k_b$ .

$\text{p}k_a$  é por convenção o colog na base 10 do número correspondente à constante de dissociação do ácido do tampão (tampão ácido) e  $\text{p}k_b$  é o colog na base 10 da constante de dissociação da base do tampão (tampão básico).

Vejamos, no quadro a seguir, alguns valores de pH correspondentes às concentrações (em unidades variadas) dos componentes dos tampões mais comuns.

$x$  moles de  $\text{HAc}/\ell$  +  $x$  moles de  $\text{NaAc}/\ell$  sendo  $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$  teremos  $\text{pH} = 4,75$   
 $2x$  moles de  $\text{HAc}/\ell$  +  $x$  moles de  $\text{NaAc}/\ell$  sendo  $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$  teremos  $\text{pH} = 4,45$   
 $x$  moles de  $\text{HAc}/\ell$  +  $2x$  moles de  $\text{NaAc}/\ell$  sendo  $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$  teremos  $\text{pH} = 5,05$   
 $95 \text{ cm}^3$  de  $\text{HAc } 0,2 \text{ N}$  +  $5 \text{ cm}^3$  de  $\text{NaAc } 0,2 \text{ N}$  sendo  $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$  teremos  $\text{pH} = 3,47$   
 $x$  moles de  $\text{NH}_4\text{OH}/\ell$  +  $x$  moles de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sendo  $K_b = 1,85 \times 10^{-5}$  teremos  $\text{pH} = 9,26$   
 $0, x$  moles de  $\text{NH}_4\text{OH}/\ell$  +  $0, x$  moles de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sendo  $K_b = 1,85 \times 10^{-5}$  teremos  $\text{pH} = 9,26$   
 $9,2 \text{ g}$  de ácido fórmico/ $\ell$  +  $6,8 \text{ g}$  de formiato de sódio/ $\ell$  -  $K_a = 1,77 \times 10^{-4}$  teremos  $\text{pH} = 3,45$   
 $x$  moles de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\ell$  +  $x$  moles de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\ell$  sendo  $K_a = 7,5 \times 10^{-8}$  teremos  $\text{pH} = 7$   
 Como exercício, o aluno poderá empregar a fórmula conveniente para cada caso e verificar que estão corretos os resultados desta tabela.

Com relação à explicação do mecanismo do tampão formado pelos hidrogenais derivados do ácido ortofosfórico, sugerimos a seguinte:

Como o  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  em solução está quase totalmente dissociado, temos



donde o íon  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  cuja constante de dissociação é  $\approx 10^{-7}$ , atua como ácido do tampão segundo o equilíbrio:



Deste modo, o outro componente da tampão que é o sal  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  cujo ânion  $\text{HPO}_4^{2-}$  está praticamente indissociado (para o equilíbrio  $\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$   $K_3 = 5 \times 10^{-13}$ ), exerce a função do íon acetato no tampão formado pelo ácido acético e acetato de sódio. Logo, o  $\text{HPO}_4^{2-}$  nada mais é do que o "íon comum do sistema em estudo", no qual os sentidos dos deslocamentos já foram anteriormente explicados.

### 3.7.6 — Transformação de uma Substância Normalmente Insolúvel nos Reagentes comuns, num sal facilmente solúvel.

Suponhamos que numa determinada operação durante os trabalhos de separação dos cátions se forme uma substância que normalmente designamos "resíduo insolúvel", como por exemplo o  $\text{BaSO}_4$ .

Como já foi citado, este sal é praticamente insolúvel nos ácidos minerais diluídos.

Todavia quando um resíduo como este é formado (podendo inclusive já estar presente no material em estudo, contanto que não seja um produto natural), a ele juntamos um excesso de solução bem concentrada de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e fervemos o sistema durante mais ou menos 15 minutos.

Com este tratamento, o  $\text{BaSO}_4$  se transforma em  $\text{BaCO}_3$  segundo a reação:



Como o sistema é reversível, já sabemos, pelo princípio de Le Chatelier, que um excesso (conveniente) de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  possibilita a transformação quase total do sulfato em carbonato, embora o sulfato seja bem menos solúvel que o carbonato.

Em se tratando de um sulfato insolúvel proveniente da natureza, embora o processo químico usado na transformação seja o mesmo, as condições terão que ser bem mais enérgicas.

Em tal caso a substância insolúvel é colocada num cadinho de porcelana em mistura com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{K}_2\text{CO}_3$  sendo o sistema formado submetido a forte aquecimento, até a fusão completa.

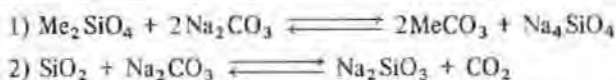
A proporção dos componentes da mistura deve ser aproximadamente a seguinte: uma parte da substância deve ser misturada com seis partes da mistura formada por quantidades iguais dos dois carbonatos.

Como a reação entre o ânion carbonato e o cátion bário é a mesma, embora as condições sejam diferentes, fica explicada a razão por que também neste processo devemos empregar um conveniente excesso da mistura citada, que é, pela natureza de sua função, denominada mistura fundente.

Da mesma maneira e seguindo o mesmo princípio, podemos, executando a fusão indicada, transformar um silicato insolúvel num silicato solúvel.

Obviamente, também neste caso, se forma o carbonato correspondente. Da mesma maneira a sílica é solubilizada por este processo.

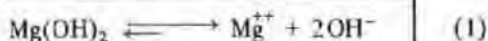
As reações que ocorrem nestas duas fusões são as seguintes:



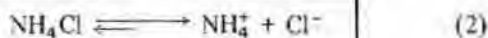
Obs.: este assunto será convenientemente desenvolvido quando tratarmos dos resíduos insolúveis.

### 3.7.7 — Ação do Cloreto de Amônio sobre o Hidróxido de Magnésio

Como ainda veremos nos andamentos do 3º e 4º grupos analíticos, a adição do  $\text{NH}_4\text{Cl}$  junto aos demais reagentes destes dois grupos, tem, além de outras funções, a de evitar a precipitação do hidróxido de magnésio. A precipitação neste caso ocorreria sob a forma de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  no 3º grupo ou ainda no 4º grupo sob forma de hidróxido ou de carbonato básico. Imaginemos que o cátion  $\text{Mg}^{++}$  esteja precipitado sob a forma de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , e este, por sua vez, em permanente contato com uma pequena porção de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  dissolvido. Este hidróxido dissolvido manter-se-á em equilíbrio com os íons  $\text{Mg}^{++}$  e  $\text{OH}^-$  provenientes da dissociação de outra porção de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  dissolvido, ou seja:



Quanto ao sistema assim formado, juntamos  $\text{NH}_4\text{Cl}$  que é um eletrólito muito dissociável temos:

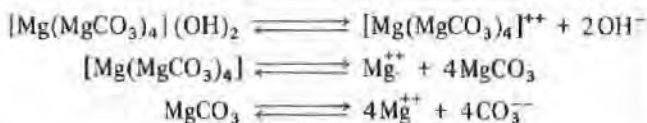


Como se pode deduzir, a única reação que pode ocorrer entre os íons dos dois sistemas é a seguinte:



Pelo exposto, podemos concluir que os íons  $\text{NH}_4^+$  do equilíbrio (2) tiram os íons  $\text{OH}^-$  do equilíbrio (1) de modo a formar o  $\text{NH}_4\text{OH}$  (muito pouco dissociável) segundo o equilíbrio (3) e, assim sendo, os equilíbrios (1) e (2) são deslocados para a direita. Desta maneira, o  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  depositado vai aos poucos se dissolvendo de modo a substituir, até que possível, o  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  do equilíbrio (1). Logo, assim que todo o  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  da fase sólida estiver totalmente dissolvido e o  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  do equilíbrio praticamente já inexistente, teremos, em solução, íons  $\text{Mg}^{++}$ , íons  $\text{Cl}^-$  e  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Naturalmente os íons  $\text{Cl}^-$  estarão presentes em grande quantidade, uma vez que sempre empregamos um excesso conveniente de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Como o  $\text{NH}_4\text{OH}$  é uma base fraquíssima, não haverá reposição dos íons  $\text{OH}^-$  em quantidade suficiente para provocar a reprecipitação do  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

Caso o precipitado seja o carbonato básico, podemos imaginar para a sua pequeníssima porção dissolvida, os seguintes equilíbrios.

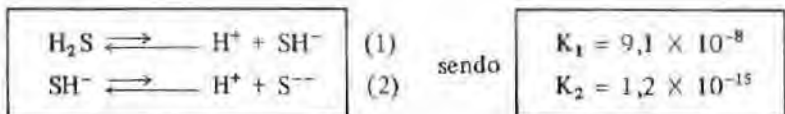


Face ao mecanismo anteriormente explicado, podemos concluir que a adição de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , também neste caso, provocará deslocamento dos três equilíbrios para a direita e, conseqüentemente, dissolução completa da fase sólida.

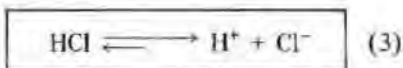
### 3.7.8 — Ação de um Ácido Forte sobre a Concentração dos Íons Sulfeto numa Solução

Como a dissolução do  $\text{H}_2\text{S}$  em água resulta um ácido diprótico, temos os seguintes equilíbrios:





Se nesta solução juntarmos um ácido forte como o HCl, haverá considerável aumento de concentração hidrogeniônica do sistema, uma vez que o equilíbrio correspondente a este ácido é francamente deslocado para a direita, ou seja:



Devido ao aumento considerável de íons  $H^+$  segundo o equilíbrio (3) os equilíbrios (1) e (2) serão naturalmente deslocados para a esquerda, havendo então diminuição da concentração de íons  $S^{--}$ . Dependendo da quantidade de HCl adicionada, poderá, inclusive, haver desprendimento de  $H_2S$  do sistema.

Logo, é possível controlar-se a concentração dos íons  $S^{--}$  no sistema, sendo este controle a chave da precipitação (mais ou menos ordenada) dos cátions do 2º grupo, bem como da separação dos cátions deste grupo, daqueles que compõem o 3º grupo (neste caso, os cátions são precipitados pelo  $(NH_4)_2S$  em meio amoniacal, a menos que se proceda uma pequena modificação que então subdivida este grupo em dois subgrupos).

1871

...

...

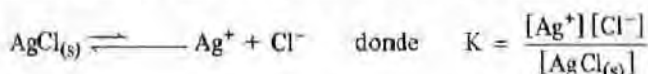
## *Produto de Solubilidade*

### 4.1 — Introdução do Conceito de Produto de Solubilidade

Suponhamos que uma substância sólida e iônica muito pouco solúvel em água seja colocada neste solvente em quantidade superior àquela permitida pelo seu coeficiente de solubilidade.

Neste caso, a porção dissolvida ficará (praticamente) inteiramente dissociada e os íons resultantes da dissociação ficarão em permanente equilíbrio dinâmico com o excesso da substância que, não estando dissolvida, será a fase sólida do sistema.

Se a substância em questão for o AgCl (que é muito pouco solúvel) teremos:



Como a concentração do  $\text{AgCl}_{(s)}$  é fixa temos:

$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K[\text{AgCl}_{(s)}]$  donde  $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = \text{Produto iônico da substância}$  e  $K[\text{AgCl}_{(s)}] = K_{ps} = \text{Constante do produto de solubilidade}$ .

Logo, quando a solução (fase líquida) estiver saturada em relação a um determinado eletrólito (como no caso o AgCl), o produto iônico do mesmo será igual ao seu  $K_{ps}$ , ou seja, igual ao que denominamos "produto de solubilidade".

Naturalmente esta igualdade estará sempre condicionada à existência do equilíbrio entre os íons da fase líquida e o excesso do eletrólito não dissolvido. Portanto o  $K_{ps}$  é um caso particular de Equilíbrio Químico.

Desde que esta condição tenha que ser sempre obedecida, não importa sejam diferentes as concentrações dos íons. Então, no caso em estudo,  $[\text{Ag}^+]$  poderá ser diferente de  $[\text{Cl}^-]$ , mas sempre teremos:

$$K_{ps}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

Este exemplo já nos permite concluir que a fórmula geral para o cálculo do  $K_{ps}$  de um eletrólito do tipo AB (que também dizemos pertencer ao 1º caso), é  $K_{ps} = [\text{A}^+][\text{B}^-]$  (1) uma vez que o equilíbrio proporcionado por tais eletrólitos (formando sistemas heterogêneos) se representa pela equação:



## 4.2 — Andamento Geral para a Determinação do Produto de Solubilidade

Suponhamos que o eletrólito em estudo seja o AgCl e que por hipótese este sal ofereça todas as condições ótimas para um trabalho desta natureza.

Estamos supondo, portanto, a impossibilidade de qualquer alteração de ordem física ou química que ponha em dúvida o resultado a ser obtido.

Para se executar este trabalho procede-se da seguinte maneira:

- 1º) pesa-se rigorosamente uma porção de AgCl (previamente bem pulverizada) a qual é em seguida colocada num litro d'água à temperatura ambiente. Obviamente a quantidade pesada deverá ultrapassar pelo menos ligeiramente o coeficiente de solubilidade.
- 2º) por filtração cuidadosa separa-se a fase sólida, que naturalmente corresponde à porção não dissolvida.
- 3º) após a secagem completa da fase sólida, esta também deverá ser cuidadosamente pesada; então a diferença entre as duas pesagens nos dará a quantidade do sal que ficou dissolvido.
- 4º) finalmente, transforma-se em moles a massa do sal dissolvido e com auxílio da fórmula (1) calcula-se o seu  $K_{ps}$ .

Se executarmos este trabalho, obedecendo a todas as condições exigidas e seguindo rigorosamente as operações indicadas, encontraremos para o AgCl a solubilidade de  $1,1 \times 10^{-5}$  moles por litro de água.

(Em se tratando de soluções que apresentam solutos com baixíssimos coeficientes de solubilidade, podemos sem qualquer inconveniente para o caso confundir o volume do solvente com o volume da solução.)

Porém como a parte dissolvida está (praticamente) 100% dissociada, como aliás ocorre com todos os eletrólitos fortes, teremos em solução,  $1,1 \times 10^{-5}$  moles de cada espécie de íon; logo, substituindo na fórmula (1),  $[\text{Ag}^+]$  e  $[\text{Cl}^-]$ , pelos seus valores teremos:

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = (1,1 \times 10^{-5})(1,1 \times 10^{-5}) = 1,21 \times 10^{-10}$$

Se fizéssemos a mesma determinação para as substâncias AgI, AgBr, BaSO<sub>4</sub>, SrSO<sub>4</sub>, HgS e CdS, encontraríamos para os produtos de solubilidade os seguintes valores:

AgI	$1,5 \times 10^{-16}$	BaSO <sub>4</sub>	$1 \times 10^{-10}$	HgS	$3,2 \times 10^{-54}$
AgBr	$5,2 \times 10^{-13}$	SrSO <sub>4</sub>	$2,8 \times 10^{-7}$	CdS	$1 \times 10^{-28}$

Pelos resultados obtidos, é fácil concluir que:

- 1º) entre os dois haletos, o AgI é o menos solúvel
- 2º) entre os dois sulfatos, o BaSO<sub>4</sub> é o menos solúvel
- 3º) entre os dois sulfetos, o HgS é o menos solúvel

Logo, para sabermos, entre dois ou mais eletrólitos que apresentam o mesmo tipo de fórmula geral, qual, menos solúvel, basta compararmos os valores de seus respectivos K<sub>ps</sub>. Pelos exemplos, vimos que será menos solúvel o que apresentar menor K<sub>ps</sub>.

Vejamos num quadro alguns exemplos de eletrólitos agrupados de acordo com os diferentes tipos de fórmulas:

a) AgCl	SnS	PbS	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	etc.
b) Hg(OH) <sub>2</sub>	Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	SnS <sub>2</sub>	etc.
c) Fe(OH) <sub>3</sub>	Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	K <sub>3</sub> [Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ]	Ag <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	etc.
d) Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Cd <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	etc.
e) Sb <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	As <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	etc.		

Teríamos ainda outros tipos de eletrólitos como: Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>  
ZnNa(UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Ac<sub>9</sub> etc.

### 4.3 — Fórmulas para a Determinação do K<sub>ps</sub> dos Diversos Tipos de Eletrólitos

Para calcularmos os produtos de solubilidade dos vários tipos de eletrólitos designemos como pertencentes ao 1º, 2º e 3º casos respectivamente os que obedecem às seguintes fórmulas gerais:

AB A<sub>x</sub>B ou AB<sub>x</sub> e A<sub>x</sub>By. Para não confundirmos a expressão "eletrólito de um determinado tipo" com a expressão "eletrólito pertencente a um

determinado caso”, consideremos a seguir alguns exemplos de eletrólitos, já classificados de acordo com o caso a que pertencem.

1º) caso – fórmula geral AB, exemplos: AgCl – BaSO<sub>4</sub> – SnS

2º) caso – fórmula geral AxB ou AB<sub>x</sub>, exemplos: Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> – SnS<sub>2</sub> –  
Fe(OH)<sub>3</sub> – Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

3º) caso – fórmula geral AxBy, exemplos: Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> – As<sub>2</sub>S<sub>5</sub> –  
Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>

Também pertence ao 1º caso uma substância do tipo MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>.

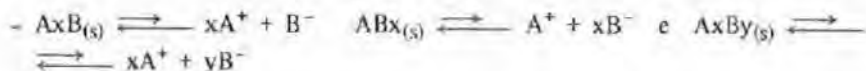
Como para os eletrólitos pertencentes ao 1º caso calcula-se o K<sub>ps</sub> pela fórmula  $K_{ps} = [A^+][B^-]$ , para os eletrólitos pertencentes ao 2º e 3º casos empregam-se respectivamente as fórmulas (2) e (3), ou seja:

$$K_{ps} = [A^+]^x[B^-] \quad (2) \quad \text{ou} \quad K_{ps} = [A^+][B^-]^x \quad (2) \quad \text{e} \quad K_{ps} = [A^+]^x[B^-]^y \quad (3)$$

Embora já tenhamos entendido o conceito de K<sub>ps</sub> (pelo menos da maneira como é normalmente considerado), não é demais lembrarmos que ele pode ser assim definido:

“Para os eletrólitos pouco solúveis é constante para cada temperatura o produto das concentrações molares (e totais) de seus íons, sendo cada uma das concentrações sempre elevada a um expoente que é, no caso, o número que figura como coeficiente do íon correspondente na equação representativa da dissociação do eletrólito”.

Pela definição dada (que é baseada em dados colhidos experimentalmente) podemos compreender porque as fórmulas (2) e (3) permitem calcular o K<sub>ps</sub> dos eletrólitos pertencentes ao 2º e 3º casos, já que os equilíbrios correspondentes a estes dois casos são assim representados



Observe que a representação de qualquer fração de eletrólito dissolvido e não dissociado não existe, uma vez que a fração dissolvida é considerada completamente dissociada.

#### 4.4 — Relação entre Moles por Litro e K<sub>ps</sub> de Alguns Eletrólitos

Vejamos no quadro a seguir alguns valores correspondentes à solubilidade de alguns eletrólitos em moles por litro e seus respectivos produtos de solubilidade.

<i>ELETRÓLITO</i>	<i>SOLUBILIDADE EM MOLES POR LITRO</i>	<i>Kps</i>
AgOH	$1,4 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-8}$
Zn(OH) <sub>2</sub>	$1,4 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-17}$
Fe(OH) <sub>2</sub>	$4,9 \times 10^{-6}$	$4,8 \times 10^{-16}$
Fe(OH) <sub>3</sub>	$1,9 \times 10^{-10}$	$3,8 \times 10^{-38}$
Al(OH) <sub>3</sub>	$2,9 \times 10^{-9}$	$1,9 \times 10^{-33}$
Mg(OH) <sub>2</sub>	$1,1 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-12}$
Ag <sub>2</sub> S	$3,5 \times 10^{-17}$	$1,6 \times 10^{-49}$
CuS	$9,2 \times 10^{-23}$	$8,5 \times 10^{-45}$
PbS	$3,3 \times 10^{-15}$	$1,1 \times 10^{-29}$
CoS	$8,4 \times 10^{-12}$	$7 \times 10^{-23}$
FeS	$6,1 \times 10^{-10}$	$3,7 \times 10^{-19}$
NiS	$5,5 \times 10^{-11}$	$3 \times 10^{-21}$
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$1,7 \times 10^{-15}$	$1,6 \times 10^{-72}$
BaCO <sub>3</sub>	$8,9 \times 10^{-5}$	$8 \times 10^{-9}$
CaCO <sub>3</sub>	$6,9 \times 10^{-5}$	$4,8 \times 10^{-9}$
SrCO <sub>3</sub>	$4 \times 10^{-5}$	$1,6 \times 10^{-9}$
CaF <sub>2</sub>	$2,15 \times 10^{-4}$	$4 \times 10^{-11}$
PbCl <sub>2</sub>	$3,9 \times 10^{-2}$	$2,4 \times 10^{-4}$
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$6,5 \times 10^{-7}$	$1,1 \times 10^{-18}$
Hg <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	$2,2 \times 10^{-10}$	$4,5 \times 10^{-29}$
PbSO <sub>4</sub>	$1,5 \times 10^{-4}$	$2,2 \times 10^{-8}$
CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	$7,8 \times 10^{-3}$	$6,1 \times 10^{-5}$
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	$5,1 \times 10^{-5}$	$2,6 \times 10^{-9}$
SrC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	$2,4 \times 10^{-4}$	$5,8 \times 10^{-8}$
MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub>	$6,3 \times 10^{-5}$	$2,5 \times 10^{-13}$
BaCrO <sub>4</sub>	$1,5 \times 10^{-5}$	$2,4 \times 10^{-10}$
PbCrO <sub>4</sub>	$1,3 \times 10^{-7}$	$1,8 \times 10^{-14}$

Tabela 3

#### 4.5 — Coeficiente de Atividade dos Íons e Força Iônica

Devemos estar alertados a fim de não estranharmos a discordância entre os valores encontrados para o Kps de vários eletrólitos ao consultarmos diferentes tabelas.

Tais discrepâncias não são devidas tão-somente a métodos diferentes de determinação, mas também ao fato de em alguns casos certos autores levarem em conta os chamados "Coeficientes de Atividade dos Íons", enquanto outros os desprezam.

Ao tratarmos do assunto sobre equilíbrios químicos, vimos que, dado o sistema em equilíbrio  $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$ , quando a ele aplicamos a lei dos equilíbrios homogêneos temos:

$$K_t = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} \quad (1).$$

Contudo, a expressão mais rigorosa ao se aplicar a lei a tal sistema é a seguinte:

$$K_t = \frac{a_{A^+} \times a_{B^-}}{a_{AB}} \quad (2)$$

Sendo,  $a_A$ ,  $a_B$  e  $a_{AB}$  as atividades de  $A^+$ ,  $B^-$  e  $AB$  respectivamente. O conceito de atividade é devido a Lewis.

Por definição, atividade de íon (ou de um eletrólito), é o produto de sua concentração pelo seu coeficiente de atividade, ou seja:

$$a_{A^+} = f_{A^+}[A^+] \quad a_{B^-} = f_{B^-}[B^-] \quad \text{e} \quad a_{AB} = f_{AB}[AB]$$

Substituindo estes valores na fórmula (2) teremos:

$$K_t = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} \cdot \frac{f_{A^+} \times f_{B^-}}{f_{AB}} \quad (3)$$

Esta é então a expressão correta da lei para eletrólitos binários, fracamente dissociáveis.

O coeficiente de atividade é função da concentração, e para os íons também depende das valências.

Ele é o mesmo para todas as soluções diluídas que têm a mesma força iônica sendo esta uma medida do campo elétrico da solução. O conceito de força iônica é devido a Lewis e Randall. Devemos entender por força iônica de uma solução a expressão resultante do semiproduto da somatória dos produtos das concentrações de cada íon, pelo quadrado da respectiva valência. Como para os eletrólitos fracos a força iônica é pequena podemos, sem grande erro, empregar a lei segundo a expressão (1).

Para eletrólitos fortes, desde que também não se exija precisão rigorosa, podemos desprezar os coeficientes de atividade.

Porém, se levarmos em conta os coeficientes de atividade, teremos, para cálculo rigoroso de um eletrólito do 1º caso, a seguinte expressão

$$K_{ps} = [A^+]f_{A^+} \times [B^-]f_{B^-}$$



Todavia, como na prática (normalmente) pouco nos interessa o valor exato do  $K_{ps}$ , substituímos a fórmula (4), pela fórmula (1), já empregada na determinação do  $K_{ps}$  do  $AgCl$ . Pela mesma razão, deixamos de considerar os coeficientes de atividade nas fórmulas (2) e (3) para o cálculo do  $K_{ps}$  dos eletrólitos pertencentes ao 2º e 3º casos.

Em se tratando de eletrólitos muito pouco solúveis como  $AgCl$ ,  $HgS$  etc. que proporcionam pequena concentração de íons em solução e, conseqüentemente, soluções com pequeníssimas forças iônicas, os coeficientes de atividade, sendo praticamente iguais à unidade, são automaticamente desprezados.

De acordo com o que acabamos de expor, encontramos sempre na expressão que indica o produto de solubilidade de um eletrólito o sinal de igualdade entre o produto iônico e o  $K_{ps}$ , uma vez que podemos considerar como iguais à unidade os coeficientes de atividade. Assim sendo, para o  $AgCl$  por exemplo escrevemos:  $K_{ps_{AgCl}} = [Ag^+][Cl^-]$  ou simplesmente  $K_{ps} = [Ag^+][Cl^-]$ , em lugar de  $K_{ps_{AgCl}} = [Ag^+][Cl^-]$ .

Vejamos, com auxílio de um exercício, qual a diferença entre o valor do  $K_{ps}$  quando desprezamos e quando consideramos os coeficientes de atividade.

### Exercício 1

Calculemos o  $K_{ps}$  do  $CaSO_4$  sabendo que sua solubilidade é de 2 g por litro à temperatura ambiente.

Normalmente, em relação ao pouco interesse apresentado pelo resultado rigoroso, ou seja, sem levar em conta os coeficientes de atividade, a resolução é a seguinte:

a) Transformação da massa dissolvida, em moles por litro.

Sendo  $m = 2$  g e  $PM_{CaSO_4} = 136$ , temos  $1,47 \times 10^{-2}$  moles por litro.

Admitindo que todo o sal dissolvido esteja dissociado temos:

$$[Ca^{++}] = [SO_4^{-}] = 1,47 \times 10^{-2} \text{ moles por litro,}$$

b) Como a equação do equilíbrio é  $CaSO_{4(s)} \rightleftharpoons Ca^{++} + SO_4^{-}$ , aplicando a fórmula 1 temos:  $K_{ps} = [Ca^{++}][SO_4^{-}]$  já que este sal pertence ao 1º caso. Substituindo  $[Ca^{++}]$  e  $[SO_4^{-}]$  pelos seus valores vem:

$$K_{ps} = (1,47 \times 10^{-2})(1,47 \times 10^{-2}) \text{ ou } K_{ps} = 2,2 \times 10^{-4}$$

Contudo, se o mesmo exercício for resolvido levando-se em conta os coeficientes de atividade (valores médios) chegaremos a um resultado ligeiramente diferente do encontrado, segundo a resolução anterior, todavia um pouco mais próximo de  $6,1 \times 10^{-5}$  que é o valor encontrado na tabela geral.

Esta tabela foi organizada mediante resultados experimentais, quando então foram levados em conta os valores exatos dos coeficientes de atividade dos dois íons.

Para introduzirmos estes coeficientes (valores médios) devemos primeiramente, calcular a força iônica da solução que segundo Randall (ver enunciado anterior) se traduz pela fórmula:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum c_i v_i^2 \quad \text{ou} \quad \mu = \frac{1}{2} (c_1 v_1^2 + c_2 v_2^2 + \dots + c_n v_n^2) \quad \text{donde}$$

$c_1, c_2, \dots, c_n$  representam as concentrações molares dos diversos íons e  $v_1, v_2, \dots, v_n$ , as valências correspondentes.

Logo, para o caso em apreço, temos:

$$\mu = \frac{1}{2} ([Ca^{++}] \cdot 2^2 + [SO_4^{-}] \cdot 2^2); \quad \mu = \frac{1}{2} (1,5 \times 10^{-2} \times 4 + 1,5 \times 10^{-2} \cdot 4) = 0,06$$

Conhecida a força iônica da solução, consultamos uma tabela que a relacione com o coeficiente de atividade correspondente (ou com os coeficientes de atividades correspondentes).

força iônica ( $\mu$ )	Coeficientes de atividades (f)			
0,001 . . . . .	0,97 (1)	0,85 (2)	0,73 (3)	0,56 (4)
0,01 . . . . .	0,9 "	0,63 "	0,39 "	0,19 "
0,05 . . . . .	0,81 "	0,44 "	0,15 "	0,04 "

Obs.: Os números (1), (2), (3) e (4) significam que os valores correspondentes se referem a íons mono, bi, tri e tetravalentes respectivamente.

Como o resultado encontrado para a força iônica foi 0,06 ( $\approx$  0,05) e sendo os íons bivalentes, teremos, para coeficiente de atividade, o valor médio 0,44; logo, sendo  $f_{Ca^{++}} = f_{SO_4^{-}} = 0,44$  temos:

$$K_{ps} = [Ca^{++}] f_{Ca^{++}} [SO_4^{-}] f_{SO_4^{-}} = (1,5 \times 10^{-2} \times 0,44)^2 = 4 \times 10^{-5}$$

Pelos dados da tabela, observa-se que à medida que decresce a força iônica, aumenta o coeficiente de atividade e, tanto mais, quanto menor a carga do íon. Por esta razão o AgCl sendo muito pouco solúvel proporciona à solução uma pequena força iônica e conseqüentemente será elevado o coeficiente de atividade, praticamente igual a 1.

Quanto à maneira como calcular os coeficientes de atividade, além de em certos casos ser muito dificultosa, é perfeitamente dispensável, uma vez que na análise qualitativa não interessam valores tão exatos dos produtos de solubilidade. Todavia, a título de informação lembremos que a equação que liga  $\mu$  a f é:

$$\log \frac{1}{f} = \frac{0,5 - v^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad (1) \text{ para valores de } \mu, \text{ superiores a } 0,005.$$

Quando o seu valor for inferior a 0,005, podemos desprezá-lo no denominador e então teremos:  $\log \frac{1}{f} = 0,5 \cdot v^2 \sqrt{\mu}$  (2).

Uma fórmula para o cálculo de  $\mu$  de soluções mais concentradas ganharia uma complexidade bem maior, uma vez que certos fatores de correção teriam que ser acrescentados.

Se na fórmula (1) substituirmos  $\mu$  por 0,06 (correspondente à solução saturada de  $\text{CaSO}_4$ ) encontraremos para  $f$  um valor aproximadamente igual a 0,4.

Por outro lado, se na fórmula (2) substituirmos  $\mu$  por  $1,1 \times 10^{-5}$  (correspondente à solução saturada de  $\text{AgCl}$ ) teremos, para  $f$ , um valor aproximadamente igual a 1.

Esta é pois a razão pela qual encontramos nas tabelas de  $K_{ps}$  valores quase iguais para o  $K_{ps}$  do  $\text{AgCl}$  já que os resultados colhidos experimentalmente, face ao que foi explicado, terão que ser próximos dos valores encontrados, quando são levados em conta os referidos coeficientes.

Creemos, que com este último exemplo, e com mais o que já foi explicado, ficou esclarecida de vez a razão, da quase coincidência entre os resultados encontrados para o  $K_{ps}$  dos eletrólitos muito pouco solúveis, quando consultamos as mais diversas tabelas.

Por julgarmos o suficiente o que foi considerado sobre coeficiente de atividade, não faremos mais qualquer referência a este respeito, nos problemas a seguir (a não ser na explicação do assunto sobre limitações do  $K_{ps}$ ).

## 4.6 — Exercícios Diversos sobre $K_{ps}$

### Exercício 2

Calcular o  $K_{ps}$  do  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  sabendo que sua solubilidade (à temperatura ambiente) é de  $4,3 \times 10^{-2} \text{ g/l}$

Resolução:

a) Transformação da massa dissolvida em moles por litro.

sendo  $m = 4,3 \times 10^{-2}$  e  $PM = 331,8$  temos  $1,3 \times 10^{-4}$  moles por litro

b) Como a equação do equilíbrio é  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$ , o sal pertence ao 2º caso e, então, aplicando a fórmula (2) teremos:  $K_{ps} = [\text{CrO}_4^{2-}][\text{Ag}^+]^2$ .

Substituindo  $[Ag^+]$  e  $[CrO_4^{2-}]$  pelos seus valores resulta:

$$K_{ps} = (2 \times 1,3 \times 10^{-4})^2 (1,3 \times 10^{-4}); \quad K_{ps} = 9 \times 10^{-12}$$

Obs.: Comparando este resultado com  $1,2 \times 10^{-10}$ , que corresponde ao  $K_{ps}$  do  $AgCl$ , não podemos concluir que o cromato seja menos solúvel que o cloreto, uma vez que estes dois sais pertencem a tipos diferentes (lembrar observação anterior). Vimos na oportunidade que a solubilidade do  $AgCl$  em idênticas condições é de  $1,1 \times 10^{-5}$  moles/l; portanto menor do que  $1,3 \times 10^{-4}$  moles/l.

Se em casos como este o resultado for apreciado sem a devida atenção, poderemos chegar a uma conclusão errada. No exemplo em questão, quando cometemos tal erro, é porque esquecemos que a concentração dos íons  $Ag^+$  (expressa por um número muito pequeno), é elevada ao quadrado, no cálculo do  $K_{ps}$  do  $Ag_2CrO_4$ , enquanto isto não ocorre em relação ao íon  $Ag^+$  do  $AgCl$  por ser este sal um eletrólito pertencente ao 1º caso.

Como exercício, o aluno deverá procurar, na tabela geral, quais as solubilidades e os respectivos  $K_{ps}$  dos sais  $CaF_2$  e  $CaCO_3$ , e explicar se, também neste caso, cabem as considerações anteriores. Finalmente deverá verificar se o mesmo fenômeno ocorre em relação às substâncias  $SrCO_3$  e  $SrC_2O_4 \cdot H_2O$ .

### Exercício 3

Sendo  $4,3 \times 10^{-4}$  moles/l a concentração de íons  $F^-$  numa solução saturada de  $CaF_2$  à temperatura ambiente, calculemos o  $K_{ps}$  do  $CaF_2$ .

Resolução:

- a) Como a equação do equilíbrio é  $CaF_{2(s)} \rightleftharpoons Ca^{++} + 2F^-$  temos, para a concentração dos íons  $Ca^{++}$ , metade da concentração dos íons  $F^-$  ou seja:  $2,15 \times 10^{-4}$  moles/l.
- b) Sendo um eletrólito pertencente ao 2º caso, aplicando a fórmula (2), teremos:

$$K_{ps} = [Ca^{++}][F^-]^2; \quad K_{ps} = (2,15 \times 10^{-4})(2,15 \times 10^{-4} \times 2)^2;$$
$$K_{ps} = 4 \times 10^{-11}$$

### Exercício 4

Calculemos o  $K_{ps}$  do  $Pb_3(PO_4)_2$  sabendo que sua solubilidade à temperatura ambiente é de  $1,6 \times 10^{-7}$  moles/litro.

Resolução:

Como a equação do equilíbrio é  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2(s) \rightleftharpoons 3\text{Pb}^{++} + 2\text{PO}_4^{--}$ , o eletrólito pertence ao 3º caso, logo, aplicando a fórmula (3) teremos:

$$\begin{aligned} K_{ps} &= [\text{Pb}^{++}]^3 [\text{PO}_4^{--}]^2; & K_{ps} &= (3 \times 1,6 \times 10^{-7})^3 (2 \times 1,6 \times 10^{-7})^2; \\ K_{ps} &= 1,1 \times 10^{-32} \end{aligned}$$

Obs.: Nos enunciados dos exercícios restantes não faremos mais qualquer referência sobre a temperatura, uma vez que os dados estarão sempre de acordo com a temperatura ambiente.

Vejamos a seguir alguns exercícios nos quais são dados os produtos de solubilidade, e se pretendem as solubilidades dos eletrólitos numa determinada unidade.

### Exercício 5

Calculemos a solubilidade do AgCl em  $\text{g/m}^3$  (gramas por metro cúbico de solução) sabendo que seu  $K_{ps}$  é igual a  $1,2 \times 10^{-10}$ .

Resolução:

a) Sendo  $\text{AgCl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$ , a equação do equilíbrio, e  $x$ , a concentração do sal dissolvido também será igual a  $x$ , a concentração de qualquer um dos dois íons (já que a porção dissolvida fica inteiramente dissociada).

b) Como este sal pertence ao 1º caso, aplicando a fórmula já conhecida temos:

$$\begin{aligned} K_{ps} &= [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]; & K_{ps} &= 1,2 \times 10^{-10} = (x)(x); & x &= \sqrt{1,2 \times 10^{-10}}; \\ x &= 1,1 \times 10^{-5} \text{ moles/l} \end{aligned}$$

c) Para converter o resultado encontrado em  $\text{g/l}$  basta multiplicá-lo por 143,3 que é o PM do AgCl ou seja:

$$1,1 \times 10^{-5} \times 143,3 = 1,57 \times 10^{-3} \text{ g/l e finalmente temos } 1,57 \text{ g/m}^3.$$

### Exercício 6

Calculemos a solubilidade do  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  em  $\text{mg/l}$  admitindo que seu  $K_{ps}$  seja igual a  $1 \times 10^{-32}$ . O PM do sal é igual a 811,57.

Resolução:

$K_{ps} = [\text{Pb}^{++}]^3 [\text{PO}_4^{--}]^2$ ; substituindo  $K_{ps}$  pelo seu valor e as concentrações por  $3x$  e  $2x$  respectivamente, teremos:

$$1 \times 10^{-32} = (3x)^3(2x)^2; \quad 1 \times 10^{-32} = 108x^5; \quad x^5 = 9,2 \times 10^{-35};$$

$$x = \sqrt[5]{9,2 \times 10^{-35}}; \quad x = 10^{-7} \sqrt[5]{9,2} \quad (1)$$

A guisa de recapitulação calculemos, com auxílio de logaritmos, o valor da raiz indicada. Para isso, façamos  $\sqrt[5]{9,2} = x'$  e apliquemos logaritmo.

$$\log x' = \log \sqrt[5]{9,2}; \quad \log x' = \frac{1}{5} \log 9,2; \quad \log x' = \frac{1}{5} 0,964; \quad \log x' = 0,192;$$

$$x' = \text{antilog } 0,192; \quad x' = 1,56.$$

Substituindo este valor em (1), teremos:  $x = 1,56 \times 10^{-7}$ . Como este resultado corresponde à solubilidade em moles/l, basta multiplicá-lo  $1\,000 \cdot \text{PM}$  e teremos o resultado na unidade desejada, ou seja:

$$x = 1,56 \times 10^{-7} \times 1\,000 \times 811,75 = 0,126 \text{ mg/l.}$$

Obs.: O exercício a seguir tem por finalidade pôr em evidência o "efeito do íon comum" na solubilidade de um determinado eletrólito.

### Exercício 7

Calculemos a solubilidade do  $\text{SrSO}_4$ , primeiramente em água e depois numa solução  $0,2 \text{ N}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sabendo que o  $K_{ps}$  do  $\text{SrSO}_4$  é igual a  $2,8 \times 10^{-7}$ .

Resolução:

a) Cálculo da solubilidade na água.

Da mesma maneira como em exercício anteriores, basta aplicar a fórmula (1) e teremos:

$$K_{ps} = [\text{Sr}^{++}] [\text{SO}_4^{--}]; \quad 2,8 \times 10^{-7} = (x)(x); \quad x = \sqrt{2,8 \times 10^{-7}};$$

$$x = 5,3 \times 10^{-4} \text{ moles/l}$$

b) Cálculo da solubilidade do sal na solução  $0,2 \text{ N}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Suponhamos que seja  $x$  o número de moles de  $\text{SrSO}_4$  capaz de se dissolver num litro de solução  $0,2 \text{ N}$  (ou  $0,1 \text{ M}$ ) de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Neste caso, também será  $x$  o número de moles de íons  $\text{Sr}^{++}$  e ainda o número de moles de íons  $\text{SO}_4^{--}$  (provenientes do  $\text{SrSO}_4$ ).

Como a concentração de íons  $\text{SO}_4^{--}$  provenientes do  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  corresponde a  $0,1 \text{ M}$  moles/l, a concentração total dos íons  $\text{SO}_4^{--}$  na solução  $0,1 \text{ M}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  será  $(x + 0,1)$ .

c) Aplicando mais uma vez a fórmula (1), teremos:

$$K_{ps} = [\text{Sr}^{++}] [\text{SO}_4^{--}] \text{ substituindo } [\text{Sr}^{++}] \text{ e } [\text{SO}_4^{--}] \text{ pelos seus novos valores, vem } 2,8 \times 10^{-7} = (x)(x + 0,1).$$

Se a concentração dos íons  $\text{SO}_4^{--}$  (provenientes do  $\text{SrSO}_4$ ) já é pequena em água, será muito menor na solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , e por isso podemos desprezar

x no fator  $(x + 0,1)$  e assim evitaremos a desnecessária resolução da equação do 2º grau. Logo temos:

$$2,8 \times 10^{-7} = 0,1x \quad \text{donde} \quad x = 2,8 \times 10^{-6} \text{ moles/l}$$

Se x representa a concentração de íons  $\text{Sr}^{++}$  na solução 0,2 N de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , também representa, nesta mesma solução, a concentração do  $\text{SrSO}_4$  inicialmente dissolvido.

Como vimos inicialmente, a solubilidade do  $\text{SrSO}_4$  em água pura é  $5,3 \times 10^{-4}$  moles/litro, portanto sua concentração molar neste caso é duzentas vezes maior do que na solução 0,2 N de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Convém ainda observar que, na solução 0,2 N de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , as concentrações dos íons  $\text{Sr}^{++}$  e  $\text{SO}_4^-$  são respectivamente  $2,8 \times 10^{-6}$  moles/l e 0,1 mol/l.

Aliás, na introdução do conceito de  $K_{ps}$ , quando foi tomado como exemplo um eletrólito do 1º caso (como também ocorre com o  $\text{SrSO}_4$ ), ficou explicado não ser necessário serem iguais as concentrações dos dois íons para que o  $K_{ps}$  seja atingido.

Ainda com relação ao efeito do íon comum, se um problema semelhante fosse proposto para o cálculo da solubilidade do  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  numa solução 0,03 M de KOH (sabendo que o  $K_{ps}$  do  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  é igual a  $4,8 \times 10^{-16}$ ), chegaríamos à seguinte equação:

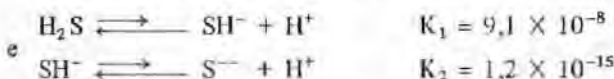
$$4,8 \times 10^{-16} = (x)(2x + 0,03)^2 \quad \text{donde} \quad x \approx 4,8 \times 10^{-12} \text{ moles/l}$$

(verifique)

## 4.7 — Exercícios sobre Equilíbrios Simultâneos

### Exercício 8

Tendo-se num litro de solução 0,03 moles de  $\text{Co}^{++}$ , 0,03 moles de  $\text{Cu}^{++}$  e 1 mol de  $\text{H}^+$  e sabendo que:  $K_{ps\text{CoS}} = 7 \times 10^{-23}$ ;  $K_{ps\text{CuS}} = 8 \times 10^{-45}$  vejamos o que acontecerá em relação aos dois sulfetos se saturarmos a solução com  $\text{H}_2\text{S}$ . Sabe-se ainda em relação ao  $\text{H}_2\text{S}$  o seguinte:



Aplicando a expressão do equilíbrio aos dois sistemas temos:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{SH}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} \quad \text{e} \quad K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{--}]}{[\text{SH}^-]}$$

Multiplicando uma expressão pela outra temos  $K_1 \cdot K_2 = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{--}]}{[\text{H}_2\text{S}]}$

Substituindo  $K_1$  e  $K_2$  pelos seus valores e fazendo  $K_1 \cdot K_2 = K$  vem  $K = 1,1 \times 10^{-22}$

Resolução:

Pela introdução de um ácido forte, em concentração suficiente para produzir 1 mol de  $H^+$ , teremos para a concentração dos íons  $S^{--}$  o valor  $1 \times 10^{-22}$  já que:  $[S^{--}] = 1 \times 10^{-22}$ . Conhecida a concentração molar dos íons  $S^{--}$ , bem como a dos dois íons metálicos, devemos calcular os valores dos produtos iônicos dos dois sulfetos correspondentes. Como para cada íon metálico a concentração é igual a 0,03 moles/l, temos:

$$[Co^{++}][S^{--}] = (0,03)(1 \times 10^{-22}) = 3 \times 10^{-24}$$

$$[Cu^{++}][S^{--}] = (0,03)(1 \times 10^{-22}) = 3 \times 10^{-24}$$

Comparando os resultados obtidos com os valores dos respectivos  $K_{ps}$ , vemos que o produto iônico do  $CoS$  não atinge o valor do seu  $K_{ps}$ ; portanto este sal não poderá precipitar, uma vez que isto somente aconteceria se o valor de seu  $K_{ps}$  fosse pelo menos ligeiramente ultrapassado.

Quanto ao  $CuS$ , a precipitação "poderá ocorrer", uma vez que o produto  $3 \times 10^{-24}$  é bem superior àquele correspondente ao seu  $K_{ps}$ .

Obs.: Se, na conclusão anterior, dissemos "poderá ocorrer", é porque às vezes o produto iônico de certos eletrólitos pouco solúveis como o  $BaSO_4$ ,  $CuS$ ,  $CaC_2O_4$  e outros pode ultrapassar o valor do  $K_{ps}$  e a precipitação não ocorrer no momento em que se pretende ou em que se espera e, sim, horas ou mesmo um ou dois dias após.

Por esta razão devemos prever que, durante os nossos trabalhos, um fenômeno desta natureza pode perfeitamente ocorrer, principalmente quando é muito pequena a quantidade do eletrólito a ser precipitado. Em vista deste fenômeno, que às vezes nos faz errar se não tomamos o necessário cuidado, somos obrigados a concluir que o fato de termos em solução, concentrações suficientes para que o  $K_{ps}$  de um eletrólito seja alcançado, é apenas condição necessária, mas não suficiente.

Este fato justifica porque, na pesquisa de certos íons, comumente provocamos o início da precipitação com auxílio de uma bagueta de vidro, fortemente friccionada na parede interna (geralmente) do tubo de ensaio, de modo que a extremidade da bagueta esteja também em contato com a solução.

Aliás, este processo já foi, mas será ainda oportunamente citado. Assim que o sistema começa a ficar bifásico, a fase líquida vai se tornando cada vez menos supersaturada, uma vez que qualquer porção já precipitada poderá provocar a precipitação de novas porções (e neste caso diremos que funcionam como germens cristalinos). Este fenômeno prosseguirá até que a fase líquida se transforme numa solução



rigorosamente saturada já que estará em permanente contato com a fase sólida. Neste exato ponto, o produto iônico se torna igual ao produto de solubilidade.

#### 4.8 — Limitações do Produto de Solubilidade

Além de não se aplicar o conceito de Kps para eletrólitos muito solúveis como NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH etc., também não é muito rigorosa sua aplicação aos eletrólitos muito pouco solúveis quando os mesmos estão na presença de elevada concentração de certos eletrólitos muito solúveis.

Como exemplo podemos citar o CaSO<sub>4</sub> cujo Kps em água pura é menor do que numa solução de concentração elevada de um nitrato alcalino.

Pesquisas realizadas de modo a apurar influência desta ordem permitiram concluir que o valor do Kps de um eletrólito é praticamente o mesmo, se a concentração do eletrólito estranho, que não tenha com ele nenhum íon em comum, não for superior a 0,03 moles/l (valor aproximado). Porém se a concentração do eletrólito estranho, que preencha a condição citada, for superior à indicada, a força iônica da solução crescerá e conseqüentemente haverá diminuição dos coeficientes de atividade dos íons do eletrólito cuja precipitação se pretende. Assim sendo, deverão aumentar as concentrações destes íons (portanto aumentar a solubilidade do eletrólito em estudo) para que seja mantido o Kps já que:  $K_{psAB} = [A^+] f_{A^+} \cdot [B^-] f_{B^-}$  (consulte a tabela que relaciona  $\mu$  e  $f$ ).

#### 4.9 — Considerações sobre o Inconveniente do Emprego de Grande Excesso de Reagente

É comum encontrarmos nos guias ou nos esquemas organizados, para os trabalhos de análise qualitativa, indicações para que se empregue excesso de reagente em determinadas operações.

Com base no que já aprendemos, é fácil compreendermos que um ligeiro excesso de reagente se faz necessário, de modo a se obter uma precipitação mais quantitativa de um determinado íon. Porém um grande excesso de solução reagente acarreta naturalmente grande diminuição da concentração do íon em questão (isto é, dos íons que ainda restam na solução), uma vez que aumenta o volume do sistema. Todavia, como o Kps de uma substância pode ser atingido mesmo que seja muito pequena a concentração de um dos íons, poderá restar, em solução, quantidade relativamente considerável do íon em estudo, embora sua concentração tenha se tomado pequena. Não bastasse um inconveniente desta ordem, temos que prever a possibilidade do referido íon ter sua concentração aumentada, graças a um aquecimento às vezes necessário do filtrado, para que seu volume seja reduzido antes de se juntar um outro reagente.

Quando este outro reagente é adicionado, com a finalidade de se pesquisar um outro íon, poderá ser atingido também o Kps de uma substância da qual faça parte aquele íon, que pelo motivo explicado não foi quantitativamente precipitado no momento em que isto seria o ideal, tivesse acontecido.

Além do mais, o uso de um excesso demasiado de reagente pode, de outra feita, provocar a formação de um possível complexo solúvel que envolva o íon em estudo, e isto acarreta inclusive inconveniente de outra ordem.

#### 4.10 — Precipitação Fracionada

Quando numa solução existem vários íons como ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ , ...) que podem ser precipitados por um íon comum, como no caso o íon  $\text{Ag}^+$ , o mesmo acontecendo com os íons ( $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Sr}^{++}$ ,  $\text{Ba}^{++}$ , ...) em relação ao íon  $\text{SO}_4^{--}$  ou ao íon  $\text{CO}_3^{--}$ , como ainda em muitos outros casos, é possível mediante certos cuidados controlar-se a marcha da precipitação.

Com o controle necessário (adição cuidadosa do reagente em porções mínimas até que esta condição não seja mais necessária) é possível que determinada substância comece a precipitar, e naturalmente continue precipitando junto com outra que também inicie a sua precipitação e assim sucessivamente, até que a última substância que também deva precipitar atinja o seu Kps.

Suponhamos que, numa solução aquosa de dois sais, os ânions sejam  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Br}^-$  em quantidades mais ou menos equivalentes.

Se nesta solução, segundo as condições exigidas, juntarmos uma solução de  $\text{AgNO}_3$ , veremos que a princípio começará precipitar  $\text{AgBr}$  e depois, juntamente com ele, o  $\text{AgCl}$  cujo Kps é igual a  $1,2 \times 10^{-10}$  sendo o do  $\text{AgBr}$  igual a  $5,2 \times 10^{-13}$ . No momento exato em que ocorre a precipitação simultânea, começa a existir um equilíbrio entre as diferentes concentrações iônicas [ $\text{Br}^-$ ], [ $\text{Cl}^-$ ] e [ $\text{Ag}^+$ ] sendo este equilíbrio regulado pelos dois produtos de solubilidade.

Logo, temos:

$$K_{ps_{\text{AgBr}}} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] \quad \text{e} \quad K_{ps_{\text{AgCl}}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

Como no equilíbrio, a concentração dos íons  $\text{Ag}^+$  é a mesma nas duas igualdades, já que ela representa o total desses íons no sistema, teremos, dividindo membro a membro uma igualdade pela outra, a seguinte relação:

$$\frac{[\text{Br}^-]}{[\text{Cl}^-]} = \frac{K_{ps_{\text{AgBr}}}}{K_{ps_{\text{AgCl}}}} \quad \text{substituindo os Kps pelos seus valores teremos:}$$

$$\frac{[\text{Br}^-]}{[\text{Cl}^-]} = \frac{5,2 \times 10^{-13}}{1,2 \times 10^{-10}} \quad \text{ou} \quad \frac{[\text{Br}^-]}{[\text{Cl}^-]} = 4,3 \times 10^{-3} \quad \text{donde} \quad [\text{Br}^-] =$$

$$= 4,3 \times 10^{-3} [\text{Cl}^-]$$

Logo, quando esta igualdade ocorrer, haverá precipitação simultânea dos dois haletos ao se adicionar  $\text{AgNO}_3$ . Porém, se ocorrer uma desigualdade teremos:

para  $[\text{Br}^-] > 4,3 \times 10^{-3} [\text{Cl}^-]$ , somente precipitação de  $\text{AgBr}$

e para  $[\text{Br}^-] < 4,3 \times 10^{-3} [\text{Cl}^-]$ , somente precipitação de  $\text{AgCl}$

Obs.: Se em lugar do  $\text{AgBr}$  o sal considerado fosse o  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  cujo  $K_{ps}$  é aproximadamente  $9 \times 10^{-12}$ , teríamos pelo mesmo raciocínio o seguinte:

$$[\text{Cl}^-][\text{Ag}^+] = 1,2 \times 10^{-10} \quad \text{ou} \quad [\text{Cl}^-]^2 [\text{Ag}^+]^2 = (1,2 \times 10^{-10})^2 \quad (1)$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}][\text{Ag}^+]^2 = 9 \times 10^{-12} \quad (2)$$

Dividindo (1) por (2) teremos:

$$\frac{[\text{Cl}^-]^2 [\text{Ag}^+]^2}{[\text{CrO}_4^{2-}][\text{Ag}^+]^2} = \frac{(1,2 \times 10^{-10})^2}{9 \times 10^{-12}} \quad \dots \quad \text{donde} \quad [\text{Cl}^-] = 4 \times 10^{-5} \sqrt{[\text{CrO}_4^{2-}]}$$

Logo, para que a precipitação ocorresse simultaneamente, seria necessário que a concentração dos íons cloreto atingisse o valor igual a  $4 \times 10^{-5} \sqrt{[\text{CrO}_4^{2-}]}$ , uma vez que para concentrações mais elevadas do que esta somente teria lugar a precipitação do  $\text{AgCl}$ .

### Exercício 9

A uma solução contendo 1 g de íons  $\text{Sr}^{++}$  e  $10^{-3}$  g de íons  $\text{Ba}^{++}$  junta-se solução diluída de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  até que seja atingido (e ligeiramente ultrapassado) o  $K_{ps}$  de um dos sulfatos, portanto, até que se comece a notar um início de turvação. Pede-se a natureza do precipitado formado. São dados:

$$K_{ps\text{BaSO}_4} = 1 \times 10^{-10} \quad \text{e} \quad K_{ps\text{SrSO}_4} = 2,8 \times 10^{-7}$$

Resolução:

Sendo 87 o p.a do Sr e 137 o p.a do Ba calculemos as concentrações molares dos dois íons.

$$[\text{Ba}^{++}] = \frac{10^{-3}}{137} = 7,2 \times 10^{-6}; \quad [\text{Sr}^{++}] = \frac{1}{87} = 1,15 \times 10^{-2}$$

Vejamos qual seja a razão formada entre os valores dos  $K_{ps}$  e também a razão entre as concentrações dos dois íons.

$$\frac{K_{ps\text{BaSO}_4}}{K_{ps\text{SrSO}_4}} = \frac{1 \times 10^{-10}}{2,8 \times 10^{-7}} \approx 3,6 \times 10^{-4}; \quad \frac{[\text{Ba}^{++}]}{[\text{Sr}^{++}]} = \frac{7,2 \times 10^{-6}}{1,15 \times 10^{-2}} \approx 6,3 \times 10^{-4}$$

Como  $6,3 \times 10^{-4}$  é maior que  $3,6 \times 10^{-4}$ , embora seja uma diferença muito pequena, o precipitado inicialmente observado será de  $\text{BaSO}_4$ , pois:

$$\frac{[\text{Ba}^{++}]}{[\text{Sr}^{++}]} > \frac{K_{ps\text{BaSO}_4}}{K_{ps\text{SrSO}_4}}$$

O aluno poderá constatar que a concentração molar, inicial dos íons  $\text{Sr}^{++}$ , é aproximadamente 1 600 vezes maior do que a dos íons  $\text{Ba}^{++}$  e no entanto ...

### Exercício 10

Numa solução aquosa de  $\text{NaCl}$  e  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ , a concentração do haleto é de 0,02 moles/l e a do cromato de 3 moles/l. Se nesta solução adicionarmos uma gota de solução diluída de  $\text{AgNO}_3$  (suficiente para que uma ligeira precipitação ocorra), qual será a natureza do precipitado formado? Sabe-se que:

$$K_{ps\text{AgCl}} = 1,2 \times 10^{-10} \quad \text{e} \quad K_{ps\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 9 \times 10^{-12}$$

Resolução:

a) Calcula-se a concentração necessária de íons  $\text{Ag}^+$  para precipitar o  $\text{AgCl}$ .

$$\text{Como } 1,2 \times 10^{-10} = [\text{Ag}^+](2 \times 10^{-2}) \text{ temos: } [\text{Ag}^+] = \frac{1,2 \times 10^{-10}}{2 \times 10^{-2}} = 6 \times 10^{-9}.$$

b) Calcula-se a concentração necessária de íons  $\text{Ag}^+$  para precipitar o  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ .

$$\text{Como } 9 \times 10^{-12} = [\text{Ag}^+]^2(3) \text{ temos: } [\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{9 \times 10^{-12}}{3}} = 1,7 \times 10^{-6}$$

Conclusão:

Como a concentração de íons  $\text{Ag}^+$  para iniciar a precipitação do  $\text{AgCl}$  é de  $6 \times 10^{-9}$  moles/l, e para iniciar a precipitação do  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  é de  $1,7 \times 10^{-6}$  moles/l, conclui-se que o precipitado formado será de  $\text{AgCl}$ .

Ao encerrarmos este assunto tão importante para o estudo da análise qualitativa, cremos que, a esta altura, o aluno já pode sentir, em cada exercício resolvido, não só o valor do resultado prático, mas sobretudo a importância teórica nele apresentada. Contudo achamos oportuno alertá-lo sobre a importância apresentada pelo resultado do exercício 10, também no campo da análise quantitativa quando, pelo método de Mohr, determinamos a concentração dos íons  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{Br}^-$  de uma solução. A determinação quantitativa de qualquer um dos dois íons em solução neutra, ou fracamente alcalina pelo método de Mohr, é, em linhas gerais, executada da seguinte maneira:

- a) Um volume conhecido (ou seja, uma alíquota) da solução em estudo é colocada numa cápsula de porcelana. Para uma alíquota de 50 ml da solução, emprega-se  $1\text{ cm}^3$  (aproximadamente) de solução  $0,1\text{ M}$  de  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ , cuja finalidade é indicar o término da titulação.
- b) Em seguida deixa-se gotejar cuidadosamente de uma bureta uma solução de  $\text{AgNO}_3$  de concentração rigorosamente conhecida (aproximadamente  $0,1\text{ M}$ ). Caso o ânion em estudo seja o  $\text{Cl}^-$ , teremos aos poucos, sua (quase) total transformação em  $\text{AgCl}$  à medida que a solução de  $\text{AgNO}_3$  é adicionada. Quando ele estiver praticamente todo precipitado, deverá começar a precipitação do  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  que é vermelho. Após este ponto que indica o término da operação, qualquer adição (agora desnecessária) de cátions  $\text{Ag}^+$ , provocará precipitação de novas porções de  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  com quantidades desprezíveis de  $\text{AgCl}$  devido a vestígios de ânions  $\text{Cl}^-$  que ainda restam no sistema (neste ponto não convém usar o termo solução, pois já existe no sistema mais de uma fase). Para o aluno entender melhor a teoria deste processo, deve rever o assunto sobre precipitação fracionada, bem como as conclusões dos exercícios 2 e 10. Os andamentos para uma análise por este processo recomendam uma concentração muito pequena de  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ , ou seja, o suficiente para que ele atue como indicador neste processo titulométrico. Como consequência desta necessária recomendação, deverá restar, no sistema, quantidade muito pequena de íons  $\text{Cl}^-$ , bem inferior até àquela existente numa solução saturada de  $\text{AgCl}$  que é de  $1,1 \times 10^{-5}$  moles/l.

Nota: Observa-se que, durante a operação, a adição de certo volume de  $\text{AgNO}_3$  provoca o aparecimento nos pontos em que ele entra em contato com o sistema, de uma coloração avermelhada de duração muito rápida. Contudo a duração deste fenômeno, que se traduz pela formação e desaparecimento imediato de  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , vai se tornando cada vez mais acentuada, até que este sal, que é de cor vermelha, uma vez formado, não mais se dissolva. Como já foi explicado, este ponto só é atingido quando é alcançado o equilíbrio entre as concentrações dos íons  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  e  $\text{Ag}^+$ , e de acordo com a explicação dada no assunto sobre precipitação fracionada isto somente começa a ocorrer quando a concentração dos íons  $\text{Cl}^-$  tornar-se igual a  $4 \times 10^{-5} \sqrt{[\text{CrO}_4^{2-}]}$ .

the first of these is the fact that the  
second of these is the fact that the  
third of these is the fact that the

fourth of these is the fact that the  
fifth of these is the fact that the  
sixth of these is the fact that the  
seventh of these is the fact that the  
eighth of these is the fact that the  
ninth of these is the fact that the  
tenth of these is the fact that the  
eleventh of these is the fact that the  
twelfth of these is the fact that the  
thirteenth of these is the fact that the  
fourteenth of these is the fact that the  
fifteenth of these is the fact that the  
sixteenth of these is the fact that the  
seventeenth of these is the fact that the  
eighteenth of these is the fact that the  
nineteenth of these is the fact that the  
twentieth of these is the fact that the

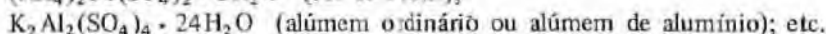
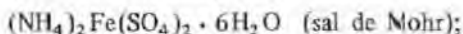
twenty-first of these is the fact that the  
twenty-second of these is the fact that the  
twenty-third of these is the fact that the  
twenty-fourth of these is the fact that the  
twenty-fifth of these is the fact that the  
twenty-sixth of these is the fact that the  
twenty-seventh of these is the fact that the  
twenty-eighth of these is the fact that the  
twenty-ninth of these is the fact that the  
thirtieth of these is the fact that the

## *Noções de Complexos*

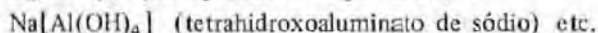
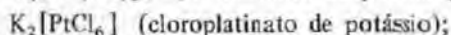
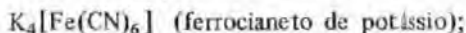
### 5.1 — Diferenças entre os Compostos de Primeira Ordem e os de Ordem Superior

Além das substâncias do tipo comum denominadas compostos de primeira ordem tais como:  $\text{NaF}$ ;  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ;  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{KOH}$ ;  $\text{Fe}(\text{CN})_2$  etc. (nos quais as ligações entre os átomos se estabelecem segundo as regras normais de valências) temos as substâncias de estruturas mais complexas denominadas compostos de ordem superior.

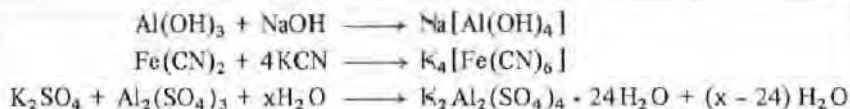
Neste tipo de compostos encontramos os sais duplos como:



e os complexos propriamente ditos como:



Vejamos as reações de formação de alguns dos compostos exemplificados:



Como já vimos na introdução do assunto sobre via úmida, não são os compostos que reagem e, sim, os íons quando entre estes existir a necessária afinidade.

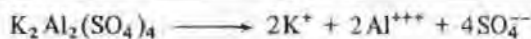
Por esta razão, é de interesse para o estudo da química analítica sabermos como se comportam os compostos de ordem superior quanto à dissociação eletrolítica.

Tomemos como exemplo o alumínio ordinário dissolvido em água.

Se juntarmos a este sistema uma solução (quando usamos a expressão ... "juntamos uma solução", é óbvio que estamos supondo a adição de quantidades apenas suficientes de soluções reagentes para que as reações ocorram) de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , teremos formação do precipitado branco e gelatinoso de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

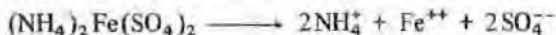
Se em lugar da solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  juntarmos uma solução de  $\text{BaCl}_2$  teremos imediata formação do precipitado branco de  $\text{BaSO}_4$ . Finalmente se em lugar dos dois reagentes juntarmos uma solução de  $\text{HClO}_4$  teremos formação do precipitado branco de  $\text{KClO}_4$ .

Pelos resultados obtidos, podemos concluir que o alumínio em questão está dissociado segundo a equação:



Portanto, os alumínio como os demais sais duplos, sob o ponto de vista analítico, podem ser considerados como uma mistura de dois sais simples.

Se tomássemos como exemplo o sal de Mohr (já citado como reativo do ânion  $\text{NO}_2^-$ ) e empregássemos os reagentes dos íons que o compõem, chegaríamos à conclusão de que em solução aquosa ele se encontra dissociado segundo a equação:



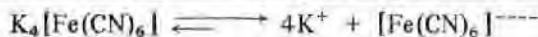
Porém, os compostos de ordem superior nem sempre se comportam desta maneira quanto à dissociação.

Se tomarmos como exemplo uma solução aquosa do sal  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , e nela juntarmos uma solução de  $\text{HClO}_4$ , teremos a formação do  $\text{KClO}_4$  que é como sabemos um precipitado branco.

Por outro lado, se empregarmos um reagente do ânion  $\text{CN}^-$  ou um reagente do cátion  $\text{Fe}^{++}$ , nenhum destes dois íons será identificado.

Contudo se juntarmos a este sistema uma solução de  $\text{FeCl}_3$  teremos formação de precipitado de cor azul forte de fórmula  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  denominado "azul da Prússia".

Face aos resultados com o sal  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  concluímos que ele se dissocia segundo a equação:





Contudo, existem outros comportamentos que, medidos em sua intensidade, levam-nos à mesma conclusão.

Quase todos os comportamentos que nos informam da existência de compostos desta categoria são estudados geralmente em soluções aquosas dos mesmos.

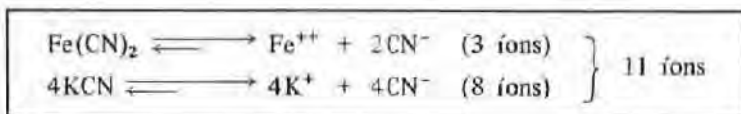
Entre eles temos:

- a) afastamento da temperatura de ebulição e de congelação do solvente;
- b) abaixamento da tensão de vapor do solvente e comportamento de tais soluções ante membranas semipermeáveis;
- c) condutibilidade elétrica;
- d) transporte elétrico;
- e) coloração;
- f) suscetibilidade magnética.

Os comportamentos reunidos em (a) e em (b), estudados sob a denominação de propriedades coligativas, independem da natureza das partículas em solução, mas dependem do número das mesmas.

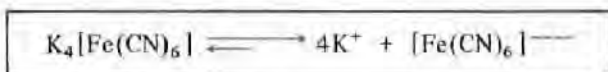
Pelos resultados obtidos, não só do estudo destas propriedades, mas também dos demais comportamentos citados, chega-se à conclusão de que o número de íons em solução é bem menor do que a soma dos íons existentes nas soluções das substâncias que deram origem ao complexo.

Considerando a dissociação de uma molécula (o emprego da expressão molécula para sais ou outro eletrólito é apenas por comodidade) de  $\text{Fe}(\text{CN})_2$  e a de quatro moléculas de KCN temos:



Todavia, face aos resultados do estudo dos diversos comportamentos chega-se à conclusão de que a fórmula do composto é  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , na qual o íon complexo deve, pelos motivos expostos, figurar por convenção entre colchetes.

Assim sendo, na equação representativa da dissociação deste sal, devem figurar cinco e não onze íons, ou seja:



- c) Vejamos, num quadro, as fórmulas de alguns complexos bem como os números comparativos correspondentes à eletrocondutividade de cada um, segundo J. R. Partington:

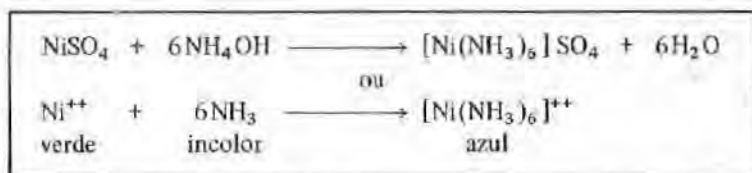
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$ 4 íons → 412	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2] \text{Cl}_2$ 3 íons → 240	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2] \text{Cl}$ 2 íons → 97	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ nenhum íon → 1,5
$\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 4 íons → 418	-----	$\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ 2 íons → 97	

Obs.: A repetição de reações de identificação de alguns íons, entre os vários já estudados, visa exclusivamente esclarecer a diferença de comportamento entre compostos de primeira ordem, sais duplos e complexos, em relação às reações de identificação.

d) Quanto ao transporte elétrico constata-se que na eletrólise do  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  o íon  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  embora contenha ferro, se dirige para o pólo positivo (ânodo).

Este mesmo fenômeno ocorre na eletrólise de sais como  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ , ...  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$  nos quais os íons  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  e  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  também se dirigem para o pólo negativo embora deles façam parte os metais platina e prata respectivamente.

e) Outra manifestação de formação de complexos é a existência de íons simples coloridos que podem mudar de cor ao se transformarem em complexos. Vejamos, como exemplo, o que se passa com o  $\text{NiSO}_4$  quando a solução aquosa do mesmo (verde) juntamos um excesso de solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (resulta cor azul)



Nem sempre a cor do complexo é função da cor do íon como no exemplo considerado, pois em certos complexos o fenômeno se deve à molécula indissociada como por exemplo o  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  que é azul; o  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  que é castanho-avermelhado e muitos outros.

Se observarmos as soluções dos três íons separadamente, veremos que as cores apresentadas são:

O  $\text{Fe}^{++}$  é verde-claro e o  $\text{Fe}^{+++}$  é amarelo-avermelhado em meio clorídrico, o  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  é amarelado e o  $\text{Cu}^{++}$  é azul-pálido.

f) Quanto à suscetibilidade magnética, constata-se que para os metais de transição (como Ni, Co, Fe, Cr etc), esta se torna mais fraca quando estes elementos estão sob forma de íons complexos. Neste caso, na maioria das vezes, não há mais correspondência entre o número de elétrons do metal e a suscetibilidade

magnética calculada. O manganês na forma de íon manganato é ainda fortemente atraído por um campo magnético, porém sob forma de íon permangânico já não é. Este fenômeno pode ser explicado na cadeira de Química Geral quando se estudam as propriedades dos elementos de transição em função da estrutura do átomo.

**Nota:** Como vimos, todos estes comportamentos justificam a razão pela qual colocamos o íon complexo entre colchetes. Logo, nas equações correspondentes à dissociação eletrolítica de substâncias deste tipo, os íons complexos representam unidades isoladas.

Contudo, convém lembrar que íons como:  $\text{SO}_4^{--}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{CO}_3^{--}$ , etc. são também complexos embora de um modo geral não sejam assim considerados. Isto se explica pelo fato de não fazer parte da constituição dos mesmos nenhum cátion metálico.

Todavia, na identificação de quaisquer destes íons, não fazemos a pesquisa dos elementos que os constituem e sim dos agrupamentos por eles formados. Suponhamos que o íon em questão seja o  $\text{SO}_4^{--}$ . Neste caso, não pesquisamos o enxofre e nem o oxigênio, e sim o íon  $\text{SO}_4^{--}$ , o mesmo acontecendo com os demais íons como:  $\text{CO}_3^{--}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{PO}_4^{--}$ , etc. Porém, poucos são os autores que fazem referências a estes íons como complexos.

No desenvolvimento deste assunto, veremos que não apenas sais mas também ácidos, bases e substâncias não eletrolíticas podem pertencer a esta categoria de compostos.

## 5.2 — Estrutura dos Complexos e Número de Coordenação

Alfred Werner, químico suíço, criou em 1839 a teoria da coordenação, para explicar a estrutura dos complexos.

De acordo com a teoria da coordenação, o centro de um complexo é em geral ocupado por um íon positivo que recebe a denominação de "átomo central" ou "núcleo do complexo" ou "íon central" ou ainda "elemento coordenador". A este núcleo dizemos que estão coordenados íons negativos ou moléculas neutras (ou íons e moléculas ao mesmo tempo), em posições determinadas, em suas proximidades.

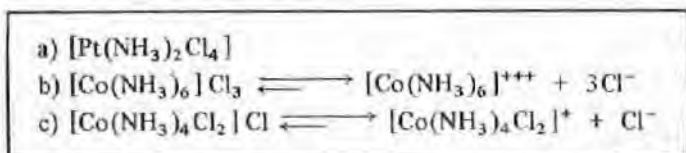
As moléculas ou íons coordenados ao átomo central recebem a denominação de "ligantes" e o número dos mesmos se denomina "número de coordenação do átomo central". Além da esfera interna, temos na grande maioria dos complexos a esfera externa de coordenação.

O íon ou os íons desta esfera estão ligados ao átomo central por eletrovalências; portanto, se o complexo for solúvel em água, eles se destacam sob forma de íons livres como o fariam se fizessem parte de um eletrólito solúvel de primeira ordem.

Por outro lado, as ligações entre o átomo central e seus ligantes são admitidas como sendo de natureza não iônica, razão pela qual dele não se destacam.

No complexo  $K_4[Fe(CN)_6]$ , o átomo central é o cátion  $Fe^{++}$  sendo os íons  $CN^-$  os ligantes. Os íons  $K^+$  formam a esfera de coordenação externa. O agrupamento entre colchetes representa portanto a esfera de coordenação interna, sendo, no caso, o ânion deste sal complexo.

Para melhor elucidação, vejamos como se comportam alguns complexos quanto à dissociação.



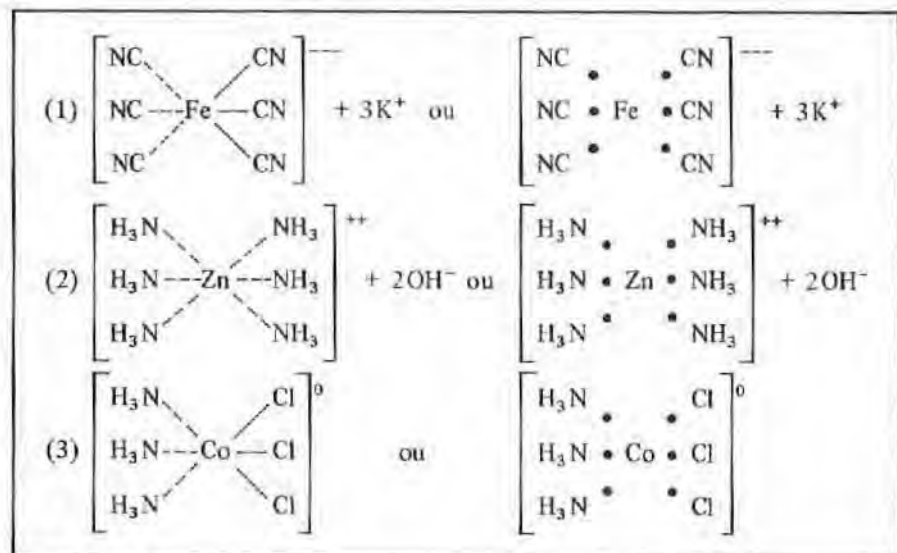
No complexo (b) (cloreto de hexamin-cobalto III), os três cloretos são ionizáveis.

No complexo (c) (cloreto de dicloro-tetramin-cobalto III), apenas um cloreto é ionizável.

No complexo (a) (tetracloro-diamin-platina IV), nenhum cloreto é ionizável pois ele se comporta como um núcleo sem carga, não possuindo portanto esfera externa (neste caso, são chamados complexos internos ou "quelatos").

O termo quelato traduz a palavra garra (ou melhor, garra de caranguejo); e por isso foi escolhido para designar complexos muito estáveis.

Para concluirmos o assunto sobre estrutura dos complexos vejamos, num quadro, as fórmulas de constituição de alguns compostos desta ordem e, a seguir, um resumo explicativo de cada um.



No exemplo (1), dos seis ligantes, três estão vinculados ao átomo central por "valências principais", as quais já existiam no  $\text{Fe}(\text{CN})_3$  que é no caso um dos compostos de primeira ordem.

Os outros três íons  $\text{CN}^-$  devem estar ligados ao átomo central por valências denominadas "secundárias ou residuais" enquanto os três íons  $\text{K}^+$  estão indiretamente ligados ao átomo central por eletrovalências.

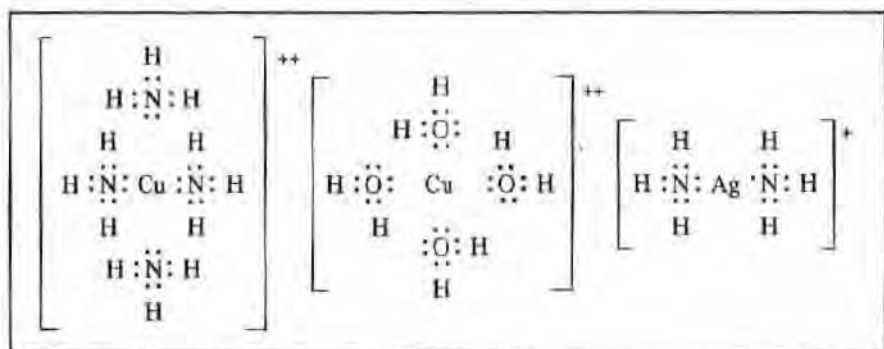
No exemplo (2) as seis moléculas de  $\text{NH}_3$  estão unidas ao átomo central apenas por ligações secundárias ou residuais enquanto os dois íons  $\text{OH}^-$  estão indiretamente ligados ao átomo central por valências principais de natureza iônica.

No exemplo (3), das seis ligações, três são principais, e três são residuais e sendo o cobalto trivalente, o complexo é neutro.

Todas as ligações estabelecidas entre os ligantes e o átomo central são denominadas "ligações diretas".

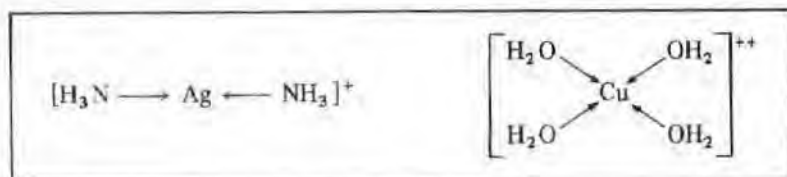
As representações que figuram à direita do quadro justificam a idéia de Werner quanto à dificuldade de se poder distinguir os dois tipos de ligações da esfera interna, uma vez formado o complexo.

De acordo com os conhecimentos atuais admite-se que as ligações entre as moléculas neutras e o átomo central, se estabelecem por meio de covalências doadoras, como podemos ver representadas nos exemplos seguintes:



Como o átomo central, em quaisquer destes complexos, funciona como receptor de pares de elétrons (portanto como ácido de Lewis) e as moléculas de  $\text{NH}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , como doadoras de pares de elétrons (portanto como bases de Lewis\*) podemos representar as ligações entre os ligantes e o átomo central, por setas e teremos por exemplo:

\* Segundo Lewis, ácido é toda partícula (molécula ou íon) capaz de receber um ou mais pares de elétrons não compartilhados de uma base, e base é toda partícula (molécula ou íon) capaz de ceder um ou mais pares de elétrons não compartilhados.



Admite-se ainda que a união entre os ligantes (de um modo geral) e o átomo central pode ser estabelecida por elétrons pertencentes a subníveis mais internos, os quais sofrem as necessárias modificações (hibridização de alguns orbitais), para que as ligações se estabeleçam.

Comparando-se a estabilidade de dois complexos, sendo um de coordenação insaturada como o  $[FeSCN]^{++}$  e o outro de coordenação saturada como o  $[Fe(SCN)_6]^{---}$ , constata-se que o segundo é mais estável, porque neste caso o átomo central acha-se rodeado por maior número de elétrons, quase atingindo a configuração estável do gás nobre correspondente.

### 5.3 — Carga dos Íons Complexos

A carga de um íon complexo é igual à soma algébrica das cargas do átomo central com as dos ligantes. Exemplos.

Núcleo	Carga	Núcleo	Carga
III $[Fe(CN)_6]$	$3 - 6 = -3$	III $[Cr(NH_3)_6]$	$3 - 0 = 3$
II $[Fe(CN)_6]$	$2 - 6 = -4$	III $[Cr(SCN)_6]$	$3 - 6 = -3$
III $[Co(NH_3)_4Cl_2]$	$3 - 2 = 1$	IV $[Pt(NH_3)_4Cl_2]$	$4 - 2 = 2$
III $[Fe(CN)_5NO]$	$3 - 5 = -2$	I $[AgS_2O_3]$	$1 - 2 = -1$

Podemos observar que a carga do íon complexo coincide com a do íon central (o mesmo que átomo central), desde que os ligantes sejam todos moléculas neutras como  $H_2O$ ,  $NH_3$  etc.

Assim sendo as cargas dos íons  $[Cr(OH_2)_6]^{+++}$  e  $[Zn(NH_3)_6]^{++}$  coincidem com as dos íons  $Cr^{+++}$  e  $Zn^{++}$ .

Observa-se ainda que é fácil deduzir-se qual seja a carga do íon central desde que se conheça a natureza e o número dos ligantes, bem como a composição da esfera externa.

Tomemos como exemplo o complexo  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$  (nitroprussiato de sódio) e designemos por  $x$  a carga do íon central.

Sendo  $+2$ , o total das cargas dos íons da esfera externa ou seja  $[2 \cdot (+1)]$  e  $(-5)$ , o total das cargas dos ligantes ou seja  $[5 \cdot (-1) + 0]$  e sendo a molécula sempre neutra, temos  $[+2 + x + (-5) = 0]$  donde  $x = +3$  logo a carga do átomo central é  $+3$ , portanto  $\text{Fe}^{+++}$ .

Como já foi explicado anteriormente, o número de ligantes recebe a denominação de "número de coordenação do átomo central" sendo esta característica do íon central não menos importante do que a valência do átomo ou do íon.

Conhecendo-se o número de coordenação de um átomo central, e a natureza dos ligantes, bem como a dos componentes da esfera externa, podemos escrever a fórmula do complexo.

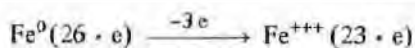
Vejamos qual a fórmula do complexo formado pelos íons  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{Fe}^{+++}$ , sendo 6 o número de coordenação do átomo central que é no caso o cátion  $\text{Fe}^{+++}$ . Supondo que todas as condições sejam favoráveis, a fórmula será  $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{SCN})_6]$ .

Todavia, se faltar alguma condição necessária, é possível que o composto formado seja de coordenação insaturada como por exemplo  $[\text{FeSCN}]\text{Cl}_2$ .

Neste último caso, o número de coordenação é igual a 1, ou seja, o menor possível. Um exemplo bem conhecido de coordenação insaturada obteve-se na pesquisa dos íons  $\text{NO}_2^-$  e  $\text{NO}_3^-$  (veja ânions) quando nos referimos ao cátion nitroso ferroso cuja representação é a seguinte:  $[\text{FeNO}]^{++}$ , embora o número de coordenação do  $\text{Fe}^{+++}$  ou do  $\text{Fe}^{++}$  seja normalmente igual a 6. Há autores que não aceitam, neste caso, o número de coordenação 1 para o átomo central que é o  $\text{Fe}^{++}$ , e então preferem para o cátion em questão a representação  $[\text{Fe}(\text{NO})_x]^{++}$  sendo desconhecido o valor de  $x$ .

Se a composição dos núcleos complexos for a mesma (coordenação saturada), será mais estável aquele, entre os dois, que mais se aproximar ou mesmo atingir a condição já referida. Isto explica porque o ânion ferrocianeto é mais estável que o ânion ferricianeto, pois neste último, o átomo central não chega a atingir a configuração eletrônica do gás nobre correspondente, que é no caso a do  $\text{Kr}$  (36 e).

Traduzindo de outra maneira o que acabamos de explicar temos:



Em 6 íons  $:\text{C}::\text{N}:$  envolvendo o átomo central, temos 12e (dois de cada carbono) o que nos faz concluir que ao redor do núcleo do átomo de ferro no íon ferricianeto o número de elétrons é 35 e não 36. Logo ...

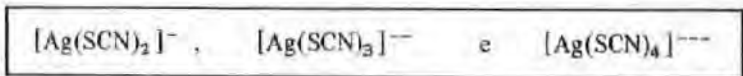
Pela mesma razão, podemos entender porque são bastante estáveis os íons  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{--}$  e  $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{--}$ .

Nestes complexos os cátions  $\text{Cu}^+$  e  $\text{Hg}^{++}$  receberão 4 pares de elétrons cada, atingindo, portanto, as configurações eletrônicas dos gases Kr e Rn respectivamente (verifique).

## 5.4 — Diferentes Números de Coordenação

Além dos números de coordenação apresentados pelos átomos centrais nos complexos já considerados, encontramos ainda exemplos nos quais o número de coordenação é 8 como ocorre no ânion  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{--}$ .

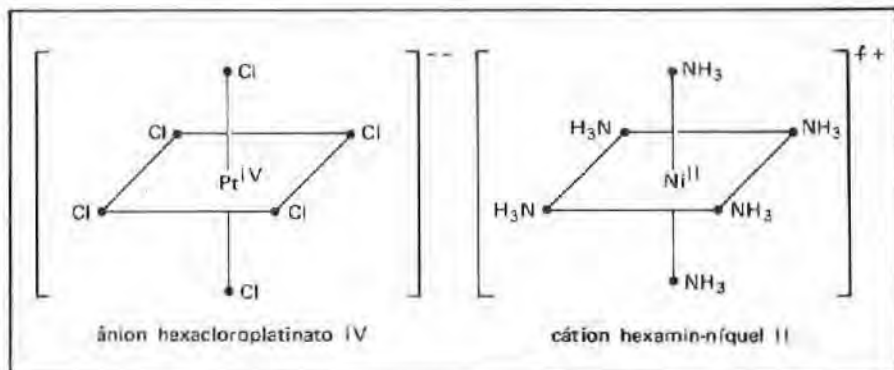
Segundo "Partington" encontramos complexos nos quais o número de coordenação é 7 como por exemplo no íon  $[\text{NbF}_7]^{--}$ . O número de coordenação 5 é também raro e segundo este mesmo autor ele é encontrado por exemplo no composto  $\text{Cs}_3[\text{CoCl}_5]$ . O cátion  $\text{Ag}^+$  pode apresentar números de coordenação 2, 3 e 4 nos seguintes ânions:



Segundo o próprio Werner o número de coordenação do átomo central seria um número espacial; logo, indicaria a disposição espacial dos ligantes ao redor do átomo central.

Em se tratando do número de coordenação igual a 6, a configuração é octaédrica; neste caso os seis ligantes estão distribuídos segundo os vértices de um octaedro e, no centro do mesmo, o átomo central.

Como exemplos vejamos as configurações dos íons  $[\text{PtCl}_6]^{--}$  e  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{++}$  entre os já provados com auxílio dos raios-X.





Se o número de coordenação for 4 a configuração poderá ser retangular ou, como na maioria dos casos, tetraédrica.

Apresentam configuração plana entre outros os seguintes íons:  $[\text{PtCl}_4]^-$ ,  $[\text{PdCl}_4]^-$  etc. e configuração tetraédrica, os íons  $[\text{CoCl}_4]^-$ ,  $\text{SiO}_4^{4-}$  etc. Com números de coordenação 3 (embora pouco pesquisados) tem-se, na maioria dos casos, configuração triangular como ocorre nos radicais  $\text{CO}_3^-$ ,  $\text{SO}_3^-$  etc.

Sendo 8 o número de coordenação, a configuração talvez seja cúbica.

## 5.5 — Posição dos Ligantes em Relação ao Átomo Central

A grande maioria dos ligantes, seja constituída de íons como ( $\text{SCN}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CN}^-$  etc) ou de moléculas como ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  etc), une-se ao átomo central ocupando apenas uma posição.

Neste caso se denominam ligantes monocoordenativos.

Todavia, há ligantes que podem ocupar duas, três ou ainda quatro posições de coordenação, e neste caso se dizem bicoordenativos, tricoordenativos e tetra-coordenativos.

Vejamos apenas exemplos de ligantes bi e tricoordenativos.

Entre os bicoordenativos e tricoordenativos temos:

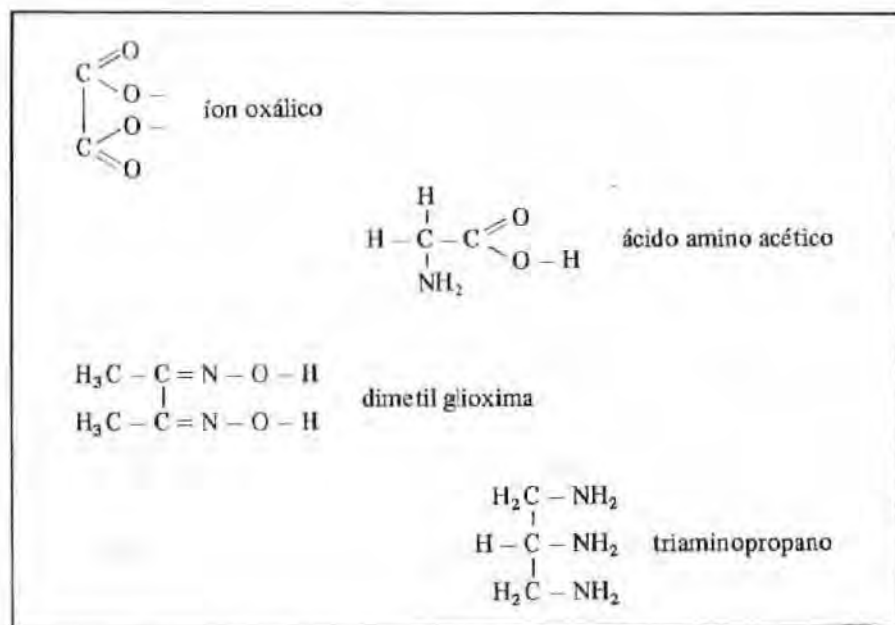


Tabela 4

Exemplos de íons complexos e de complexos neutros, evidenciando os três tipos de ligantes.

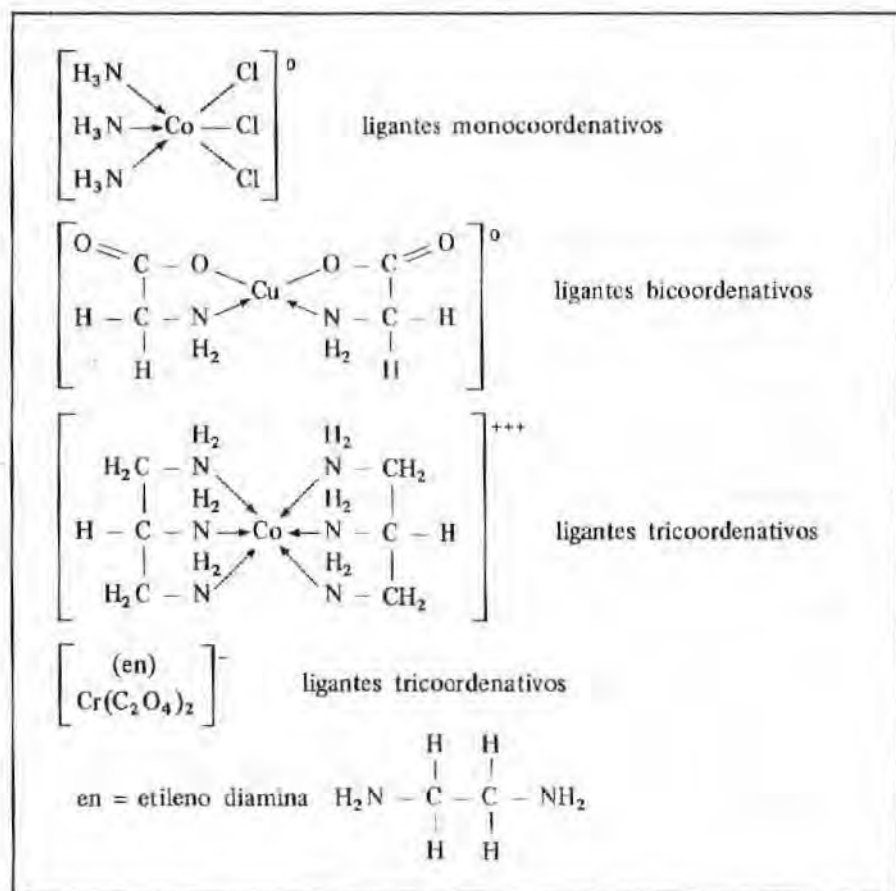


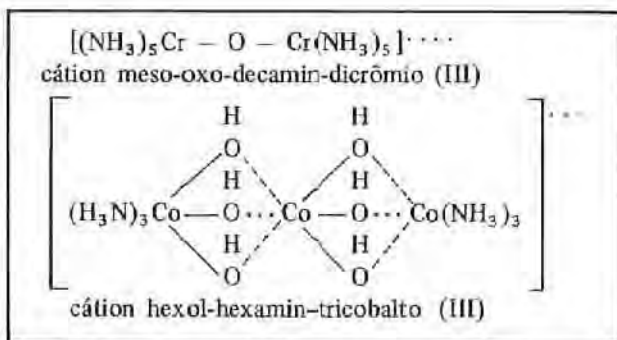
Tabela 5

## 5.6 — Complexos Polinucleares

Até o presente, somente tratamos de complexos que apresentam em seus núcleos apenas um átomo central, porém existem complexos cujos núcleos podem apresentar dois ou mais átomos centrais.

Sem pretendermos entrar em maiores detalhes a respeito vejamos, como exemplos, apenas dois cátions complexos que apresentam mais de um núcleo.

Conservemos para estes dois exemplos a nomenclatura usada pelo eminente e saudoso prof. Rheinboldt.



Nota: Nestes exemplos conservamos também a convenção por ele usada, para indicar por pontos a carga positiva dos cátions.

## 5.7 — Isomeria nos Complexos

Também deste assunto trataremos de modo muito superficial uma vez que maiores detalhes a este respeito fogem completamente do nosso objetivo.

Vários são os casos de isomeria previstos pela teoria de Werner.

Primeiramente vejamos num quadro um exemplo de cada um dos principais casos de isomeria e, a seguir, também num quadro, algumas considerações sobre isomeria geométrica.

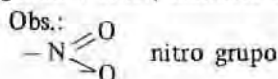
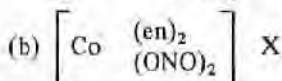
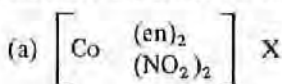
- 1) Isomeria de ionização  $\left\{ \begin{array}{l} [\text{Co(NH}_3\text{)}_5\text{SO}_4] \text{Br} \quad \text{violeta (a)} \\ [\text{Co(NH}_3\text{)}_5\text{Br}] \text{SO}_4 \quad \text{vermelho (b)} \end{array} \right.$

Com íon  $\text{Ag}^+$  obtém-se do composto (a) o precipitado amarelo de  $\text{AgBr}$ .  
Com íon  $\text{Ba}^{++}$  obtém-se do composto (b) o precipitado branco de  $\text{BaSO}_4$ .

- 2) Isomeria de coordenação  $\left\{ \begin{array}{l} [\text{Cu(NH}_3\text{)}_4] [\text{PtCl}_4] \quad \text{violeta (a)} \\ [\text{Pt(NH}_3\text{)}_4] [\text{CuCl}_4] \quad \text{verde (b)} \end{array} \right.$

- 3) Polimeria de coordenação  $\left\{ \begin{array}{l} [\text{Cr(NH}_3\text{)}_3(\text{SCN})_3]_5 \quad \text{(a)} \\ [\text{Cr(NH}_3\text{)}_5(\text{SCN})]_3 [\text{Cr(SCN)}_6]_2 \quad \text{(b)} \end{array} \right.$

- 4) Isomeria estrutural no núcleo ou segundo Werner, isomeria de sal



$-\text{O}-\text{N}=\text{O}$  radical nitrito  
X é um ânion mononegativo

Isomeria Geométrica	Com número de coordenação 4	Disposição tetraédrica das valências	Os átomos centrais são: Pd <sup>II</sup> , Ni <sup>II</sup> , As <sup>III</sup> , Zn, Ni <sup>III</sup> , Cu <sup>II</sup> , etc.
		Disposição plana das valências	Os átomos centrais são: Ni <sup>II</sup> , Co <sup>II</sup> , Pt <sup>II</sup> , Mg, etc.
	Com número de coordenação 6	A configuração é sempre octaédrica	Os átomos centrais são: Co <sup>III</sup> , Co <sup>II</sup> , Ni <sup>II</sup> , Cd <sup>II</sup> , Pt <sup>IV</sup> , Fe <sup>II</sup> , Cr <sup>III</sup> , Zn, etc.

## 5.8 — Isomeria Óptica nos Complexos

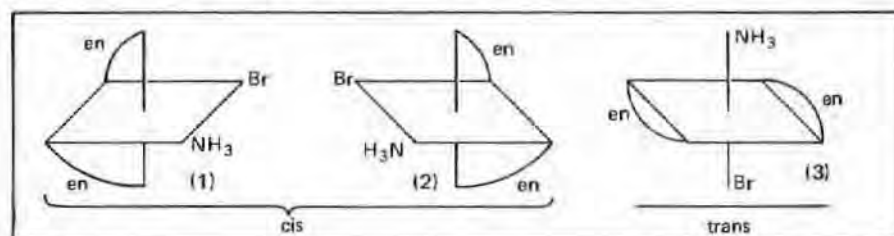
Um dos mais importantes argumentos a apoiar a teoria de Werner consiste na existência de isomeria óptica entre complexos.

A existência do fenômeno se deve obviamente à distribuição espacial dos ligantes ao redor do átomo central de tal maneira que uma estrutura funciona como imagem especular da outra (figuras enantiomorfas).

Todas as hipóteses geralmente formuladas em relação a certos casos, de modo a aceitarmos representações no plano, nos levam a conclusões que discordam inteiramente com a realidade prática.

Tais conclusões reforçam ainda mais a concepção espacial sustentada por Werner.

Vejam, como exemplo deste importante fenômeno, as fórmulas estruturais correspondentes à fórmula bruta  $[Me^{III}(en)_2NH_3Br]$  sendo 6 o número de coordenação do átomo central e (en), o etileno diamina.



Os compostos (1) e (2) não possuem qualquer plano de simetria (trata-se de assimetria molecular). São opticamente ativos, sendo um antípoda do outro.

A mistura formada por ambos se denomina racêmica.

O composto (3) constitui a variedade trans, que é opticamente inativa.

Podemos observar que ele admite vários planos de simetria.

Também existe isomeria óptica em certos compostos nos quais o número de coordenação do átomo central é 4, sendo os quatro ligantes monocoordenativos diferentes, uma vez que neste caso não há possibilidade de existência de qualquer plano de simetria.

Obviamente, a configuração neste caso é tetraédrica sendo a fórmula geral  $[M a b c d]$ ; M representa, no caso, um cátion bi ou trivalente.

Outro caso também importante e que mais uma vez evidencia a configuração tetraédrica é o da existência de complexos nos quais o número de coordenação é 4, sendo os ligantes, porém, bicoordenativos e de extremidades diferentes. As moléculas assim formadas são assimétricas e recebem a denominação de espiranas (pois lembram biscoitos).

Obs.: Encerramos as considerações gerais sobre complexos.

Nota: A realidade espacial dos complexos é atualmente explicada com os recursos dos orbitais, quando, então, não só as formas mas também as cores deixam concluir a existência dos diversos tipos de hibridação. Sem que pretendamos entrar no assunto "Orbitais" propriamente dito (pois ele se afasta do objetivo imediato), vejamos apenas alguns exemplos de modo a justificar esta observação.

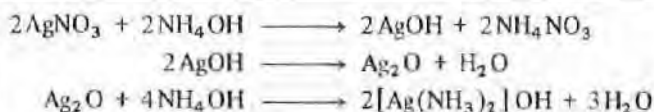
Exemplos	Tipo de hibridação	Configuração	Cor
$[Ag(NH_3)_2]^+$	sp	linear	incolor
$[Cu(CN)_4]^{--}$	$sp^3$	tetraédrica	incolor
$[Cu(NH_3)_4]^{++}$	$dsp^2$	quadrada	azul
$[Fe(CN)_6]^{--}$	$d^2 sp^3$	octaédrica	amarela

A seguir, procuraremos ressaltar a importância dos complexos na resolução de algumas questões, bem como no esclarecimento de certas operações que normalmente ocorrem durante os trabalhos de uma análise qualitativa.

### 5.9 — Comportamento dos Íons Complexos em Relação à Dissociação, Constante de Instabilidade ou de Dissociação de um Complexo

Se a uma solução de  $AgNO_3$  juntarmos aos poucos uma solução de  $NH_4OH$  observaremos a princípio o aparecimento de um precipitado branco de  $AgOH$

que logo se transforma no  $\text{Ag}_2\text{O}$  que é solúvel no excesso do reagente uma vez que se forma o íon complexo  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ , ou seja:



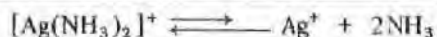
Se à solução formada juntarmos íons  $\text{Cl}^-$  ( $\text{NaCl}$  por exemplo) ou  $\text{BrO}_3^-$ , ( $\text{KBrO}_3$  por exemplo), não observaremos formação de qualquer precipitado, o que nos faz pensar que o cátion  $\text{Ag}^+$  foi quantitativamente transformado no íon complexo  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ .

Todavia isto não é verdade, pois se na solução em questão fizermos passar uma corrente de  $\text{H}_2\text{S}$ , teremos imediata formação de um precipitado preto de  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

Isto nos faz concluir que nesta solução deve existir quantidade suficiente de íons  $\text{Ag}^+$  para que seja ligeiramente ultrapassado o  $K_{ps}$  do  $\text{Ag}_2\text{S}$ , o mesmo não acontecendo com os produtos de solubilidade do  $\text{AgCl}$  e do  $\text{AgBrO}_3$  que obviamente não são atingidos.

Também concluiríamos a existência de íons prata em solução, se procedessemos a eletrólise da mesma, pois neste caso teríamos deposição de prata no cátodo.

Logo, tudo nos faz concluir que o cátion complexo esteja parcialmente dissociado segundo a equação:



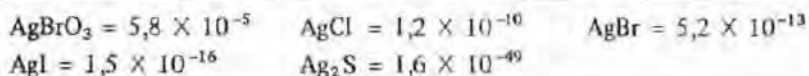
Aplicando a lei dos equilíbrios homogêneos temos:

$$K \approx \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}$$

O valor da constante de equilíbrio ou seja da constante de dissociação do complexo ou ainda da "constante de instabilidade" deste complexo é igual a  $6,8 \times 10^{-8}$ .

Se em lugar de  $\text{H}_2\text{S}$  introduzirmos na solução íons  $\text{I}^-$  ( $\text{KI}$  por exemplo) obteremos um precipitado amarelo de  $\text{AgI}$  e se o íon adicionado for o  $\text{Br}^-$  ( $\text{KBr}$  por exemplo) obteremos um precipitado amarelado de  $\text{AgBr}$ .

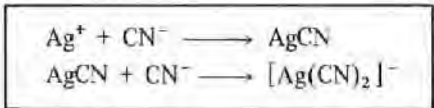
Se procurarmos os valores correspondentes aos produtos de solubilidade dos sais de prata, a que nos estamos referindo, encontraremos os seguintes:



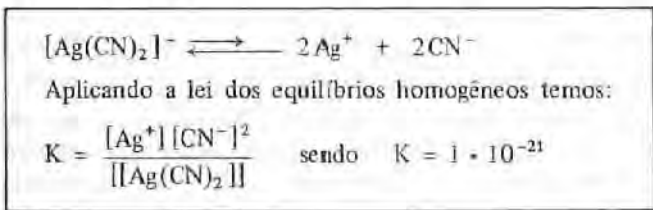
Como vemos, os três últimos sais são os que apresentam menores produtos de solubilidade, e em relação ao complexo  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  são os únicos (no caso) que podem atingir a condição de precipitação.

Isto significa que o pequeno valor da constante de instabilidade do cátion diamín-prata é apenas o suficiente para impedir a precipitação dos dois primeiros sais, mas não suficientemente pequeno, de modo a impedir a precipitação dos três últimos.

Para esclarecer melhor a relação entre a constante de instabilidade e o  $K_{ps}$  suponhamos que o complexo em estudo seja o ânion  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  que se forma pela dissolução do precipitado branco de  $\text{AgCN}$  ( $K_{ps} = 2,2 \times 10^{-12}$ ) quando a ele juntamos um excesso de íons  $\text{CN}^-$ , ou seja:



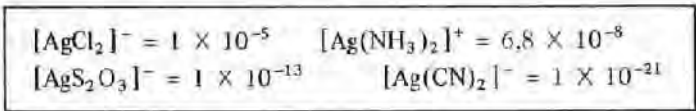
Como no caso anterior, este ânion complexo também está parcialmente dissociado segundo a equação



A constante de instabilidade deste complexo é bem menor do que a do complexo anterior, não permitindo, desta feita, sejam alcançados os valores correspondentes aos produtos de solubilidade dos quatro primeiros sais acima relacionados, permitindo, todavia, seja ultrapassado o  $K_{ps}$  do mais insolúvel de todos os sais de prata que é o  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

A esta altura já podemos compreender que um complexo é tanto mais estável (ou tanto mais forte) quanto menor o valor de sua constante de instabilidade.

Comparemos, no quadro a seguir, as constantes de instabilidade dos principais complexos, nos quais o átomo central é o cátion prata:



Em continuação, vejamos o que ocorreria se na solução em estudo o soluto fosse o complexo  $[\text{AgS}_2\text{O}_3]^-$  Na (obtido por dissolução de  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$  pelo  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (em excesso).

Neste caso, nenhum dos três íons ( $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Br}^-$ ) formaria precipitado com o cátion prata, o que somente seria possível com os íons  $\text{I}^-$  ou  $\text{S}^{2-}$ .

Representemos a equação de dissociação deste ânion complexo e vejamos qual o seu comportamento em relação aos dois últimos íons.



Pela adição de quantidade suficiente de íons  $\text{I}^-$  (por exemplo), será ligeiramente ultrapassado o Kps do AgI e conseqüentemente ocorrerá a precipitação deste sal.

Naturalmente, à medida que os íons  $\text{I}^-$  vão retirando os íons  $\text{Ag}^+$  do equilíbrio, este, obviamente, vai se deslocando para a direita, até o desaparecimento completo do complexo.

Nesta oportunidade, verifica-se ao mesmo tempo o desaparecimento quase completo do cátion  $\text{Ag}^+$ , não apenas por ser muito pequeno o Kps do AgI, mas também pelo fato de sempre empregarmos um conveniente excesso do reagente, como foi explicado no desenvolvimento do assunto sobre Kps.

Aliás, este mecanismo que é comum a todas as reações de precipitação deste tipo pode ser traduzido como um dos processos de "destruição de complexos".

Comparando-se os valores dos produtos de solubilidade dos sais de prata é fácil concluir que, em idênticas condições, obteremos uma precipitação mais quantitativa deste cátion se, em lugar de íons  $\text{I}^-$ , empregarmos íons  $\text{S}^{2-}$ .

### 5.10 — Cálculo da Concentração dos Íons Simples Provenientes da Dissociação de um Complexo sendo dadas sua Concentração Molar e sua Constante de Instabilidade

Calculemos a concentração do íon  $\text{Ag}^+$  numa solução 0,1 M de  $[\text{AgS}_2\text{O}_3]^-$  e, em seguida, numa solução 0,1 M de  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ , sabendo que os valores de suas constantes de instabilidade são respectivamente  $10^{-13}$  e  $10^{-21}$ .

Resolução:

a) Representemos a equação de dissociação do primeiro complexo com as indicações correspondentes às concentrações dos íons em equilíbrio





- b) Apliquemos a expressão do equilíbrio representando a constante de instabilidade, pelo símbolo  $K_i$ . Como o volume do sistema é igual a 1 litro, temos:

$$K_i = \frac{x^2}{0,1 - x} = 10^{-13}$$

desprezando  $x$  em denominador, por ser muito pequeno o seu valor em relação a 0,1, temos:

$$\frac{x^2}{0,1} = 10^{-13}; \quad x^2 = 10^{-14} \quad \text{donde} \quad x = 10^{-7}$$

O valor encontrado representa portanto a concentração em íons gramas por litro tanto para o cátion  $\text{Ag}^+$  como para o ânion  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .

- c) Da mesma maneira podemos calcular as concentrações dos íons provenientes da dissociação do segundo complexo, isto é:

$$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$$

$$K_i = \frac{x(2x)^2}{0,1 - x} = 10^{-21}$$

Repetindo as considerações anteriores, temos:

$$\frac{4x^3}{0,1} = 10^{-21}; \quad x^3 = 0,1 \cdot 10^{-21};$$

$$x = 10^{-7} \sqrt[3]{0,1} \quad \text{donde} \quad x \approx 4,6 \times 10^{-8}$$

Logo,  $4,6 \times 10^{-8}$  e  $9,2 \times 10^{-8}$ , representam as concentrações em íons gramas por litro dos íons  $\text{Ag}^+$  e íons  $\text{CN}^-$  respectivamente.

Pelos resultados obtidos podemos concluir que em soluções equimolares dos dois complexos existe maior concentração de íons simples na solução correspondente ao complexo de mais elevada constante de instabilidade (portanto, a menos estável).

Comparando os resultados obtidos, conclui-se que a concentração de íons  $\text{Ag}^+$  na solução 0,1 M do complexo  $[\text{AgS}_2\text{O}_3]^-$  é aproximadamente 2 vezes maior do que a concentração deste mesmo íon na solução 0,1 M do complexo  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ .

Se no cálculo proposto tivéssemos trabalhado com soluções dez vezes mais diluídas (ou 0,01 Molares), chegaríamos à conclusão que na primeira solução

também haveria aproximadamente 2 vezes mais íons  $\text{Ag}^+$  do que na segunda (verifique).

Não obstante seja pequena a diferença entre as concentrações dos íons  $\text{Ag}^+$  presentes nas soluções equimolares dos dois complexos, já podemos compreender porque com íons  $\text{S}^{2-}$  é possível precipitar  $\text{Ag}_2\text{S}$  nas duas soluções, mas com íons  $\text{I}^-$  somente podemos precipitar  $\text{AgI}$  na primeira solução ( $K_{ps_{\text{AgI}}} = 1,5 \times 10^{-16}$  e  $K_{ps_{\text{Ag}_2\text{S}}} = 1,6 \times 10^{-49}$ ).

O comportamento de um complexo em relação a uma reação de precipitação é determinado principalmente pela razão entre o valor de sua constante de instabilidade e o produto de solubilidade da substância a ser precipitada.

Quanto maior a constante de instabilidade de um complexo e quanto menor o Kps de uma substância (da qual deva fazer parte o íon central do complexo) maior será a possibilidade de precipitação; porém ocorrerá o contrário se a constante de instabilidade for pequena e o Kps relativamente elevado.

Um importante fenômeno que também devemos levar em conta em relação a um complexo consiste na diminuição de seu grau de dissociação quando, à solução do mesmo, juntamos um pequeno excesso de íons (ou de moléculas) de mesma natureza dos íons (ou das moléculas) que constituem os ligantes.

Neste caso, o equilíbrio do qual participa o íon complexo ficará mais deslocado para a esquerda, sendo este deslocamento (em certos casos) o suficiente para que não seja alcançado o produto de solubilidade de uma determinada substância.

Esta é a razão pela qual, normalmente, não ocorre a precipitação do  $\text{AgBr}$  quando a uma solução de  $[\text{AgS}_2\text{O}_3]^-$  juntamos íons  $\text{Br}^-$ .

Em relação a este caso consta-se experimentalmente que, embora o Kps do  $\text{AgBr}$  possa ser ligeiramente ultrapassado, não ocorre a precipitação.

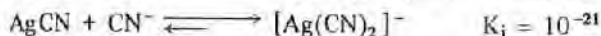
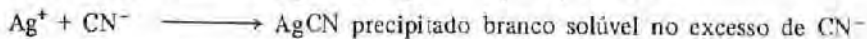
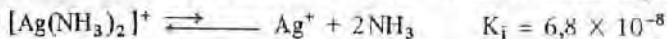
## 5.11 — Transformação de um Complexo em Outro, ou em Substância mais Simples

Após a explicação do mecanismo de precipitação de um sal, por deslocamento do equilíbrio correspondente à dissociação de um complexo (conforme o exemplo  $[\text{AgS}_2\text{O}_3]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  e  $\text{Ag}^+ + \text{I}^- \rightarrow \text{AgI}$ ) dissemos que o referido deslocamento consiste num dos processos de "destruição de complexos".

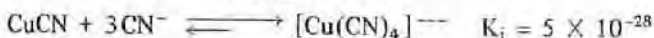
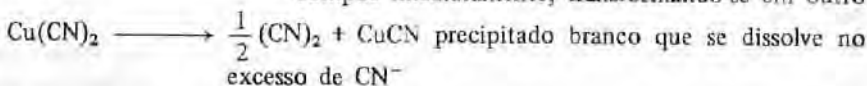
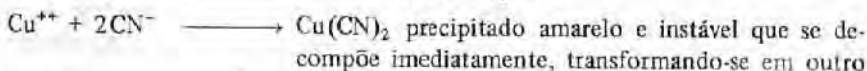
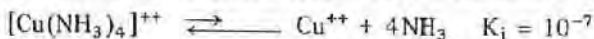
Como vimos na oportunidade, este fenômeno somente pode ocorrer quando for ultrapassado o Kps de um sal pouco solúvel, formado por um íon reagente como  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  etc., com o íon central de um complexo (obviamente, com a porção deste íon presente na parte dissociada). Todavia a destruição de um complexo pode também ocorrer por outros processos, como:

1º) *Transformação de um complexo em outro mais estável*

- a) transformação do cátion diamín-prata no ânion dicianoargentato

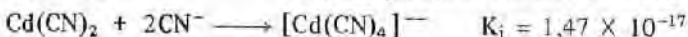
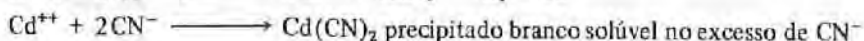
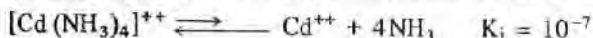


- b) transformação do cátion tetramín-cobre no ânion tetraciano cuprato I



Nota: esta reação deve ser realizada em capela, pois o  $(\text{CN})_2$  gás cianogênio é venenoso.

- c) transformação do cátion tetramín-cádmio no ânion tetracianocadmoato



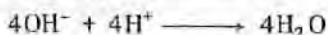
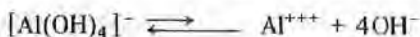
2º) *Transformação de um complexo por meio de sua reação com um ácido.*

Por esse processo o íon central do complexo fica completamente liberado. Como exemplos deste tipo de transformação vejamos os seguintes:

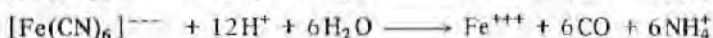
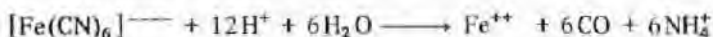
- a) transformação do cátion tetramín-cobre cuja cor é azul forte, no cátion  $\text{Cu}^{++}$  que é azul pálido. Nesta reação forma-se também o cátion  $\text{NH}_4^+$  que é mais estável que o  $\text{NH}_3$ .



- b) transformação do ânion tetra-hidroxoaluminato no cátion  $\text{Al}^{+++}$ . Nesta reação também se forma a água que é incomparavelmente mais estável que o íon  $\text{OH}^-$ .



c) transformação dos ânions ferro e ferricianetos com liberação também completa dos respectivos íons centrais. Nestas reações que devem ser realizadas sob aquecimento, emprega-se ácido sulfúrico concentrado. Formulamos, mais uma vez, apenas as reações iônicas.

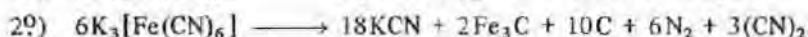
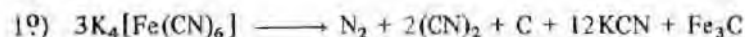


o CO desprendido queima com chama azul.

Além dos exemplos dados em todos estes processos de destruição de complexos outros ainda serão encontrados em várias passagens da separação sistemática dos cátions.

Contudo, convém lembrar que, ainda com relação aos dois últimos íons considerados, podemos provocar a destruição dos mesmos por aquecimento a seco dos sais correspondentes.

Deste aquecimento resulta desprendimento de nitrogênio e de cianogênio, ou seja:



O carbeto resultante é solúvel no ácido clorídrico concentrado.

## 5.12 — Considerações sobre a Importância dos Complexos na Análise Qualitativa

Como já ficou explicado, muitas reações que normalmente ocorrem numa pesquisa isolada deixam de ser positivas, quando somos obrigados a operar sob certas condições que comumente são exigidas num trabalho sistemático.

Todavia, além de tais condições por vezes obrigatórias como veremos no decorrer do trabalho, algumas substâncias orgânicas, estando presentes no material em estudo, podem constituir-se em dificuldades que precisam ser convenientemente eliminadas, sem o que, o trabalho estará comprometido.

As substâncias orgânicas capazes de causar tais dificuldades são as que possuem agrupamento do tipo  $-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{OH}$ , como a glicerina, o ácido tartárico, os açúcares etc., que formam complexos estáveis com vários cátions os quais não são mais precipitados ou revelados pelos íons que constituem seus reativos.

Essa é a razão pela qual uma vez, constatada a presença de tais substâncias no material em estudo, precisamos eliminá-las antes de procedermos à separação dos cátions.

Quanto à maneira como eliminá-las, trataremos na ocasião oportuna.

Muito embora a formação de complexos possa causar dificuldades no andamento de uma análise, pode, em outras oportunidades, ser a única maneira pela qual podemos executar certas operações de separação de cátions.

Para ressaltar a importância da formação de complexos na separação de certos cátions, vejamos algumas aplicações.

1ª) *Separção do íon  $Fe^{+++}$  dos íons  $Al^{+++}$  e  $Zn^{++}$*

Para separarmos o cátion  $Fe^{+++}$  de uma solução aquosa que também encerre os cátions  $Al^{+++}$  e  $Zn^{++}$ , basta juntar excesso de solução aquosa de NaOH e filtrar, pois o zinco e o alumínio ficarão em solução sob forma de complexos  $[Al(OH)_4]^-$  e  $[Zn(OH)_4]^{--}$ .

2ª) *Separção do íon  $Zn^{++}$  dos íons  $Al^{+++}$  e  $Fe^{+++}$*

Se pretendermos separar o íon  $Zn^{++}$  dos dois outros, devemos juntar um excesso de solução de  $NH_4OH$ , com o que haverá formação dos precipitados  $Fe(OH)_3$  e  $Al(OH)_3$ , restando em solução o complexo  $[Zn(NH_3)_6]^{++}$  que pode ser separado por simples filtração.

Se aos produtos isolados nas duas operações juntarmos um ácido (por exemplo HCl diluído) teremos novamente em solução os respectivos íons.

3ª) *Pesquisa dos íons  $Co^{++}$ , íons complexos envolvendo o titânio (como núcleo) com número de oxidação +4 e outros, na presença de íons  $Fe^{+++}$ .*

Não podemos iniciar o trabalho sem antes eliminarmos a possibilidade de interferência deste último cátion nos ensaios dos demais. Neste caso, em lugar de eliminar os íons  $Fe^{+++}$  sob forma de  $Fe(OH)_3$ , é vantajoso transformá-lo num complexo solúvel bastante estável juntando à solução um conveniente excesso de ácido tartárico ou de ácido cítrico.

Uma vez formado o complexo, a concentração de íons  $Fe^{+++}$  será tão reduzida que em nada interferirá na pesquisa dos cátions citados. Se em lugar dos ácidos indicados usarmos excesso de solução de  $(NH_4)_2F_2$  teremos formação do complexo solúvel  $[FeF_6]^{--}$  também suficientemente estável para impedir que os  $Fe^{+++}$  interfiram nos ensaios dos íons inicialmente citados.

4ª) *Separção e identificação dos cátions  $Cd^{++}$  e  $Cu^{++}$  quando ambos estão presentes numa solução.*

Uma das mais importantes separações baseadas na formação de complexos, consiste em se isolar os íons de cádmio quando estes se encontram na presença dos íons  $Cu^{++}$ .

Como veremos oportunamente, estes dois cátions poderão estar presentes num determinado filtrado (na fase final da separação sistemática dos cátions do 2º grupo), sob forma dos amin-complexos  $[Cd(NH_3)_4]^{++}$  e  $[Cu(NH_3)_4]^{++}$ .

Como as constantes de instabilidade destes complexos não são suficientemente pequenas de modo a impedirem a precipitação dos sulfetos de cádmio e de cobre, não é possível, nesta solução amoniacal, separar um cátion do outro por precipitação de apenas um dos sulfetos.

Neste caso, o que devemos fazer é juntar um excesso de solução de KCN até o completo desaparecimento da cor azul, correspondente ao complexo  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ , quando, então, os dois amin-complexos estarão inteiramente transformados nos cianeto-complexos  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{++}$  e  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{--}$ .

Para entendermos melhor o mecanismo desta separação, vejamos num quadro os valores das constantes de instabilidade destes complexos, embora eles já tenham sido considerados quando tratamos das reações correspondentes a estas transformações (no exemplo 2).

$$K_i \text{ do } [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{++} = 4,6 \times 10^{-14}$$

$$K_i \text{ do } [\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{++} = 10^{-7}$$

$$K_i \text{ do } [\text{Cu}(\text{CN})_4]^{--} = 5 \times 10^{-28}$$

$$K_i \text{ do } [\text{Cd}(\text{CN})_4]^{--} = 1,4 \times 10^{-17}$$

Muito embora a constante de instabilidade do  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{--}$  seja bem menor do que a do complexo  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{++}$ , haverá, na solução, concentração suficiente de íons cádmio para que seja atingido o  $K_{ps}$  do CdS, quando nesta solução se introduzir corrente de  $\text{H}_2\text{S}$ .

Todavia, fenômeno semelhante não ocorre com relação ao complexo  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{--}$  apesar do  $K_{ps}$  do CuS ser bem menor do que o  $K_{ps}$  do CdS ( $K_{ps}$  do CdS =  $3,6 \times 10^{-29}$ ;  $K_{ps}$  do CuS =  $8,5 \times 10^{-45}$ ).

Este fato tem sua explicação na acentuada diferença entre as constantes de instabilidade dos dois complexos de cobre, que neste caso é suficiente para impedir seja alcançado o  $K_{ps}$  do CuS (compare mais uma vez os valores das constantes de instabilidade dos quatro complexos, bem como os dos produtos de solubilidade dos dois sulfetos).

Se após a filtração para separar o CdS juntarmos ao filtrado, quantidade suficiente de  $\text{HNO}_3$  diluído, o complexo  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{--}$  será destruído e então o cobre ficará novamente livre na solução, como cátion bivalente.

Como veremos na ocasião oportuna, este último tratamento deve ser sempre realizado em capela, devido ao desprendimento de HCN.

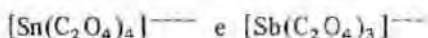
5ª) *Separação e identificação dos cátions  $\text{Sb}^{+++}$  e  $\text{Sn}^{++++}$  quando ambos fazem parte da mesma solução.*

Ainda com relação à separação sistemática dos cátions do 2º grupo, tem-se, num determinado ponto, a seguinte mistura:  $\text{As}_2\text{S}_5$ ,  $\text{SnS}_2$  e  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ . O primeiro

trabalho a ser executado consiste na separação do arsênio, pelo tratamento da mistura, por solução concentrada de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  a qual transforma o  $\text{As}_2\text{S}_5$  numa mistura de dois complexos solúveis  $[\text{AsS}_4]^{--}$  e  $[\text{AsO}_3\text{S}]^{--}$ .

Após a filtração para separar os complexos formados ou seja, para separar o arsênio, a mistura dos sulfetos restantes é tratada com HCl concentrado, resultando deste tratamento os sais  $\text{SbCl}_3$  e  $\text{SnCl}_4$ .

Em seguida, a solução destes dois cloretos é tratada com excesso de  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  (em solução concentrada e a quente) resultando, então, os dois complexos solúveis.

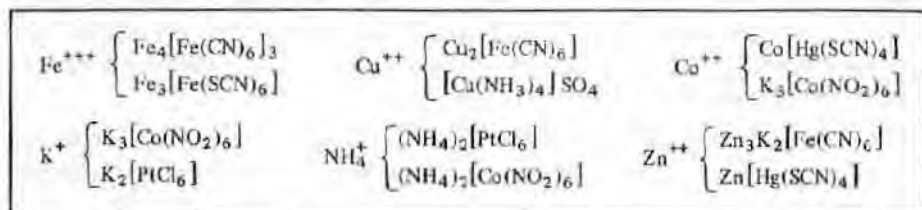


Finalmente (como será explicado no andamento do 2º grupo), pela introdução de corrente de  $\text{H}_2\text{S}$  na solução destes dois complexos, forma-se o  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , permanecendo o estanho em solução, uma vez que seu oxalato-complexo não fornece íons  $\text{Sn}^{++++}$  em quantidade suficiente para que seja atingido o  $K_{ps}$  do  $\text{SnS}_2$ .

Desta maneira, separa-se o antimônio do estanho.

Não bastassem estes importantes exemplos de separações baseadas na formação de complexos, podemos ainda ressaltar a importância destes compostos de ordem superior, lembrando que muitos são os íons cuja identificação se faz por meio de íons complexos. Em certos casos, o íon em estudo é caracterizado por passar a figurar como átomo central do complexo que então se forma na própria reação.

Vejamos num quadro sob que forma são identificados certos íons, deixando para o andamento geral as características dos complexos formados, bem como as reações de formação dos mesmos, pelo menos dos que julgarmos mais importantes.



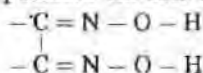
### 5.13 — Identificação de Alguns Íons sob Forma de Complexos Orgânicos

Entre os mais importantes compostos orgânicos que se prestam para a identificação de certos íons metálicos por formarem com estes complexos estáveis e característicos, temos o ácido amino-acético e a diacetildioxima (também denominada reativo de Tschugaeff por ter sido este o seu descobridor).





Devemos lembrar que não é apenas a dimetilglioxima que forma complexo com o níquel, mas também outros compostos que possuem em suas moléculas o agrupamento que caracteriza as dioximas ou seja:



Sendo grande a quantidade de compostos orgânicos que podem modificar parcialmente a sua estrutura na presença de certos íons, assumindo ao se combinarem com estas características definidas, são grandes as perspectivas para o analista em relação à descoberta de reagentes cada vez mais sensíveis para os diversos íons.

## 5.14 — Nomenclatura dos Complexos

Por julgarmos o suficiente (pelo menos, para o estudo da Química Analítica) este apanhado geral sobre os complexos, principalmente no que diz respeito à sua importância teórica e prática no campo da análise qualitativa, acrescentemos, para encerrar este assunto, algumas considerações sobre a nomenclatura dos mesmos.

Como conclusão deste capítulo, não pretendemos estudar a nomenclatura dos complexos com a preocupação de enunciar todas as convenções ora existentes para esta finalidade, pois isto, além de alongar muito a conclusão do assunto, julgamos perfeitamente prescindível, uma vez que esta matéria apenas foi por nós estudada em virtude de sua imprescindível participação na Análise Qualitativa e não como disciplina propriamente dita, como normalmente o é.

Por esta razão, apenas consideraremos as fórmulas de alguns complexos e seus respectivos nomes, resumindo, o quanto possível, qualquer explicação que se fizer necessária.

Para isto, seguiremos as indicações do Ante Projeto de Notação e Nomenclatura de "Química Inorgânica" publicado pelo M.E.C. de acordo com a portaria nº 387 de 8 de julho de 1958.

As regras que serão enunciadas, de acordo com o referido anteprojeto, têm por base o Relatório da Comissão Internacional de Nomenclatura de Química Inorgânica de 1957. Neste anteprojeto foram mantidos os princípios fundamentais indicados pela I.U.P.A.C. não obstante, em alguns casos, com ligeiras alterações para melhor adaptação ao nosso idioma.

1º) Quando os ligantes são de natureza iônica o nome do aniônio precede ao do catiônio, intercalando-se a preposição "de" entre os mesmos.

Exemplo:

a)  $[\text{CoCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4] \text{Cl}_2$  cloreto de cloro-aquo-tetramincobalto (III)

b)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  hexacianoferrato (II) de potássio

Nota: segundo a I.U.P.A.C. deve-se ler aniônio e cátion e não ânion e cation.  
O átomo central será sempre designado depois do nome de todos os ligantes.

2º) Os aniônios complexos terão a terminação característica *ato*, que será adicionada à raiz do átomo central.

Exemplo:

- a)  $K_4[Os(CN)_6]$  hexacianoosmato (II) de potássio
- b)  $K_2[Ni(C_2S_2O_2)_2]$  bis(ditio-oxalo) nicolato (II) de potássio

3º) Quando se tratar de ácidos substitui-se o sufixo *ato* por *ico*.

Exemplo:

- a)  $H_3[Fe(CN)_6]$  hexacianoferrato (III) de hidrogênio ou ácido hexacianoférrico (III)
- b)  $H_4[Fe(CN)_6]$  hexacianoferrato (II) de hidrogênio ou ácido hexacianoférrico (II)

4º) As moléculas neutras (não eletrólitos) e os cátionios complexos não terão terminações características e neste caso o átomo central conservará inalterado o seu próprio nome.

Exemplo:

- a)  $[Co(ONO)(NH_3)_5]^{2+}$  cátionio nitrito-pentamincobalto (III)
- b)  $[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$  hexacianocobaltato (III) de hexamin-crômio
- c)  $[PtCl_4(NH_3)_2]$  tetracoloro-diaminplatina (IV)

5º) O número de oxidação do átomo central será indicado, segundo a notação de Stock, logo após o nome do mesmo, empregando-se prefixos numerais para indicar a proporção dos constituintes.

Exemplo:

- a)  $[Ni(CN)_4]^{4-}$  aniônio tetracianonicolato (0)
- b)  $H[Co(CO)_4]$  tetracarbonilcobalto (-I) de hidrogênio
- c)  $[Fe(C_5H_5)_2]$  bis (ciclopentadienil) ferro (II)

Observe-se que as cargas dos íons (iônios, de acordo com o anteprojeto), foram representadas de acordo com a I.U.P.A.C., e não como fizemos até o presente por julgarmos mais prático.

Encontramos ainda no referido anteprojeto um grande número de exemplos e sempre precedidos das convenientes regras de nomenclatura.

Todavia, como o nosso objetivo neste caso é apenas elaborar um apanhado geral sobre nomenclatura e ao mesmo tempo indicar o anteprojeto em questão, como uma fonte onde podemos encontrar o desenvolvimento completo do

assunto, finalizaremos este resumo não mais com a citação das regras e tão-somente com as regras e os nomes de alguns exemplos dos muitos existentes, neste anteprojeto.

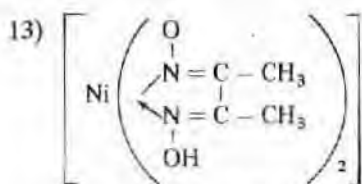
- 1º)  $\text{Na}[\text{BH}_4]$  tetraidretoborato de sódio ou tetraidroborato de sódio.  
 2º)  $[\text{Ru}(\text{HSO}_4)_2(\text{NH}_3)_4]$  bis(hidrogenossulfato)-tetramin-rutênio (II)  
 3º)  $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$  tetratiocianato-diaminocromato (III) de amônio  
 4º)  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  tris(oxalo) cobalto (III) de potássio  
 5º)  $\text{K}[\text{AgF}_4]$  tetrafluorargentato (III) de potássio  
 6º)  $\text{Na}[\text{AlCl}_4]$  tetracloroaluminato de sódio  
 7º)  $\text{K}[\text{Au}(\text{OH})_4]$  tetraidroxoaurato (III) de potássio  
 8º)  $[\text{CoCl}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$  cloreto de cloro-nitro-tetramincobalto (III)  
 9º)  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$  pentaciano-nitrosilferrato (III) de sódio  
 10º)  $\left[ \text{Ni} \left( \begin{array}{c} \text{O} - \text{N} = \text{C} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{N} = \text{C} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{OH} \end{array} \right)_2 \right]$  bis(metilgloximato) níquel (II)  
 11º)  $\left[ \text{Cu} \left( \begin{array}{c} \text{NH}_2 - \text{CH}_2 \\ | \\ \text{O} - \text{C} = \text{O} \end{array} \right)_2 \right]$  bis(amino-acetato) cobre (II)

Observe que a fórmula estrutural do composto correspondente ao exemplo (10) está ligeiramente diferente da que foi apresentada para este mesmo composto quando formulamos as reações de formação do mesmo. Todavia esta apresentação foi conservada em obediência ao citado anteprojeto.

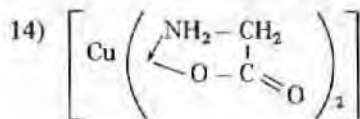
A esta altura damos por encerrado o assunto sobre complexos e alertamos o leitor que, não obstante existam inúmeras regras convenientemente criadas para a nomenclatura dos complexos, elas ainda carecem de maior penetração pelo menos em relação à maioria dos autores atuais, pois estes, como nós, talvez prefiram por julgarem ainda mais prático (pelo menos na maioria dos casos), sempre que possível, empregar a nomenclatura usual como vimos fazendo até entrarmos neste assunto, ou seja:

- 1)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  ferrocianeto de potássio
- 2)  $\text{H}_3[\text{AuCl}_4]$  ácido tetracloro-áurico
- 3)  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  ferrocianeto férrico
- 4)  $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  tetraciano-niqueloato de sódio
- 5)  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6][\text{Ni}(\text{CN})_4]$  tetraciano-niqueloato de hexamin-zinco
- 6)  $(\text{NH}_4)_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  hexanitro-cobaltiato de amônio

- 7)  $(\text{NH}_4)_4[\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]$  tetraoxalato estaneato de amônio  
 8)  $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  ferricianeto ferroso  
 9)  $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$  hexacloro-platinato de amônio  
 10)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  sulfato de tetramin-cobre  
 11)  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  hexanitro-cobaltiato de hexamin-crômio  
 12)  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{CN})_3]$  trinitro-triciano cobaltiato de potássio



níquel dimetilgloxima



cobreglicocola

(Outros exemplos ainda, serão encontrados nos capítulos restantes.)

Contudo, não devemos esquecer que de acordo com as regras já existentes os nomes, oficiais dos complexos (1), (2), (4), (5), (7), (11), (13) e (14), por exemplo são:

- 1) hexaciano ferrato (II) de potássio
- 2) tetracloroaurato (I) de hidrogênio
- 4) tetracianonicolato (II) de sódio
- 5) tetracianonicolato (II) de hexaminzinc
- 7) tetra(oxalo) estanato (IV) de amônio
- 11) hexanitro-cobaltato (III) de hexamin-crômio
- 13) bis(metilgloximato) níquel (II)
- 14) bis(amino-acetato) cobre (II)

## *Importância do Estado Coloidal na Análise Qualitativa*

### 6.1 — Considerações Gerais

Como o desenvolvimento da parte geral do estudo sobre colóides constitui matéria da cadeira de físico-química, procuraremos aqui apenas abordar o assunto de modo sucinto e tão-somente sob o ponto de vista analítico.

É muito comum durante as operações realizadas para a separação dos cátions de um determinado grupo (principalmente os do 3º grupo), encontrarmos dificuldades para separar certos sulfetos, uma vez que os aglomerados formados pelas partículas dos mesmos passam normalmente pelos filtros (mesmo que estes fossem de porcelana porosa. O papel de filtro comumente usado apenas retém partículas com diâmetros médios superiores a  $20\mu$  aproximadamente).

Em tais casos, estes aglomerados não são mais do que micelas, pois seus diâmetros médios devem oscilar entre 0,1 e  $0,001\mu$ .

Para evitar que tal inconveniente aconteça, isto é, para evitar que as partículas da fase dispersa ganhem as dimensões coloidais, há que se tomar certas precauções.

Não devemos pensar que apenas as substâncias realmente caracterizadas como colóides são capazes de atingir esta condição, em oposição às substâncias denominadas cristalóides, pois dependendo das condições, também é possível a formação de sistemas coloidais com certos cristalóides típicos como ocorre com alguns cloretos.

Por essa razão, é mais correto falar-se em estado coloidal ou estado cristalizado de uma substância, em lugar de "matéria coloidal" e "matéria cristalina".

Sabe-se do estudo geral dos colóides que as partículas que caracterizam este estado, ou sejam, as micelas, são eletricamente carregadas.

Algumas substâncias como certos sulfetos metálicos no estado coloidal, possuem carga negativa e outros, como dispersões coloidais de hidróxidos metálicos, possuem carga positiva.

As cargas das partículas coloidais provêm, na maioria dos casos, da adsorção por estas partículas, de certos íons que se encontram em solução, principalmente de íons cuja natureza coincida com a de algum íon já existente nas partículas em questão.

Por exemplo, na formação do  $As_2S_3$  por introdução de  $H_2S$  numa solução de um sal do ácido arsenioso, formam-se partículas constituídas de grande número de moléculas de  $As_2S_3$ , as quais adsorvem um certo número de íons  $SH^+$ .

Desta maneira, as partículas formadas ficam negativamente carregadas, e por isso atraem um certo número de íons  $H^+$ , mas não em quantidade suficiente para neutralizar a carga negativa já adquirida.

Outro exemplo interessante consiste na adsorção de íons  $I^-$  pelo  $AgI$ , quando a precipitação deste sal ocorre na presença de um grande excesso de  $KI$ . As partículas assim formadas são eletricamente negativas e por isso atraem certo número de íons  $K^+$ , porém não em quantidade suficiente para neutralizar a carga anteriormente adquirida.

Ainda neste caso, quando a precipitação ocorre na presença de um grande excesso de  $AgNO_3$ , os aglomerados formados pelo  $AgI$  atraem certa quantidade de íons  $Ag^+$ , adquirindo então carga positiva.

Em seguida, as partículas assim formadas atraem uma certa quantidade de íons  $NO_3^-$ , também em quantidade não suficiente para neutralizar a carga anteriormente adquirida.

Em todos os casos citados, estes íons atraídos pelas partículas já eletrizadas formam, em torno das mesmas, uma camada de difusão de modo a manter o equilíbrio elétrico.

A presença de carga nas partículas coloidais é praticamente a condição que garante a tais sistemas a sua estabilidade, e as substâncias que fornecem os íons necessários para que tal fenômeno ocorra são denominadas "peptizantes".

Contudo, não é somente necessário sejam mantidas as cargas das partículas, mas que o excesso de peptizante esteja presente de modo a impedir que as partículas dispersas se reagrupem em agregados maiores.

Além da presença de cargas elétricas nas partículas destes sistemas, outra condição que também contribui para a estabilidade dos mesmos é a solvatação (caso mais comum, hidratação) das referidas partículas.

As moléculas do solvente envolvendo as partículas coloidais impedem que as mesmas se aproximem uma das outras, resultando impossível a formação de aglomerados maiores, ficando, assim mantido, o estado coloidal.

## 6.2 — Colóides Liófilos e Liófilos

Quanto à solvatação, os colóides podem ser de dois tipos: "liófilos" e "liófilos" e, no caso mais freqüente, em que o solvente é a água, dizemos "hidrófilos" e "hidrófilos".

São liófilos quando apresentam grande afinidade pelo solvente e liófilos em caso contrário.

Neste último caso a solvatação também pode ocorrer, não obstante com menor intensidade. Em tal caso, o fenômeno é consequência da tendência manifestada pelos íons adsorvidos pela partícula, em atrair moléculas do solvente. Tais moléculas, formando camadas em redor das partículas, impedem que as mesmas se agrupem, ficando assim assegurada a estabilidade do colóide liófilo.

São exemplos de colóides hidrófilos os sistemas formados por proteínas, cola, amido, etc. e são exemplos de colóides hidrófilos os sistemas formados por sulfetos, e por alguns outros sais. Os sistemas formados por hidróxidos de certos metais podem pertencer às duas classes.

## 6.3 — Coagulação das Partículas de um Sistema Coloidal

Quando a um sistema formado por um colóide hidrófilo adicionamos pequena quantidade de um eletrólito, o grau de dispersão das partículas do disperso diminui consideravelmente.

Esta diminuição ocorre como consequência do agrupamento das referidas partículas em aglomerados muito maiores, que não caracterizam mais o estado coloidal. Como consequência deste fenômeno, que denominamos "coagulação" tem-se o aparecimento da fase sólida que poderá, dependendo de sua densidade, depositar-se na parte inferior do sistema.

Uma das maneiras de se explicar a coagulação, consiste em se admitir que as partículas coloidais adsorvem do eletrólito os íons de carga contrária à sua.

Como resultado desta adsorção, a carga das partículas diminui e, como consequência, a repulsão entre as mesmas vai aos poucos desaparecendo, permitindo que elas se agrupem, uma vez que também as camadas de solvente vão ao mesmo tempo abandonando as partículas, inicialmente distintas.

No caso dos colóides liófilos, nos quais a mais importante condição de estabilidade consiste na existência das camadas de solvente envolvendo as partículas, torna-se necessário o emprego de quantidade bem mais elevada de eletrólito do que a usada para a mesma finalidade, quando o colóide em questão é liófilo.

Outro fato que também favorece a coagulação dos colóides é a elevação da temperatura.

Os precipitados assim formados são denominados "geis" e quando estes provêm de colóide líqüido se apresentam com aspecto gelatinoso.

Além da gelatina, e outros, também o ácido silícico adquire este aspecto. É muito comum, durante os trabalhos de análise qualitativa, a necessidade de se ter que provocar a coagulação de partículas que, por qualquer falha, atingiram o estado coloidal.

Em geral, para se remover esta dificuldade, adiciona-se um sal de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) e aquece-se o sistema à ebulição; com isto, a fase dispersa ficará em condições de ser separada por filtração.

Para que a coagulação não seja impedida é necessário que certas substâncias orgânicas estejam completamente ausentes do sistema (veja processo de eliminação no último capítulo) pois, em caso contrário, podem proteger o estado coloidal (colóide-protetor).

Outro cuidado que se tem que tomar durante os trabalhos de separação, consiste em se lavar os precipitados, nunca com água pura, e sim com água contendo um pouco de um eletrólito conveniente. Com este procedimento será evitado o fenômeno da peptização, uma vez que as cargas retiradas pelo solvente durante a lavagem, são substituídas por íons do eletrólito.

Ainda como cuidado para evitar que tais sistemas se formem, neste caso, por peptização de precipitados já formados, devemos, como regra geral, não empregar um excesso exagerado de reagentes precipitantes, pois o emprego demasiado de tais reagentes pode influir na carga das partículas já precipitadas resultando, como consequência, sua passagem para o estado coloidal.

Contudo, o fenômeno de coagulação é extremamente complexo, e esta teoria da adsorção não é suficiente para explicar os vários casos que se constata experimentalmente. Somente um estudo detalhado dos colóides, com recursos de outras teorias, permite explicar os diversos casos.



---

## *Separação e Identificação dos Cátions*

### **7.1 — Considerações Gerais**

Concluído o estudo, embora resumido sobre os quatro últimos e importantes capítulos, já temos base suficiente para iniciarmos o estudo correspondente aos cátions.

De posse dos conhecimentos adquiridos poderemos entender não apenas as reações mais complexas como também o mecanismo das diversas separações de cátions.

### **7.2 — Classificação Analítica dos Cátions**

Para fins qualitativos os cátions estão divididos em grupos que se distinguem por apresentarem um reativo particular. Assim sendo, por adição de um pequeno excesso de HCl ( $\pm 6N$ ) a uma solução que contém todos os cátions comuns, obtém-se um precipitado branco, constituído pelos cloretos de prata, chumbo e mercurioso, nada acontecendo com os demais cátions. Por esta razão os cátions  $Ag^+$ ,  $Pb^{++}$ , e  $Hg_2^{++}$  estão reunidos sob a denominação de 1º grupo. Da mesma maneira, por meio de outros reativos apropriados os demais cátions como  $As^{+++}$ ,  $Fe^{++}$ ,  $Ca^{++}$  etc., serão separados em outros grupos.

De um modo geral, a classificação dos cátions nos diversos grupos se baseia na diferença de solubilidade de seus cloretos, sulfetos, hidróxidos e carbonatos.

Vejamos a seguir uma classificação geral dos cátions, na qual também figura o 5º grupo que, diferencando dos demais, não apresenta reativo comum.

Não estarão incluídos na classificação seguinte os chamados cátions raros como Au, Mo, Pt, etc., porém um estudo dos mesmos poderá ser feito à parte, já que sua inclusão entre os cátions comumente pesquisados, transcende os programas normalmente exigidos.

### 7.3 — Classificação Geral dos Cátions

GRUPO	REATIVO DE GRUPO	
1º	HCl	$\text{Ag}^+$ , $\text{Hg}_2^{++}$ , $\text{Pb}^{++}$
2º	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{As}^{+++}$ (+++++), $\text{Sb}^{+++}$ (+++++), $\text{Sn}^{++}$ (++++), $\text{Hg}^{++}$ , $\text{Pb}^{++}$ , $\text{Bi}^{+++}$ $\text{Cd}^{++}$ , $\text{Cu}^{++}$
3º	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	$\text{Ni}^{++}$ , $\text{Co}^{++}$ , $\text{Fe}^{++}$ (+++), $\text{Mn}^{++}$ , $\text{Al}^{+++}$ , $\text{Zn}^{++}$
4º	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	$\text{Ba}^{++}$ , $\text{Sr}^{++}$ , $\text{Ca}^{++}$
5º	sem reativo de grupo	$\text{Mg}^{++}$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Li}^+$ , $\text{NH}_4^+$

Tabela 6

Para que possamos iniciar o processo de separação dos cátions, é necessário conhecermos suas principais reações ou pelo menos algumas propriedades de seus principais compostos.

### 7.4 — Pesquisa dos Cátions do 5º Grupo

Como os cátions deste grupo não possuem nenhum reativo comum, suas reações são executadas separadamente num extrato aquoso da substância em estudo ou mesmo no "extrato com soda".

No caso de se usar o extrato com soda, obviamente não podemos pesquisar os cátions amônio e sódio (pois geralmente usamos para a obtenção do extrato o carbonato de sódio; quanto ao cátion amônio este estará sempre entre os reagentes).

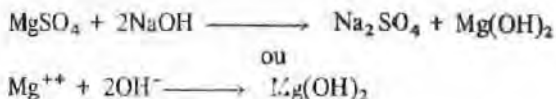
Pela mesma razão também não podemos pesquisar, no referido extrato, os ânion cloreto e carbonato, pois os reagentes usados já encerram estes dois íons.

*Nota:* Desde que o extrato com soda seja preparado com carbonato de amônio, podemos nele pesquisar o cátion sódio, porém com grande freqüência este cátion aparece com impureza.

### Reação do Cátion $Mg^{++}$ (magnésio)

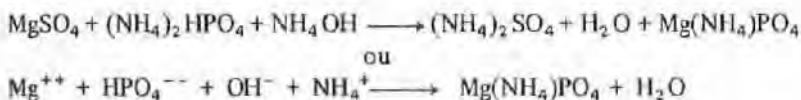
(empreguemos por exemplo, uma solução de sulfato de magnésio)

- 1º) Soluções de hidróxido de sódio, de potássio ou de bário formam com o cátion magnésio um precipitado branco de  $Mg(OH)_2$  insolúvel no excesso de reagente:



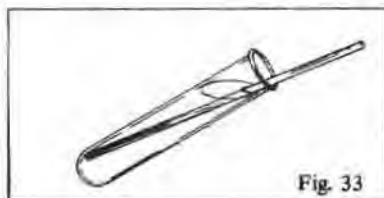
Com  $NH_4OH$  resulta um precipitado incompleto por ser esta base fracamente dissociada.

- 2º) Com solução de fosfato de amônio ou de sódio, contendo hidróxido de amônio, resulta um precipitado branco cristalino de fosfato de magnésio e amônio.



Esta reação deve ser executada na presença de cloreto de amônio para que não se forme  $Mg(OH)_2$ . O fosfato precipitado cristaliza com seis moléculas de água,  $Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6H_2O$ . Os cristais formados são prismáticos e se cruzam dando aspecto de estrelas (observar ao microscópio).

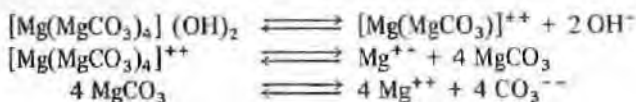
A formação dos cristais é favorecida pela fricção com bagueta de vidro contra a parede interna do tubo de ensaio em contato com a solução (fig. 33).



- 3º) Com solução de carbonato de sódio forma-se um precipitado branco de carbonato básico de magnésio.



Em virtude da dissociação do composto formado



é fácil compreender porque tal precipitação não ocorre na presença de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Como na presença de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  forma-se o  $\text{NH}_4\text{OH}$  que é fracamente dissociado, os equilíbrios em questão são continuamente deslocados para a direita.

Pela mesma razão não se formam nem o carbonato e nem o hidróxido (o mecanismo da dissolução será mais detalhadamente explicado, oportunamente).

### Reação do Cátion Potássio $\text{K}^+$

19) Formam em meio acético ou praticamente neutro com o cobaltinitrito, um precipitado amarelo de fórmula  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  ou  $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  dependendo das concentrações do sal do potássio e do reativo. O reativo em questão é também denominado "reativo de Köhning".



Se a reação for realizada na presença de pequena quantidade de cátion  $\text{Ag}^+$  o precipitado formado será mais insolúvel ( $\text{K}_2\text{Ag}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ).

Todavia, tal complementação só pode ser usada na ausência de íons cloreto ou de outro íon que também precipite com o cátion prata.

A reação com o reativo de Köhning não pode ser executada em meio alcalino pois neste caso teríamos decomposição do reativo, com a formação de um precipitado marrom de  $\text{Co}(\text{OH})_3$ .

*Nota:* Antes de se executar esta reação, precisamos eliminar o cátion amônio se este estiver presente, pois, em caso contrário, forma-se ao mesmo tempo um precipitado semelhante. A eliminação do referido cátion pode ser feita por fervura da solução até a secagem.

Porém se este cátion estiver presente em pequena quantidade, a eliminação pode ser feita por ebulição da solução com  $\text{NaNO}_2$  em meio acético (veja a reação na eliminação de nitrito).

Também podemos eliminar o cátion amônio por fervura da solução com  $\text{NaOH}$  (reação já estudada).

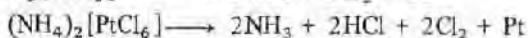
Finalmente, o  $\text{NaOH}$  restante é feito reagir com excesso conveniente de  $\text{HAc}$ .

Também certos agentes redutores (principalmente o iodeto) podem interferir e por esta razão devem ser eliminados previamente.

20) Com o ácido cloroplático forma um precipitado amarelo que é solúvel nos alcalis. Se a concentração dos íons potássio for pequena, acelera-se a precipitação por fricção.



*Nota:* com o cátion amônio obtém-se um precipitado semelhante, porém, por calcinação do precipitado, podemos distinguir qual seja o cátion.



39) Com o ácido perclórico forma um precipitado branco, cristalino, pouco solúvel em água, e praticamente insolúvel no álcool absoluto (principalmente a frio).



ou

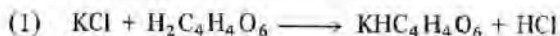


*Nota:* a solução alcoólica de ácido perclórico não deve ser aquecida, pois esta se torna explosiva desde que seus vapores entrem em contato com a chama.

49) Com solução de ácido tartárico  $H_2C_4H_4O_6$  (ou com solução saturada de hidrogeno tartarato de sódio) forma-se um precipitado branco de  $KHC_4H_4O_6$ .

Sua formação é favorecida por fricção com bagueta de vidro.

O precipitado é pouco solúvel em água; insolúvel no álcool a 50%; solúvel nos ácidos minerais e nos álcalis.



a reação de dissolução por um álcali é a seguinte:



Como na reação (1) sempre se forma um ácido e o precipitado formado se dissolve nos ácidos minerais, é conveniente sempre juntar-se um pouco de NaAc. (neste caso o ácido forte formado na reação (1) é substituído pelo fraco ácido acético que não dissolve o precipitado).

Os sais de amônio produzem, em idênticas condições, um precipitado semelhante, porém ao se dissolver com NaOH produz desprendimento de  $NH_3$ , (formule a reação).

Por calcinação do  $KHC_4H_4O_6$  obtém-se  $[K_2CO_3 + C]$  e por calcinação do  $(NH_4)HC_4H_4O_6$  obtém-se como resíduo apenas o C.

O aluno deverá formular estruturalmente as duas reações de calcinação e procurar provar em qual dos dois resíduos figura o sal de potássio (sem usar o ensaio de chama).

59) Com  $H_2[SiF_6]$ , forma um precipitado branco gelatinoso, insolúvel na água no álcool e nos ácidos diluídos.



O precipitado se decompõe por aquecimento segundo a reação:



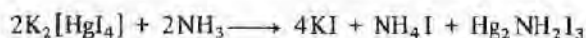
### Reação do Cátion Amônio $\text{NH}_4^+$

Este cátion é classificado entre os alcalinos dada a semelhança de solubilidade de seus sais com a dos alcalinos. Todavia, sua base como sabemos, é muito fraca e seus sais se volatilizam ou se decompõem pelo calor, o que não ocorre com os dos alcalinos.

Como as reações do cátion amônio já foram todas praticamente estudadas por ocasião das pesquisas correspondentes às provas diretas, bem como durante o estudo do cátion potássio, quando necessárias comparações foram feitas, acrescentemos apenas a sua pesquisa com o reativo de Nessler.

Com este reativo o cátion amônio  $\text{NH}_4^+$  (ou melhor, o  $\text{NH}_3$  correspondente a este cátion) forma um precipitado amarelo esverdeado ou apenas uma coloração avermelhada dependendo da concentração do cátion amônio ou do " $\text{NH}_3$  presente".

A reação segundo Nichols e Willits é a seguinte:

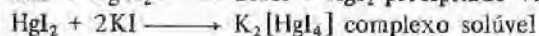
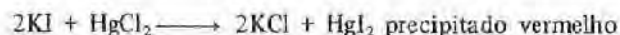


O reativo de Nessler é uma solução convenientemente alcalina de tetraiodo mercurato de potássio,  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ .

Este reativo é preparado "em linhas gerais" da seguinte maneira:

- 1) a uma solução aquosa de KI de concentração 1g de KI para 1 cm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>O junta-se um pequeno excesso de solução aquosa de HgCl<sub>2</sub> a 6% em volume até formar-se um leve precipitado.
- 2) junta-se um ligeiro excesso de solução de KOH ou de NaOH; deixa-se em repouso e filtra-se por decantação. O filtrado obtido é o reativo.

As reações correspondentes à formação do complexo são as seguintes:



*Nota:* não só os cátions  $\text{K}^+$  e  $\text{NH}_4^+$  mas também os cátions  $\text{Rb}^+$  e  $\text{Cs}^+$  formam com o ânion  $[\text{PtCl}_6]^{--}$  precipitados semelhantes. O mesmo fenômeno se repete em relação ao reativo de Könnig; todavia estes dois cátions alcalinos são raríssimos

### Reação do Cátion Sódio Na<sup>+</sup>

- 1) Forma, com solução de ortoantimoniato de potássio  $\text{KH}_2\text{SbO}_4$  em solução não muito diluída, um precipitado branco cristalino. O meio deve ser neutro ou fracamente alcalino pois em meio ácido precipita o  $\text{H}_3\text{SbO}_4$  que é branco e amorfo (a fricção favorece a precipitação).

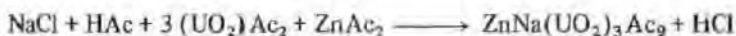


Em meio ácido teríamos:



*Nota:* todos os cátions que não sejam alcalinos devem estar ausentes. Convém lembrar que o reativo empregado foi suposto como um sal do ácido piroantimônico, isto é,  $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ . Todavia, isto se explica uma vez que o  $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  corresponde a  $2\text{KH}_2\text{SbO}_4$ .

- 2º) Forma em meio acético com o acetato de uranila e acetato de zinco (ou de magnésio), um precipitado cristalino, amarelo citrino. Esta reação serve para microanálise de sódio.



Dá-se o nome de uranila ao cátion bivalente,  $\text{UO}_2^{++}$  que sempre está presente nos compostos comuns de urânio.

O precipitado se cristaliza com  $9\text{H}_2\text{O}$ .

Observe-se que por simplicidade o símbolo  $\text{Ac}^-$  está representando o radical acetato  $\text{H}_3\text{C}-\text{COO}^-$ .

Este reativo é mais sensível do que o anterior, porém em quantidades elevadas de certos cátions como  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ , alialino-terrosos, cátions do 3º grupo e alguns do 2º, bem como do ânion fosfato podem interferir.

Pela razão citada, esta reação somente é indicada para revelar impurezas de sódio junto a outros sais, porém, em soluções obviamente muito diluídas, já que ela é muito sensível para o sódio.

### Reação do Cátion Lítio Li<sup>+</sup>

- 1º) Forma com solução de fluoreto de amônio em meio amoniacal um precipitado branco gelatinoso.



ou



Esta reação permite separar o lítio dos cátions sódio e potássio.

Outro processo que também é usado para esta finalidade se baseia na solubilidade de seu cloreto em álcool, o que não ocorre com os cloretos dos dois outros cátions.

- 2º) Formam com solução de fosfato de sódio na presença de hidróxido de sódio, um precipitado branco que é mais solúvel em solução de cloreto de amônio do que em água.



- 3º) Forma com solução de carbonato de amônio em meio amoniacal um precipitado branco.



O precipitado não se forma na presença de cloreto de amônio em excesso.

Os precipitados de lítio são todos solúveis nos ácidos. Ao contrário dos cátions  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{K}^+$ , o cátion lítio não precipita com os reativos, ácido perclórico, cobaltinitrito e ácido tartárico.

## 7.5 — Cátions do 4º Grupo, Considerações Gerais

Como os cátions deste grupo em diante podem ser separados em grupos, e durante a separação dos mesmos em cada grupo não é necessário executar-se mais do que uma ou duas reações de identificação para cada cátion (sendo às vezes até desnecessária a identificação), tomemos o assunto tão simplificado quanto possível.

Em lugar de tratarmos separadamente de todas ou de quase todas as reações correspondentes aos diversos cátions de cada grupo, como é comum encontrarmos nos livros da especialidade, façamos apenas por julgarmos o suficiente um estudo comparativo entre seus principais compostos.

Todavia, em alguns casos, dependendo da importância, o estudo poderá ser bem mais ampliado.

Contudo, a execução ou não das diversas reações, obviamente fica a critério do professor.

## 7.6 — Estudo Comparativo do Comportamento dos Principais Sais dos Cátions do 4º Grupo

- 1) o cátion  $\text{Ca}^{++}$  forma com íons  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{--}$  na presença de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  e de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , um precipitado branco solúvel nos ácidos fortes e insolúvel no  $\text{HAc}$ .

Formulemos apenas a reação iônica:





o precipitado também poderá ser  $\text{CaK}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  se empregarmos apenas, o ferrocianeto.

Esta reação permite separar o íon  $\text{Ca}^{++}$  do íon  $\text{Sr}^{++}$  uma vez que o  $\text{SrCO}_3$  que se pode formar na presença de impurezas de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  na amônia utilizada como reagente, é solúvel no HAc o que não ocorre com o precipitado  $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

- 2) o cátion  $\text{Ca}^{++}$  forma com os íons  $\text{SO}_4^{--}$  um precipitado branco de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  que é mais solúvel nos ácidos do que os sulfatos de bário e de estrôncio. Este precipitado se dissolve a quente no  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  formando um complexo.



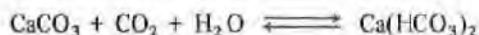
- 3) o cátion bário em concentração elevada pode precipitar com íons  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{---}$ . Neste caso, não devemos utilizar esta reação para o cátion  $\text{Ca}^{++}$ .
- 4) os cátions  $\text{Ca}^{++}$  e  $\text{Sr}^{++}$  em soluções diluídas não formam precipitados com os íons  $\text{CrO}_4^{--}$  e nem em soluções concentradas que contenham HAc, ao contrário do que ocorre com o cátion  $\text{Ba}^{++}$ , sendo esta a mais importante reação para este cátion.



- 5) o oxalato de estrôncio é pouco solúvel em água e no ácido acético, porém se dissolve em ácidos minerais.
- 6) o oxalato de bário é solúvel em HAc a quente, bem como nos ácidos clorídrico e nítrico a frio, enquanto o oxalato de cálcio é insolúvel no HAc, dissolvendo-se nos ácidos fortes. Esta é a mais importante reação do cátion  $\text{Ca}^{++}$ .



- 7) dos três carbonatos o mais solúvel é o de cálcio. Em água quente que contenha excesso de  $\text{CO}_2$  ele se transforma em  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  que é solúvel.

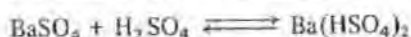


Este fenômeno também ocorre com os carbonatos de bário e de estrôncio.

- 8) o cátion  $\text{Ba}^{++}$  precipita tanto em solução saturada de  $\text{CaSO}_4$  como em solução saturada de  $\text{SrSO}_4$ .
- 9) o cátion  $\text{Sr}^{++}$  precipita em solução saturada de  $\text{CaSO}_4$ .

10) os sulfatos de estrôncio e de bário se transformam: o primeiro quase totalmente e o segundo parcialmente nos respectivos carbonatos, quando fervidos com excesso de solução  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Os produtos naturais somente sofrem esta transformação por conveniente fusão (como veremos nos resíduos insolúveis).

11) O  $\text{BaSO}_4$  que é o mais insolúvel dos três sulfatos, é apenas parcialmente solúvel em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado à ebulição.



## 7.7 — Separação Sistemática dos Cátions do 4º Grupo

A separação dos cátions dos metais alcalino-terrosos, entre si, é bastante difícil uma vez que existe muita semelhança entre suas combinações.

O único processo exato que serviria no caso seria baseado na solubilidade de seus cloretos e de seus nitratos, no álcool.

Porém, trata-se de um método muito demorado e por esta razão nos preocuparemos em pesquisá-los quando estão juntos.

Vejamos um andamento (e depois um esquema) da marcha de uma análise de uma mistura contendo os cátions dos metais do 4º e do 5º grupos analíticos.

Suponhamos ter uma solução dos cloretos dos referidos cátions, isto é:



### *Procedimento:*

1) a esta solução juntam-se gotas de solução de  $\text{HCl}$ , ferve-se e depois junta-se amônia até que o cheiro de  $\text{NH}_3$  seja bem pronunciado.

Em seguida junta-se carbonato de amônio ou de sódio até não se notar mais qualquer precipitação. Junta-se um pouco de solução de cloreto de amônio (para evitar que também o magnésio seja precipitado, ou mesmo eventualmente o Ítíio) e aquece-se no máximo a  $60^\circ\text{C}$  durante mais ou menos 15 minutos.

Com esta operação, precipitam-se os carbonatos de cálcio, bário e estrôncio ficando em solução os cátions alcalinos (cujos carbonatos são solúveis) e mais o cátion magnésio, pelas razões já explicadas.

Por filtração teremos separados os precipitados:  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ , e  $\text{CaCO}_3$ , da solução que contém os cátions  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Mg}^{++}$ .

Todavia, estes cátions são convenientemente pesquisados no extrato com soda como já foi explicado (com exceção do sódio pelas razões já apresentadas).

2) o precipitado dos carbonatos é lavado sobre o filtro com pouca água contendo um pouco de carbonato de amônio, até que os íons  $\text{Cl}^-$  não sejam mais provados nas águas de lavagem. (Aqui a prova do ânion cloreto é feita com nitrato de prata em solução nítrica, porque em caso contrário haverá precipitação de carbonato de prata.)

3) uma vez lavado, dissolve-se o precipitado dos carbonatos, ainda sobre o filtro, com um pouco de ácido acético diluído e quente e teremos novamente uma solução contendo os íons  $\text{Ba}^{++}$ ,  $\text{Ca}^{++}$  e  $\text{Sr}^{++}$ .

4) primeiramente separa-se o bário, por aquecimento da solução acética depois de juntarmos: acetato de sódio e dicromato de potássio em excesso. Forma-se um precipitado amarelo claro de  $\text{BaCrO}_4$ , embora a concentração dos íons  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$  seja bem maior do que a dos íons  $\text{CrO}_4^{--}$ . Isto se explica por ser o  $K_{ps}$  do  $\text{BaCrO}_4$  muito menor do que o do  $\text{BaCr}_2\text{O}_7$ , logo...

A razão pela qual juntamos acetato de sódio, é formar uma solução tampão para garantir tão-somente a precipitação quantitativa do íon  $\text{Ba}^{++}$ . Os cátions  $\text{Ca}^{++}$  e  $\text{Sr}^{++}$  continuam em solução.

5) para identificação do bário basta aquecer o precipitado à ebulição num tubo de ensaio, com ácido sulfúrico diluído e depois despejar-se o excesso de líquido, e então veremos um precipitado alvo de sulfato de bário. Podemos ainda dissolver o  $\text{BaCrO}_4$  formado, com  $\text{HCl}$ , e introduzir na solução, corrente de  $\text{H}_2\text{S}$ ; a solução de cor orange passará a verde. A identificação também poderá ser feita pela prova de chama.

6) à solução orange que contém os cátions  $\text{Sr}^{++}$  e  $\text{Ca}^{++}$  junta-se novamente amônia e carbonato de amônio, aquece-se mais ou menos a  $60^\circ\text{C}$  durante 15 minutos e filtra-se. Com isto, novamente teremos a precipitação dos carbonatos de cálcio e de estrôncio. Despreza-se o filtrado.

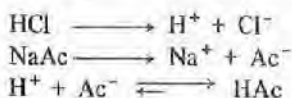
7) dissolve-se o precipitado com  $\text{HCl}$  diluído e quente e tem-se novamente os íons  $\text{Sr}^{++}$  e  $\text{Ca}^{++}$ .

8) a esta solução clorídrica, junta-se solução de sulfato de sódio e ferve-se durante 15 minutos. Assim, precipita-se o sulfato de estrôncio, permanecendo os íons cálcio em solução.

Identifica-se o estrôncio fazendo-se uma prova de chama como já foi descrita (reveja ensaio de chama).

9) ao filtrado que só contém o íon  $\text{Ca}^{++}$ , junta-se amônia até reação alcalina e depois gotas de solução de oxalato de amônio e então o íon  $\text{Ca}^{++}$  será precipitado sob forma de  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  que é facilmente solúvel no  $\text{HCl}$  diluído, podendo reprecipitar pela adição de solução de acetato de sódio que neste

caso faz com que o forte HCl seja substituído pelo fraquíssimo ácido acético; o mecanismo desta transformação pode ser explicado pelas seguintes reações:



*Nota:* Se a separação dos cátions do 4º grupo tiver que ser feita com o filtrado do 3º grupo como realmente ocorre no andamento geral, procede-se da seguinte maneira:

- acidula-se o filtrado do 3º grupo com HCl concentrado.
- colocam-se algumas tiras de papel de filtro (papel de filtro rasgado), o qual reterá em suas entranhas, o enxofre coloidal que se forma.
- filtra-se e inicia-se o trabalho indicado para a separação dos cátions deste grupo, nunca aquecendo a solução em estudo, acima da temperatura indicada na operação (1), uma vez colocado o  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Caso contrário, pode acarretar transformações do reagente resultando como consequência formação de sais facilmente solúveis dos cátions em questão.

## 7.8 — Esquema da Separação dos Cátions do 4º Grupo

$\text{Li}^+, \text{Na}^+ \dots\dots\dots$	$\text{Ba}^{++}$	$\text{Sr}^{++}$	$\text{Ca}^{++}$	$\text{NH}_4\text{OH}$ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ $\text{NH}_4\text{Cl}$
$\text{Li}^+, \text{Na}^+ \dots\dots\dots$	<u><math>\text{BaCO}_3</math></u>	<u><math>\text{SrCO}_3</math></u>	<u><math>\text{CaCO}_3</math></u>	HAc
filtrado contendo o 5º grupo	$\text{Ba}^{++}$	$\text{Sr}^{++}$	$\text{Ca}^{++}$	NaAc $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
	<u><math>\text{BaCrO}_4</math></u>	$\text{Sr}^{++}$	$\text{Ca}^{++}$	$\text{NH}_4\text{OH}$ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
		<u><math>\text{SrCO}_3</math></u>	<u><math>\text{CaCO}_3</math></u>	HCl
		$\text{Sr}^{++}$	$\text{Ca}^{++}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ ou $\text{H}_2\text{SO}_4$ dil
		<u><math>\text{SrSO}_4</math></u>	<u><math>\text{Ca}^{++}</math></u>	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$
		<u><math>\text{CaC}_2\text{O}_4</math></u>		

Tabela 7

## 7.9 — Estudo dos Principais Compostos dos Cátions do 3º Grupo

### *Cátion Ferroso $Fe^{++}$*

- 1) com NaOH em ausência completa de ar forma um precipitado insolúvel no excesso de reagente, mas solúvel nos ácidos. Ao se oxidar ao ar torna-se marrom-esverdeado. Por oxidação com água oxigenada se transforma em  $Fe(OH)_3$ .
- 2) com  $NH_4OH$  produz o mesmo precipitado, porém em excesso de  $NH_4Cl$  a precipitação não ocorre (efeito do íon comum).
- 3) com KCN forma um precipitado amarelado que se dissolve no excesso do reagente, formando o complexo ferrocianeto.
- 4) em solução amoniacal de dimetilglioxima forma um composto solúvel de cor vermelha (o cátion férrico não dá esta reação).

### *Cátion Férrico $Fe^{+++}$*

- 1) forma com  $NH_4OH$  um precipitado castanho-avermelhado, insolúvel no excesso de reagente, mas solúvel nos ácidos.
- 2) com NaOH forma um precipitado castanho avermelhado que é insolúvel no excesso de reagente (diferença com os cátions  $Al^{+++}$ ,  $Cr^{+++}$ , e  $Zn^{++}$ ).
- 3) com  $H_2S$  se reduz a  $Fe^{++}$  na presença de ácido, mas com  $(NH_4)_2S$  forma o  $Fe_2S_3$  se o meio for alcalino.

Para diferenciar  $Fe^{++}$  de  $Fe^{+++}$  reveja as reações destes dois com os íons ferro e ferricianeto.

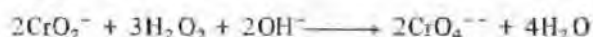
### *Cátion Alumínio $Al^{+++}$*

- 1) com  $NH_4OH$  forma um precipitado branco gelatinoso, que é pouco solúvel no excesso de reagente, mas a solubilidade diminui na presença de  $NH_4Cl$  (efeito do íon comum).
- 2) com NaOH forma um precipitado branco e solúvel no excesso de reagente, formando o complexo  $[Al(OH)_4]^-$ . Por adição de  $NH_4Cl$  podemos reprecipitar o hidróxido, isto porque acarreta diminuição dos íons  $OH^-$  para formar  $NH_4OH$  (formule a reação). Se a destruição do complexo for feita com ácido, podemos, inclusive, dissolver o precipitado (formule as reações).

- 3) com  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  forma o  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , pois o  $\text{Al}_2\text{S}_3$  inicialmente formado hidrolisa-se imediatamente transformando-se no hidróxido. O  $\text{Al}_2\text{S}_3$  só existe anidro.
- 4) com carbonato também se forma o  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , isto por hidrólise completa do carbonato inicialmente formado.

### *Cátion Crômio $\text{Cr}^{+++}$*

- 1) com  $\text{NH}_4\text{OH}$  forma um precipitado cinza-esverdeado um pouco solúvel no excesso de reagente, formando o íon complexo  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{+++}$ . Por fervura da solução que é róseo-violeta, precipita o  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ .
- 2) com  $\text{NaOH}$  forma o  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , francamente solúvel nos ácidos e no excesso de reagente, originando uma solução verde que contém cromito  $\text{CrO}_2^-$ . Por fervura da solução tem-se a precipitação do  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . Por adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à solução de cromito, dá-se a transformação do mesmo em  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ .



### *Cátion Cobalto $\text{Co}^{++}$*

- 1) forma com  $\text{NaOH}$  a frio um sal básico de cor azul, o qual por fervura, com excesso do reagente, se converte no  $\text{Co}(\text{OH})_2$  que é rosado. Quando este hidróxido é exposto ao ar ou quando submetido a forte aquecimento, se transforma no  $\text{Co}(\text{OH})_3$  que é marrom-escuro. O  $\text{Co}(\text{OH})_2$  é solúvel em soluções concentradas de sais de amônio.
- 2) com  $\text{NH}_4\text{OH}$  forma um precipitado azul de um sal básico o qual é facilmente solúvel no excesso de reagente, bem como em soluções de sais de amônio.
- 3) com  $\text{KCN}$  forma um precipitado castanho avermelhado  $\text{Co}(\text{CN})_2$  que é solúvel no excesso de reagente, transformando-se numa solução castanha que contém o íon complexo  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{--}$ .

Esta solução torna-se amarela por oxidação do átomo central do complexo e conseqüentemente, o íon formado se transforma no íon  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{--}$ . Da solução contendo o cobaltocianeto, não se obtém precipitado quando se adiciona um ácido (diferença com o complexo correspondente de níquel). Logo, esta propriedade permite separar níquel de cobalto.

De uma solução de cobaltocianeto obtém-se o precipitado  $\text{Co}(\text{CN})_2$  por adição de um ácido.

- 4) com nitrito de potássio em meio acético, forma o precipitado  $K_3[Co(NO_2)_6]$  o que não ocorre com o níquel.
- 5) com solução concentrada de  $NH_4SCN$  forma uma solução azul do complexo  $[Co(SCN)_4]^{--}$  que é mais solúvel no álcool amílico.

### *Cátion Níquel $Ni^{++}$*

- 1) com NaOH forma um precipitado verde de hidróxido níqueloso  $Ni(OH)_2$  que é insolúvel no excesso de reagente, mas completamente solúvel na amônia ou em solução de sais de amônio formando, em ambos os casos, complexos amoniacais sendo as soluções de cor azul-esverdeado.

Por oxidação de  $Ni(OH)_2$  com hipoclorito obtém-se o  $Ni(OH)_3$  que é preto.

- 2) com  $NH_4OH$  forma, na ausência de sais de amônio, um precipitado verde de sal básico que é solúvel no excesso de reagente transformando-se no íon complexo  $[Ni(NH_3)_6]^{++}$  (procure explicar porque o  $NH_4Cl$  em excesso impede a precipitação do  $Ni(OH)_2$ ).
- 3) com KCN forma um precipitado verde de  $Ni(CN)_2$  que é solúvel no excesso de reagente transformando-se no íon complexo  $[Ni(CN)_4]^{--}$ . Por aquecimento da solução com hipobromito se obtém, por decomposição do complexo, o precipitado  $Ni(OH)_3$  (diferença com o Co). Em meio acético não há precipitação com o cobaltinitrito (diferença com o Co).

- 4) com dimetilglioxima em solução fracamente alcalina obtém-se um precipitado vermelho de níquel dimetilglioxima (melhor à ebulição). Por adição de tartarato não há interferência de outros cátions como  $Fe^{++}$ ,  $Bi^{+++}$  etc.

Esta reação pode ser interferida na presença de grande quantidade de sais de cobalto.

Não obstante, seja muito rara a presença do cátion paládio, ele forma com o dimetilglioxima, em meio acético, um precipitado amarelo alaranjado, solúvel em hidróxido de amônio ou em solução de cianeto de potássio, portanto, não interferindo no níquel uma vez que este é pesquisado em meio amoniacal.

### *Cátion manganês $Mn^{++}$*

- 1) com NaOH forma um precipitado branco que é insolúvel no excesso de reagente. Por oxidação ao ar, transforma-se num produto castanho que talvez seja o  $H_2MnO_3$  ou  $MnO(OH)_2$

- 2) com  $\text{NH}_4\text{OH}$ , na ausência de sais de amônio, forma-se parcialmente um precipitado branco (já obtido com  $\text{NaOH}$ ). A precipitação não ocorre na presença de sais de amônio (explique qual a razão desta interferência). Como no caso anterior, o precipitado se altera por oxidação ao ar.

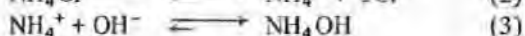
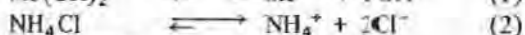
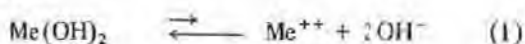
### Cátion Zinco $\text{Zn}^{++}$

- 1) com  $\text{NaOH}$  forma um precipitado branco e gelatinoso de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  que é solúvel no excesso de reagente, transformando-se no íon complexo  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{--}$ .
- 2) com  $\text{NH}_4\text{OH}$  na ausência de sais de amônio forma um precipitado branco gelatinoso de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  que é solúvel no excesso de reagente, transformando-se no íon complexo  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{++}$  (explique, também, porque neste caso o  $\text{NH}_4\text{Cl}$  impede a precipitação do hidróxido).

Concluído este resumo sobre os cátions do 3º grupo devemos recordar que a adição de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  em solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  não impede sejam alcançados os produtos de solubilidade dos hidróxidos de ferro, de alumínio e de crômio, muito ao contrário, pois o sistema formado (sistema tampão) favorece a precipitação dos hidróxidos destes cátions.

Contudo, o mesmo não acontece com os produtos de solubilidade dos hidróxidos de cobalto, de zinco e de manganês.

Para entendermos de que maneira age o cloreto de amônio sobre o  $\text{NH}_4\text{OH}$  de modo a impedir a precipitação dos hidróxidos citados consideremos as reações:



Os íons  $\text{OH}^-$  do equilíbrio (1) reagem com os íons  $\text{NH}_4^+$  do equilíbrio (2) para formar, segundo o equilíbrio (3) o  $\text{NH}_4\text{OH}$  que é, como sabemos, fracamente dissociável; logo, os referidos hidróxidos se dissolvem, ou então nem chegam a se formar.

*Obs.:* Algumas entre as várias reações omitidas neste resumo serão encontradas ou citadas no andamento a seguir.

## 7.10 — Separação Sistemática dos Cátions do 3º Grupo ou do Grupo do $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

Fazem parte deste grupo os seguintes cátions:  $\text{Ni}^{++}$   $\text{Fe}^{++}$   $\text{Al}^{+++}$   $\text{Zn}^{++}$   $\text{Co}^{++}$   $\text{Fe}^{+++}$   $\text{Cr}^{+++}$  e  $\text{Mn}^{++}$ .



Tendo-se uma solução aquosa ou ácida dos cátions  $\text{Li}^+$   $\text{Na}^+$   $\text{K}^+$  e  $\text{Mg}^{++}$  (pertencentes ao 5º grupo)  $\text{Ca}^{++}$   $\text{Sr}^{++}$  e  $\text{Ba}^{++}$  (pertencentes ao 4º grupo) e mais os cátions  $\text{Ni}^{++}$   $\text{Co}^{++}$   $\text{Fe}^{++}$   $\text{Mn}^{++}$   $\text{Al}^{+++}$   $\text{Cr}^{+++}$  e  $\text{Zn}^{++}$ , procede-se da seguinte maneira:

- 1) junta-se hidróxido de amônio até reação nitidamente alcalina (até sentir-se cheiro de  $\text{NH}_3$ ); cloreto de amônio para evitar a precipitação do  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  que pertence ao 5º grupo, como sabemos) e finalmente o reagente do grupo, ou seja, o sulfeto de amônio  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  em pequeno excesso.

O  $\text{NH}_4\text{Cl}$  também contribui para melhor precipitação do  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , bem como para diminuir a possibilidade de formação dos sulfetos de níquel e de cobalto coloidais. O sistema é então aquecido a mais ou menos  $70^\circ\text{C}$  durante uns dez minutos, para que o precipitado se torne bem filtrável.

Com este tratamento precipitam:

$\text{NiS}$ sulfeto de níquel, preto	$\text{CoS}$ sulfeto de cobalto, preto
$\text{FeS}$ sulfeto de ferro II, preto	$\text{Fe}_2\text{S}_3$ sulfeto de ferro III, preto
$\text{ZnS}$ sulfeto de zinco, branco	$\text{MnS}$ sulfeto de manganês, cor de carne
$\text{Al}(\text{OH})_3$ hidróxido de alumínio, branco	$\text{Cr}(\text{OH})_3$ hidróxido de crômio, verde

- 2) filtra-se e lava-se o precipitado com água contendo um pouco de sulfeto de amônio. Caso o filtrado passe turvo devido aos sulfetos de níquel e de cobalto coloidais, junta-se ácido acético diluído e ferve-se durante alguns minutos para que haja destruição do estado coloidal (como vimos anteriormente, floculação do colóide.)
- 3) Em seguida, filtra-se para separar os dois sulfetos em questão.  
O aparecimento dos referidos sulfetos no estado coloidal acontece quando não se coloca quantidade suficiente de cloreto de amônio, antes da precipitação com sulfeto de amônio, ou também quando os precipitados dos cátions deste grupo são imprópriamente lavados com água pura.
- 4) o filtrado deve ser fervido com um pouco de  $\text{HCl}$  e tiras de papel de filtro (rasgado). Este procedimento facilita a retirada do enxofre coloidal que fica preso nas entranhas do papel que ao mesmo tempo serve como polpa filtrante, facilitando inclusive a filtração.
- 5) Em seguida procede-se a precipitação dos cátions pertencentes ao grupo do carbonato de amônio (de acordo com o andamento já conhecido).

O precipitado que contém o 3º grupo pode ter o seguinte tratamento:

6) primeiramente é colocado numa cápsula de porcelana e tratado com um pouco de ácido clorídrico diluído com o que se dissolvem os sulfetos de ferro, sulfeto de zinco, sulfeto de manganês e os hidróxidos de alumínio e de crômio; ficam indissolvidos apenas os sulfetos de níquel e de cobalto.

Aquece-se a mais ou menos a 40°C, sobre uma tela de amianto, até não se sentir mais cheiro de sulfidreto ( $H_2S$ ) e em seguida filtra-se por decantação.

7) ao precipitado que ficou sobre a cápsula, junta-se um pouco de ácido nítrico diluído, aquece-se um pouco, dilui-se em seguida, filtra-se e reparte-se o filtrado em duas porções. A uma delas junta-se hidróxido de amônio e solução alcóolica de dimetilglioxima (Reagente de Tschugaeff) com o que se forma um precipitado róseo de níquel dimetilglioxima, cuja fórmula estrutural já vimos no assunto sobre complexos.

À outra parte junta-se ácido acético, nitrito de potássio e fricciona-se com uma vareta de vidro, com o que haverá formação de um precipitado amarelo de hexanitro-cobaltiato de potássio, de fórmula  $K_3[Co(NO_2)_6] \cdot 3H_2O$  (formule a reação).

8) ao filtrado que contém os cátions  $Fe^{++}$  ou  $Fe^{+++}$ ,  $Mn^{++}$ ,  $Al^{+++}$ ,  $Cr^{+++}$  e  $Zn^{++}$  junta-se hidróxido de sódio em excesso, umas gotas de  $H_2O_2$  e ferve-se, com o que haverá precipitação do ferro e do manganês sob forma de hidróxido de ferro III,  $Fe(OH)_3$  e dióxido de manganês hidratado  $MnO_2 \cdot H_2O$ , vermelho-acastanhados. Filtra-se e reparte-se o precipitado em duas porções: a uma delas junta-se ácido clorídrico diluído, solução de sulfocianato de potássio e um pouco de éter para o qual passará a coloração vermelho-sangue, de  $Fe[Fe(SCN)_6]$  (fica assim reconhecido o cátion ferro) (formule a reação); à outra parte junta-se ácido nítrico concentrado, dióxido de chumbo e ferve-se. Deixa-se repousar, e observa-se sobre o depósito uma coloração violeta que é devido ao ácido permangânico,  $HMnO_4$ .

Esta é a chamada reação de Volhard que já foi estudada anteriormente.



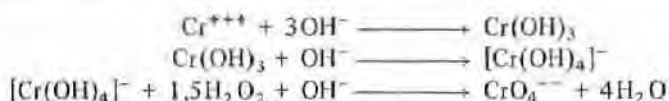
Obs.: esta reação não pode ser executada em meio clorídrico, pois o íon  $MnO_4^-$  seria novamente reduzido pelo íon  $Cl^-$ , com desprendimento de cloro, isto é:



- 9) ao filtrado, que contém alumínio, crômio e zinco sob forma dos íons complexos  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ ,  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  e  $\text{CrO}_4^{2-}$  junta-se ácido clorídrico diluído. Sob ação do ácido destroem-se os complexos de alumínio e de zinco, resultando os íons  $\text{Al}^{+++}$  e  $\text{Zn}^{++}$  enquanto o íon crômico se transforma quase totalmente no íon dicrômico segundo a reação:



Como as reações de formação dos complexos de alumínio e de zinco já foram estudadas no resumo sobre complexos, vejamos transformação do íon crômio a cromato



- 10) A esta solução que contém os cátions  $\text{Al}^{+++}$  e  $\text{Zn}^{++}$  e mais o ânion  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  junta-se amônia, ferve-se e em seguida filtra-se. Haverá formação de um precipitado branco gelatinoso de hidróxido de alumínio  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Neste precipitado pode-se provar o cátion alumínio executando-se a prova do azul de Thenard, ou então ele pode ser provado em solução alcoólica de níquel-dimetilgloxima. Lava-se o  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (ainda sobre o filtro) com água, até que uma prova do íon  $\text{OH}^-$  nas águas de lavagem seja negativa (provar com fenolftaleína). Em seguida junta-se uma gota de solução alcoólica de dimetilgloxima com cloreto de níquel. No caso positivo observaremos uma leve coloração rósea dada a influência dos íons  $\text{OH}^-$  do  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . O filtrado conterá o crômio e o zinco sob forma de complexos ou seja:  $\text{CrO}_4^{2-}$  e  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{++}$ .
- 11) A este filtrado junta-se ácido acético, acetado de sódio e cloreto de bário, com o que haverá formação de um precipitado amarelo de cromato de bário. Filtra-se e reconhece-se o precipitado identificando-o com as reações já estudadas anteriormente (desta maneira fica reconhecido o cátion crômio).
- 12) Ao filtrado, que contém zinco em forma de cátion  $\text{Zn}^{++}$ , junta-se ferrocianeto do potássio  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  e tem-se um precipitado branco de  $\text{Zn}_{13}\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  (ferrocianeto de zinco e potássio), solúvel em hidróxido de sódio ou em outro álcali forte, e insolúvel em ácido acético.

O cátion  $\text{Zn}^{++}$  também pode ser reconhecido, em solução acética, com água sulfídrica, contendo acetado de sódio. Haverá formação de um precipitado branco de sulfeto de zinco  $\text{ZnS}$  (procure explicar qual seja a função do acetato de sódio nesta reação).

## 7.11 — Esquema da Separação dos Cátions do 3º Grupo

Li <sup>+</sup> ... K <sup>+</sup> ... Ba <sup>++</sup> ... Sr <sup>++</sup>		Ni <sup>++</sup> Co <sup>++</sup>		Fe <sup>++</sup> Fe <sup>+++</sup>		Mn <sup>++</sup>	Al <sup>+++</sup>	Cr <sup>+++</sup>	Zn <sup>++</sup>	$\left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_4\text{OH} \\ \text{NH}_4\text{Cl} \\ (\text{NH}_4)_2\text{S} \end{array} \right.$
Li <sup>+</sup> ... K <sup>+</sup> ... Ba <sup>++</sup> ... Sr <sup>++</sup>		<u>NiS</u>	<u>CoS</u>	<u>FeS</u>	<u>Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub></u>	<u>MnS</u>	<u>Al(OH)<sub>3</sub></u>	<u>Cr(OH)<sub>3</sub></u>	<u>ZnS</u>	
		<u>NiS</u>	<u>CoS</u>	Fe <sup>++</sup>	Fe <sup>+++</sup>	Mn <sup>++</sup>	Al <sup>+++</sup>	Cr <sup>+++</sup>	Zn <sup>++</sup>	$\left\{ \begin{array}{l} \text{HCl dil} \\ \text{NH}_4\text{OH} \end{array} \right.$
		<u>Fe(OH)<sub>3</sub></u>		<u>MnO(OH)<sub>2</sub></u>		[Al(OH) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>		CrO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	[Zn(OH) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	
						Al <sup>+++</sup>		Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>-</sup>	Zn <sup>++</sup>	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Concentrar,} \\ \text{Juntar HAc} \\ \text{e em seguida} \\ \text{executar} \\ \text{(a) ou (b)} \end{array} \right.$
						<u>Al(OH)<sub>3</sub></u>		CrO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	[Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>++</sup>	
								<u>BaCrO<sub>4</sub></u>	Zn <sup>++</sup>	

(a) Juntar água sulfídrica .... ZnS  
 (b) Juntar K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]... Zn<sub>3</sub>K<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>

Tabela 8

## 7.12 — Verificação da Presença do Íon Fosfato no Filtrado do 3º Grupo, e sua Eliminação

Supondo que o andamento do 3º grupo tenha que ser feito no filtrado do 2º grupo, como realmente ocorre no andamento geral, devemos, em primeiro lugar, fazer, no filtrado do 2º grupo, uma prova do ânion fosfato, uma vez que este ânion pode em meio amoniacal, formar precipitados insolúveis com os cátions alcalino-terrosos. Desta maneira podemos perder pelo menos parcialmente os cátions do 4º grupo além da perturbação causada pelos mesmos entre os cátions do 3º grupo (veja no extrato com soda cap. 2.6 como executar o ensaio do íon fosfato).

Também os cátions do 3º grupo precipitam com o ânion fosfato. Não obstante este último inconveniente, a retenção dos cátions do 4º grupo junto aos do 3º, na forma de fosfatos, já justificaria a eliminação deste ânion, do filtrado do 2º grupo antes de se iniciar o trabalho de separação dos cátions do 3º grupo.

Logo, se a presença deste ânion for constatada, teremos que eliminá-lo. A eliminação pode ser feita por vários processos, entre os quais temos:

- 1) método do cloreto estânico,
- 2) método do acetado básico,
- 3) método do cloreto de zirconilo etc.

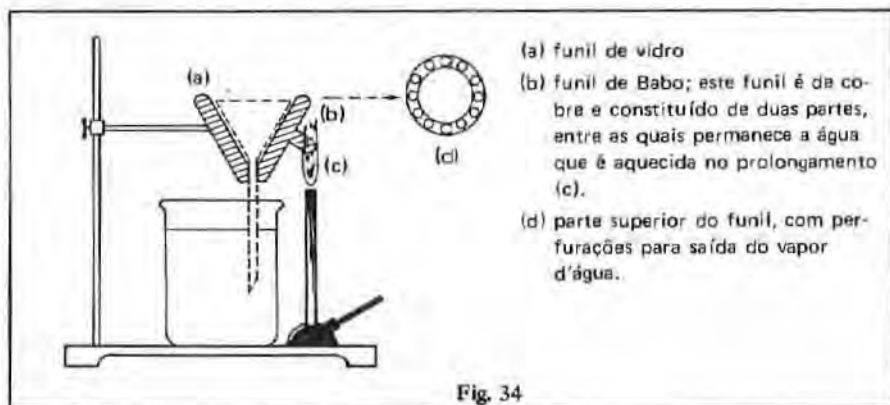
Embora existam vários processos eficientes para a separação do fósforo, trataremos apenas, por julgarmos o suficiente, do método pelo acetato básico.

Este método em resumo se baseia na insolubilidade do  $\text{FePO}_4$  e do  $\text{AlPO}_4$  (e ainda na insolubilidade parcial do  $\text{CrPO}_4$ ), numa solução de ácido acético diluído e quente, contendo acetato de sódio (solução tampão).

Os fosfatos dos cátions do 4º grupo, como os dos demais cátions do 3º grupo e ainda o de magnésio são solúveis nas condições citadas.

### Procedimento para a Eliminação

- A solução ácida (filtrado do 2º grupo) onde trabalhamos com os cátions do 3º e 4º grupos, é tratada com  $\text{NH}_4\text{OH}$  até tornar-se francamente alcalina.
  - acidula-se com ácido acético e junta-se acetato de sódio (assim teremos o tampão citado).
  - junta-se às gotas, solução de  $\text{FeCl}_3$  até que termine a formação do precipitado amarelo esbranquiçado de  $\text{FePO}_4$ . Pela adição de mais  $\text{FeCl}_3$  o precipitado se torna castanho-avermelhado uma vez que também se forma o acetato férrico.
  - junta-se água até que o volume da solução se torne 15 a 20 vezes maior e aquece-se à ebulição durante 20 minutos. Com este tratamento, o acetato férrico se transforma no acetato básico de ferro III.
- Junto a este precipitado também aparece o acetato básico de alumínio, podendo inclusive formar-se o acetato básico de cromo (pelo menos, parcialmente) desde que estes cátions estejam presentes no material em estudo.
- em seguida, filtra-se a quente, para que não haja dissolução de algum precipitado formado. Para se evitar este inconveniente, deve-se usar (se possível) um funil de Babo (fig. 34).



- f) o filtrado deve ser bem concentrado antes de ser iniciado o trabalho de precipitação do 3º grupo.

Todavia, deve-se depois de concentrar-se a solução, fazer uma prova para o ânion  $\text{PO}_4^{---}$  (se o resultado for positivo, o que aliás é muito difícil, repete-se o tratamento).

- g) devemos pesquisar no precipitado os cátions  $\text{Al}^{+++}$  e  $\text{Cr}^{+++}$  pelo azul de Thenard e pela fusão alcalina-oxidante respectivamente.

Todavia não devemos deixar de procurar estes cátions no andamento.

Quanto ao cátion  $\text{Fe}^{+++}$ , é obvio que o mesmo não pode ser identificado no andamento, uma vez que para a separação do ânion  $\text{PO}_4^{---}$ , tivemos que introduzir o cátion  $\text{Fe}^{+++}$  ( $\text{FeCl}_3$ ).

Contudo, esta dificuldade é resolvida, pesquisando-se diretamente o cátion  $\text{Fe}^{++}$  ou  $\text{Fe}^{+++}$  numa solução clorídrica do material em estudo (por exemplo, pelo íon  $\text{SCN}^-$ ). Neste caso teremos imediata coloração vermelho-sangue se o cátion for o  $\text{Fe}^{+++}$ , ou então esta coloração aparecerá, pela adição de uma gota de solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na solução clorídrica à qual se juntou o sulfocianato, desde que o cátion em questão seja o  $\text{Fe}^{++}$ .

Após a eliminação do íon fosfato, e os necessários cuidados já recomendados, podemos iniciar com a solução já concentrada, o andamento anteriormente descrito. Contudo, se o ânion fosfato não estiver presente no filtrado do 2º grupo, devemos concentrá-lo à ebulição (empregando, como já foi explicado, tiras de papel de filtro rasgado). Após a concentração e filtração, devemos torná-lo amoniacal, para em seguida iniciarmos a precipitação de acordo com o andamento.

### 7.13 — Estudo dos Cátions do 2º Grupo, cujos Sulfetos são Solúveis no Polissulfeto de Amônio (Subgrupo A)

Tratemos primeiramente dos compostos correspondentes aos cátions deste grupo cujos sulfetos são solúveis no sulfeto de amônio ou no polissulfeto de amônio.

Assim sendo, trataremos dos cátions correspondentes aos elementos arsênio, antimônio e estanho.

#### *Cátion Arsênioso $\text{As}^{+++}$*

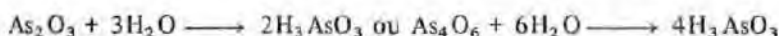
- 1) com  $\text{H}_2\text{S}$  em meio clorídrico forma um precipitado amarelo de  $\text{As}_2\text{S}_3$  que é insolúvel em  $\text{HCl}$  concentrado e quente. Esta propriedade permite separar o cátion arsenioso dos cátions antimônio e estânico uma vez que seus sulfetos se dissolvem nas condições citadas.

O  $As_2S_3$  é solúvel nos seguintes reagentes:

- ácido nítrico concentrado e quente
- hidróxidos alcalinos
- sulfeto de amônio
- carbonato de amônio.

Os sulfetos de antimônio III e V e os de estanho II e IV são insolúveis no carbonato de amônio.

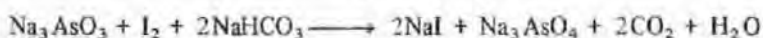
- 2) o íon arsenito  $AsO_3^{---}$  que se obtém por exemplo na reação



forma com o cátion prata em solução neutra, um precipitado amarelo de arsenito de prata  $Ag_3AsO_3$  enquanto o arseniato forma nas mesmas condições um precipitado castanho-avermelhado.

O  $Ag_2AsO_3$  é solúvel no  $NH_4OH$  e no  $NHO_3$

- ao contrário do que ocorre com o íon arseniato, o íon arsenito não forma precipitado com a mistura amoníaco magnésiana.
- o íon arsenito decora solução de iodo por transformar-se no íon arseniato (em meio levemente alcalino a reação se completa).



Esta reação pode ser usada na quantitativa para dosagem de arsênio.

- o íon arsenito em solução concentrada de HCl contendo cloreto estanhoso forma por aquecimento um precipitado castanho-escuro a princípio o qual se torna bem escuro, indicando a presença de arsênio livre. Esta é a reação de Bettendorff (importante para a pesquisa de compostos de arsênio).



Esta reação é interferida pelo cátion mercúrico. Neste caso ela deve ser evitada, ou então transforma-se o arsenito em arseniato o qual pode ser separado pela mistura amoníaco magnésiana.

O precipitado, depois de convenientemente tratado, pode ser submetido à reação em questão.

#### *Cátion Arsênico $As^{+++}$*

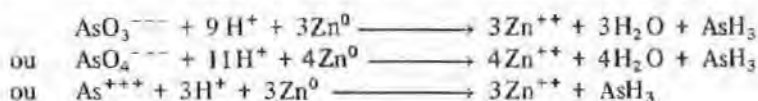
- com  $H_2S$  em ácido clorídrico concentrado forma um precipitado amarelo de  $As_2S_5$  solúvel nos mesmos solventes do  $As_2S_3$ . As condições para boa precipitação serão dadas no início do andamento do 2º grupo.

2) o íon arseniato forma com o cátion prata (como já vimos), um precipitado castanho-avermelhado enquanto os íons arsenito e fosfato dão precipitados amarelos.

3) o íon arseniato forma, com a mistura amoníaco-magnésiana, um precipitado branco cristalino cuja diferença com o correspondente precipitado obtido com o ânion fosfato já foi estudada anteriormente (veja ânion fosfato).

### Pesquisa do Arsênio pelo Ensaio de Marsh

Esta reação permite pesquisar o arsênio, mesmo em pequeníssimas quantidades. Ela consiste em se reduzir qualquer composto solúvel de arsênio por meio de hidrogênio nascente, resultando  $\text{AsH}_3$  (arsina ou arsenamina).



Este produto é um gás incolor, extremamente venenoso e de cheiro semelhante ao do alho. Por aquecimento se decompõe em arsênio livre e hidrogênio.

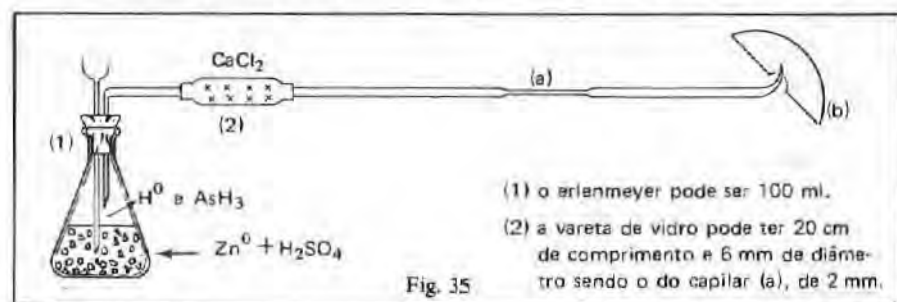


Poderemos observar no dispositivo para este ensaio, que o arsênio se deposita logo após a região de forte aquecimento, com aspecto de um espelho negro-acastanhado que é solúvel em solução de hipoclorito de sódio (diferença com o espelho de antimônio obtido em idênticas condições).



Comparando a mancha obtida de quantidades conhecidas de arsênio, pode-se fazer uma determinação quantitativa do arsênio. Este ensaio pode revelar arsênio em quantidades não pesquisáveis por qualquer reação anteriormente estudada.

Em linhas gerais o esquema do dispositivo para este ensaio é o seguinte:





Após o aquecimento do sistema ( $Zn^0 + H_2SO_4$ ) até expulsar todo o ar da aparelhagem, deixa-se cair pelo frasco (1) a solução que deve conter o composto de arsênio. Toda a umidade será retida em (2) e a arsina passará pela vareta de vidro. Aquecendo-se fortemente a região (a) teremos a decomposição da arsina e logo a seguir a mancha de arsênio. Retirando-se a chama da citada região e transportando-a para a extremidade final da vareta, tem-se a combustão do hidrogênio e a decomposição da arsina e então o arsênio pode ser recebido numa cápsula de porcelana fria (b).

Finalmente a mancha no interior da cápsula pode ser tratada pelo hipoclorito como já foi explicado.

### *Pesquisa do Arsênio pelo Ensaio de Gutzeit*

Num tubo de ensaio (fig. 36), coloca-se um pouco de zinco granulado ou raspas de zinco (livres de arsênio) e pequena quantidade de  $H_2SO_4$  diluído.

Um pouco antes da boca do tubo coloca-se uma mecha de algodão. Em seguida coloca-se na boca do tubo um papel de filtro embebido em solução de  $AgNO_3$  (ou mesmo um pequeno cristal de  $AgNO_3$ ). Se necessário, aquece-se levemente o tubo para melhor desprendimento de hidrogênio. Passados mais ou menos 2 minutos retira-se o papel e examina-se a sua parte inferior (ou seja, aquela que ficou em contacto direto com os gases provenientes das reações). Se o arsênio estiver presente na substância em estudo teremos inicialmente uma mancha amarela ou levemente castanha que rapidamente se torna preta.

A reação é a seguinte:



Todavia, apenas uma coloração levemente amarelada, indicará traços de arsênio dos reagentes (principalmente do zinco). Por esta razão convém antes fazer uma prova em branco, isto é, sem usar a substância em estudo e finalmente executa-se o ensaio, usando a substância problema. Por comparação dos resultados obtidos conclui-se da existência ou não do arsênio.

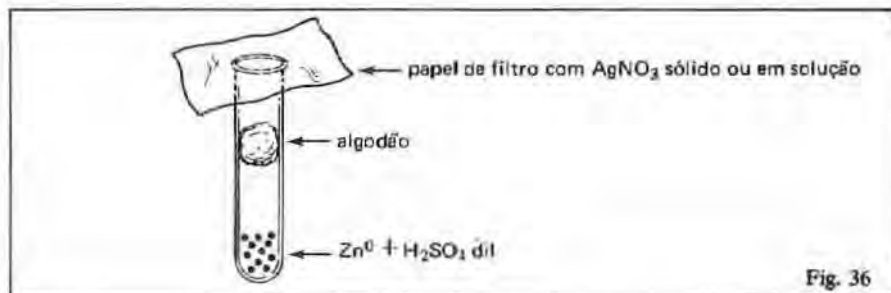
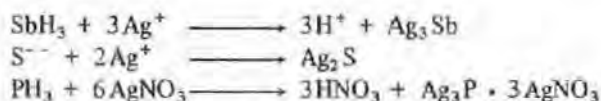


Fig. 36

*Nota:* como a estibina  $\text{SbH}_3$ , a fosfina  $\text{PH}_3$  e o sulfidreto também reagem com o cátion prata, precisamos evitar que estes gases atinjam o papel de filtro. Neste caso, embebe-se a mecha de algodão com solução de cloreto cuproso o qual reagirá com as três substâncias citadas, e, então, apenas o  $\text{AsH}_3$  atingirá o papel. Em lugar do nitrato de prata no papel de filtro, podemos usar solução de cloreto mercúrico. Neste caso a cor observada será amarela, se houver pouca arsina, ou castanho-avermelhada se for elevada a concentração deste gás. Esta modificação é devida a Lehmann. As reações entre os gases  $\text{SbH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{PH}_3$  com o cátion prata são as seguintes:



### *Cátion Antimonioso $\text{Sb}^{+++}$*

- 1) forma com  $\text{H}_2\text{S}$  em solução não muito ácida, um precipitado alaranjado de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  o qual se dissolve em ácido clorídrico concentrado e quente (diferença com os sulfetos de arsênio III e V).

É insolúvel no carbonato de amônio (como já vimos anteriormente, esta é outra diferença com os dois sulfetos de arsênio). É solúvel no polissulfeto de amônio transformando-se no complexo  $(\text{NH}_4)_3[\text{SbS}_4]$ .

Do tratamento deste complexo pelo ácido clorídrico obtém-se  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  que também é alaranjado (observe que houve oxidação do  $\text{Sb}^{+++}$  a  $\text{Sb}^{++++}$ ).

- 2) com solução concentrada de  $\text{NaOH}$  em excesso resulta antimonito.



este sal solúvel se forma pela dissolução do  $\text{Sb}_4\text{O}_6$  que é um precipitado branco inicialmente formado.

- 3) das soluções de compostos de antimônio obtém-se precipitado de antimônio quando nelas introduzimos um pedaço de zinco (ou de estanho) sobre uma lâmina de platina



### *Cátion Antimônico $\text{Sb}^{++++}$*

- 1) com  $\text{H}_2\text{S}$  forma em solução não muito ácida um precipitado alaranjado com as mesmas características e propriedades do  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

Todavia ao se dissolver com ácido clorídrico concentrado, transforma-se em tricloreto de antimônio.



- 2) com zinco ou estanho repete-se a reação do cátion antimonioso.
- 3) com solução de KI, é reduzido a antimônio III havendo libertação de iodo, o que não ocorre com compostos antimoniosos.



- 4) quanto às reações de Marsh e de Gutzeit, recordar o que foi explicado anteriormente, bem como a nota a respeito.

### *Cátion Estanhoso Sn<sup>++</sup>*

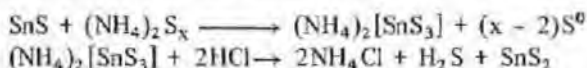
- 1) com H<sub>2</sub>S em solução clorídrica não muito concentrada forma um precipitado castanho SnS que é solúvel no ácido clorídrico concentrado (como já vimos anteriormente, esta propriedade já o difere dos sulfetos de arsênio).

O SnS é também solúvel no polissulfeto de amônio como os demais sulfetos deste grupo, já citados.

Ele é insolúvel no carbonato de amônio mesmo que concentrado e a quente sendo esta, outra diferença com os sulfetos de arsênio III e V.

É praticamente insolúvel no NaOH.

Por dissolução no polissulfeto de amônio, transforma-se no sulfoestanoato (ou tioestanoato) o qual ao reagir com HCl ou com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se transforma no SnS<sub>2</sub> havendo desprendimento de H<sub>2</sub>S.



- 2) com solução de NaOH ou KOH forma um precipitado branco que ao se dissolver no excesso de hidróxido se transforma em estanita.

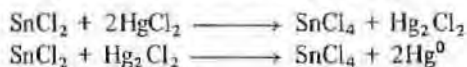


Com NH<sub>4</sub>OH apenas se obtém o Sn(OH)<sub>2</sub> o qual é praticamente insolúvel no excesso do reagente.

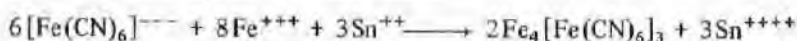
- 3) com solução de HgCl<sub>2</sub> resulta um precipitado branco de Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Usando-se pouco HgCl<sub>2</sub> de modo que o sal de estanho fique em excesso em relação ao reagente, o precipitado toma-se cinza-escuro pelo aparecimento de mercúrio metálico.

As reações correm melhor a quente:



4) com  $K_3[Fe(CN)_6] + FeCl_3$  o íon estanhoso provoca em meio ácido formação do azul da "Prússia", muito embora outros redutores possam agir da mesma maneira. Vejamos apenas a reação iônica.



5) Pesquisa dos compostos de estanho pela reação de "quimiluminescência". Este ensaio é executado da seguinte maneira:

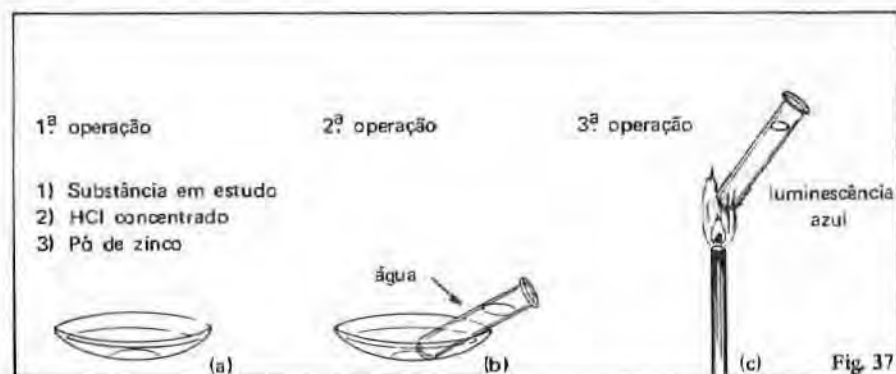
num vidro de relógio contendo um pouco de HCl concentrado coloca-se a substância em estudo e um pouco de pó de zinco puríssimo. Em seguida introduz-se, no sistema formado, a parte exterior de um tubo de ensaio contendo uns 4 ou 5 ml de água (para refrigeração).

Finalmente coloca-se a parte do tubo de ensaio que esteve em contato com a solução, na chama incolor do bico de Bunsen e então veremos uma chama levemente azulada, envolver a região citada do tubo de ensaio.

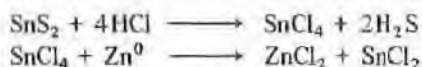
Nisto consiste a pesquisa do estanho em seus compostos, bem como a do próprio estanho metálico, pela reação que é denominada "quimiluminescência".

A função do zinco neste ensaio, é de reduzir  $Sn^{++++}$  a  $Sn^{++}$  caso seja +4 o seu número de oxidação no composto em estudo, pois somente o  $SnCl_2$  é que pode produzir esta reação.

Vejamos num esquema a seqüência das operações.



Este ensaio deve ser repetido algumas vezes, renovando-se sempre a água de refrigeração. Supondo que o sal em estudo seja o  $SnS_2$  (o qual aparecerá na separação sistemática), as reações deste ensaio são as seguintes

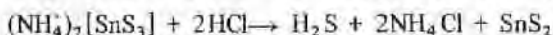
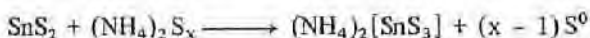


o  $SnCl_2$  produz ao se volatilizar, o fenômeno descrito.

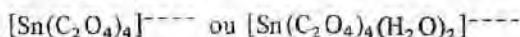
### Cátion Estânico $\text{Sn}^{++++}$

- 1) com  $\text{H}_2\text{S}$  em solução não muito ácida forma um precipitado amarelo de  $\text{SnS}_2$  que é solúvel tanto no ácido clorídrico concentrado como no polissulfeto de amônio. Este precipitado não se dissolve no carbonato de amônio, mesmo que concentrado e a quente, sendo esta outra importante diferença, com os sulfetos de arsênio III e V.

Após a dissolução do  $\text{SnS}_2$  pelo polissulfeto de amônio, tem-se a reprecipitação do sulfeto pela adição conveniente de ácido sulfúrico ou clorídrico ao sulfoestano formado.



Na presença de excesso de íon oxalato forma-se o íon complexo



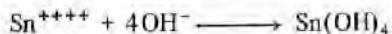
que não produz por dissociação quantidade suficiente de íons  $\text{Sn}^{++++}$  para atingir o  $K_{ps}$  do  $\text{SnS}_2$  ao se introduzir corrente de  $\text{H}_2\text{S}$ , ao contrário do que ocorre com o complexo  $[\text{Sb}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{----}$ .

Como o complexo formado com o antimônio não é suficientemente forte em relação ao  $\text{H}_2\text{S}$ , podemos precipitar quantitativamente o cátion antimonioso separando-o completamente do cátion estânico (a execução completa desta operação será estudada na separação sistemática dos cátions deste grupo).

*Nota:* a expressão cátion antimonioso nesta oportunidade deve ser justificada pela redução do antimônio V a antimônio III quando provocamos a dissolução dos sulfetos  $\text{SnS}_2$  e  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  pelo  $\text{HCl}$  antes de juntarmos os íons  $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$  para formação dos complexos já referidos (veja reação (1) do cátion antimônico).

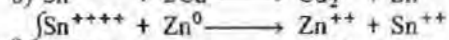
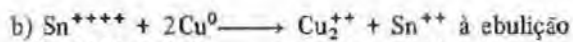
- 2) com solução de  $\text{NaOH}$  forma um precipitado branco, gelatinoso de  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  solúvel no excesso de reagente transformando-se em estanato. Também com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{NH}_4\text{OH}$  se obtém o mesmo precipitado, porém insolúvel no excesso do reagente usado.

Vejamos a reação iônica:



- 3) com os metais ferro e cobre o cátion  $\text{Sn}^{++++}$  é reduzido a  $\text{Sn}^{++}$  e com zinco, é reduzido a  $\text{Sn}^0$ .





esta última reação já se efetua a frio, sendo a quente mais rápida.

- 4) com íons mercúricos ( $\text{HgCl}_2$ ) não reage, sendo esta uma importante diferença com o cátion estanhoso.

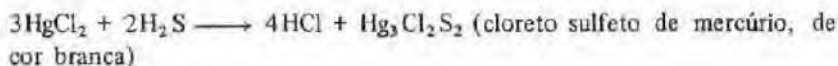
## 7.14 — Estudo dos Cátions do 2º Grupo, cujos Sulfetos são Insolúveis no Polissulfeto de Amônio (Subgrupo B)

A seguir, trataremos, obedecendo o mesmo sistema dos compostos correspondentes aos cátions deste grupo, cujos sulfetos não se dissolvem no polissulfeto de amônio ou no sulfeto de amônio.

Trataremos pois dos principais compostos correspondentes aos cátions: mercúrico-chumbo-bismuto-cobre e cádmio.

### *Cátion Mercúrio $\text{Hg}^{++}$*

- 1) com  $\text{H}_2\text{S}$  forma um precipitado que a princípio é branco, em seguida amarelo e finalmente é preto, isto é:

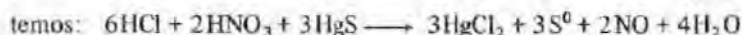
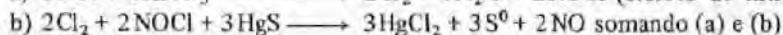
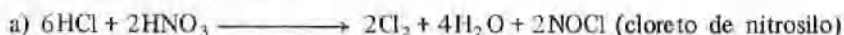


este precipitado ao reagir com excesso de  $\text{H}_2\text{S}$  se transforma no precipitado preto de  $\text{HgS}$ :



O  $\text{HgS}$  é insolúvel nos ácidos diluídos, mesmo a quente. Por ebulição prolongada com ácido nítrico transforma-se em nitrato mercúrico que é solúvel. Contudo, dissolve-se facilmente em água régia.

Vejamos as reações em fases.



o  $\text{HgS}$  além de não se dissolver no sulfeto de amônio, também não se dissolve nos álcalis fortes, dissolvendo-se, todavia, nos sulfetos de sódio ou de potássio.

- 2) com solução de  $\text{SnCl}_2$  transforma-se em  $\text{Hg}^0$  de acordo com as reações já estudadas quando tratamos do cátion estanhoso.



Esta reação, que serve para identificar o cátion estanhoso, servirá no andamento a seguir, para identificar o cátion mercúrico.

- 3) na presença de cobre metálico, o cátion mercúrico é reduzido a mercúrio metálico (lembrar fila das tensões eletrolíticas).

Deve-se usar, neste ensaio, de preferência, uma lâmina de cobre.



- 4) com álcalis fortes em excesso, transforma-se, no precipitado, a princípio castanho-avermelhado e finalmente amarelo de  $\text{HgO}$



- 5) com  $\text{NH}_4\text{OH}$  forma um precipitado branco de  $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$  (cloreto amino-mercúrico). Este precipitado é denominado "precipitado branco infusível", uma vez que se volatiliza sem se fundir.



- 6) com solução de  $\text{KI}$  forma um precipitado vermelho de  $\text{HgI}_2$  que se dissolve no excesso de reagente transformando-se no complexo de superposição  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ .



### *Cátion Cuproso $\text{Cu}_2^{++}$*

- 1) forma com  $\text{H}_2\text{S}$  um precipitado preto de  $\text{Cu}_2\text{S}$  que se dissolve no  $\text{HNO}_3$

- 2) forma com  $\text{KCN}$  um precipitado branco de  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$  que é solúvel no excesso de reagente transformando-se no complexo  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{--}$ .

Este complexo não produz por dissociação quantidade suficiente de íons cobre I para atingir o Kps do  $\text{Cu}_2\text{S}$  enquanto o complexo correspondente do cádmio  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{--}$  fornece suficiente quantidade de íons  $\text{Cd}^{++}$  para atingir o Kps do  $\text{CdS}$ .

Esta diferença de comportamento dos dois cianetos complexos nos permite separar  $\text{Cu}^{++}$  ou  $\text{Cu}_2^{++}$  do íon  $\text{Cd}^{++}$  como veremos no andamento correspondente à separação dos cátions deste grupo.

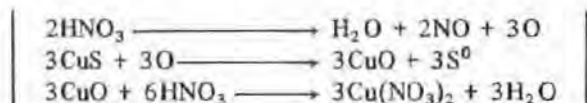
### Cátion Cúprico $\text{Cu}^{++}$

- 1) com  $\text{H}_2\text{S}$  em solução neutra ou levemente ácida, forma um precipitado preto de  $\text{CuS}$  que é solúvel no  $\text{HNO}_3$  diluído e quente, mas insolúvel no  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluído, mesmo à ebulição.

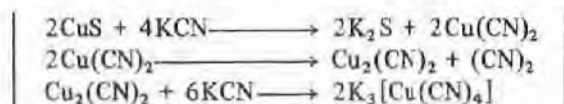
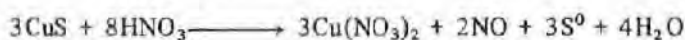
O precipitado é também solúvel em solução de  $\text{KCN}$  em excesso.



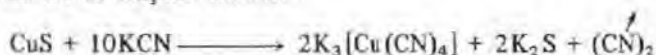
formulemos as demais reações em fases.



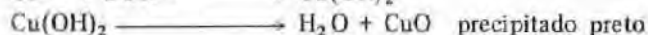
somando as reações teremos:



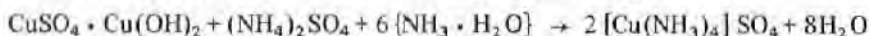
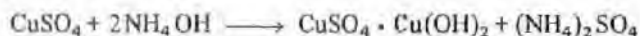
somando as reações teremos:



- 2) com solução de  $\text{NaOH}$  (ou  $\text{KOH}$ ) forma um precipitado azul de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  que é insolúvel no excesso de reagente, porém transforma-se no  $\text{CuO}$  por ebulição.



- 3) com  $\text{NH}_4\text{OH}$  forma um precipitado azul que é um sal básico que se dissolve no excesso de reagente transformando-se no complexo de interposição  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  cujo cátion  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{++}$  é de cor azul intensa.

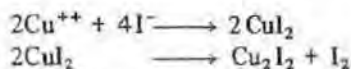


- 4) com solução de  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  forma em solução neutra ou em solução ácida, um precipitado castanho-avermelhado de  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  que é solúvel no  $\text{NH}_4\text{OH}$  e insolúvel nos ácidos diluídos.



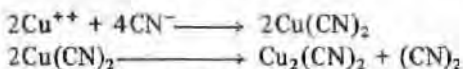


- 5) com solução de KI forma primeiramente o  $\text{CuI}_2$ , o qual logo se transforma no  $\text{Cu}_2\text{I}_2$  que é branco, parecendo ser amarelo ou róseo devido ao iodo que se liberta.

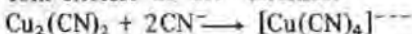


somando, teremos:  $2\text{Cu}^{++} + 4\text{I}^- \longrightarrow \text{Cu}_2\text{I}_2 + \text{I}_2$

- 6) com solução de KCN forma um precipitado amarelo de  $\text{Cu}(\text{CN})_2$ , porém, em se tratando do ânion cianeto (pseudohalogênio), tem-se como no caso anterior, decomposição do sal formado resultando no caso, outro precipitado,  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$  que é branco. Também resulta desta decomposição, o gás cianogênio ou dicianogênio  $(\text{CN})_2$  que se liberta

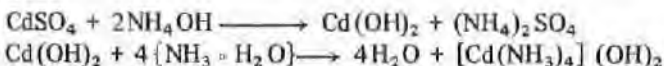


com excesso de  $\text{CN}^-$  teremos:

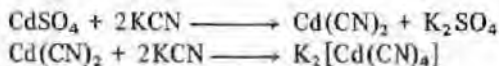


### **Cátion Cádmico $\text{Cd}^{++}$**

- 1) com  $\text{H}_2\text{S}$  em solução fracamente ácida, forma um precipitado amarelo de  $\text{CdS}$  que é solúvel nos ácidos nítrico e sulfúrico diluídos (lembrar que o  $\text{CuS}$  não se dissolve no  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluído sendo esta uma diferença entre os dois sulfetos). Outra importante diferença com o  $\text{CuS}$  reside na insolubilidade do  $\text{CdS}$  no cianeto de potássio.
- 2) com solução de  $\text{NaOH}$  forma um precipitado branco de  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  que é insolúvel no excesso de reagente.
- 3) com  $\text{NH}_4\text{OH}$  obtém-se o mesmo precipitado, porém solúvel no excesso de reagente formando, como ocorreu com o cobre, um complexo de interposição que é o cátion tetramin-cádmio. Supondo que o sal em estudo seja o  $\text{CdSO}_4$  teremos:



- 4) com solução de KCN forma um precipitado branco de  $\text{Cd}(\text{CN})_2$  que se dissolve no excesso de reagente, transformando-se no complexo  $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ . Supondo ainda que o sal em estudo seja o  $\text{CdSO}_4$  teremos:



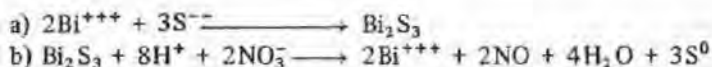
*Nota:* Recorde no cap. 5.12 a importância destes ciano e amin complexos na separação dos íons cobre e cádmio.

- 5) com solução de  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  forma um precipitado cristalino de  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ , o que não ocorre com o cátion cobre.

### *Cátion Bismuto $\text{Bi}^{+++}$*

- 1) forma com  $\text{H}_2\text{S}$  um precipitado castanho de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  que é insolúvel nos ácidos minerais diluídos a frio, porém dissolve-se no ácido nítrico diluído a quente bem como no ácido clorídrico concentrado à ebulição.

Vejam as reações iônicas de formação do precipitado e de dissolução do mesmo pelo  $\text{HNO}_3$



- 2) com solução de  $\text{NaOH}$  forma um precipitado branco de  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  o qual por ebulição se transforma no precipitado amarelo-claro de  $\text{BiO}(\text{OH})$  (hidróxido de bismutilo), isto é:



Estes precipitados não se dissolvem no excesso de reagente, mas se dissolvem bem nos ácidos.

Pela adição de um oxidante como: cloro, água oxigenada etc. o  $\text{BiO}(\text{OH})$  se transforma no ácido bismútico  $\text{HBiO}_3$  que é castanho.

- 3) com  $\text{NH}_4\text{OH}$  forma um sal básico que também não se dissolve no excesso de reagente sendo esta uma importante diferença (como já vimos), com os cátions cobre e cádmio.

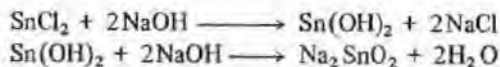
Supondo que o sal em estudo seja o  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$  teremos:



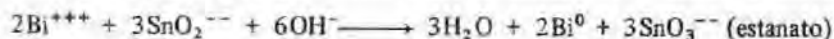
O sal básico formado não tem composição definida.

- 4) com solução de  $\text{Na}_2\text{SnO}_2$  (estanito de sódio) que é obtido pela reação do  $\text{SnCl}_2$  com excesso de  $\text{NaOH}$ , obtém-se um precipitado preto de bismuto metálico.

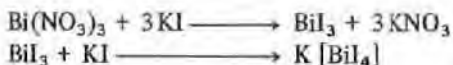
Vejam primeiramente as reações que resultam na formação do estanito



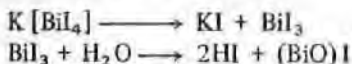
Formulemos apenas a reação iônica entre o estanito e o cátion bismuto.



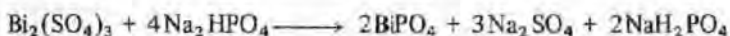
- 5) com solução de KI forma um precipitado castanho-escuro de  $\text{BiI}_3$  que se dissolve no excesso do reagente resultando uma solução de cor amarela devida ao complexo de superposição  $\text{K}[\text{BiI}_4]$  que por diluição se transforma no iodeto de bismuto.



pela ação da água teremos



- 6) com solução de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  forma um precipitado branco cristalino que é insolúvel em ácido nítrico diluído e pouco solúvel no ácido clorídrico.



- 7) com  $\text{Zn}^0$  o cátion bismuto é reduzido a bismuto metálico (lembrar fila das tensões eletrolíticas).



### ***Cátion Chumbo $\text{Pb}^{++}$***

- 1) forma com  $\text{H}_2\text{S}$  um precipitado preto de  $\text{PbS}$  que é praticamente insolúvel no ácido clorídrico diluído, mas solúvel no ácido nítrico diluído e quente.

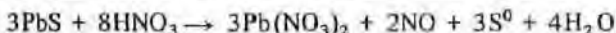


*Nota:* se a precipitação ocorrer em meio clorídrico (como realmente acontece na precipitação dos cátions deste grupo), tem-se quase sempre, a princípio, um precipitado avermelhado de sulfeto-cloreto de chumbo.

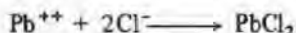


este precipitado sob ação do  $\text{H}_2\text{S}$  se transforma no  $\text{PbS}$  ou seja:  $(2\text{PbS} + 2\text{HCl})$ .

Reação de dissolução do  $\text{PbS}$  pelo ácido nítrico diluído e quente:

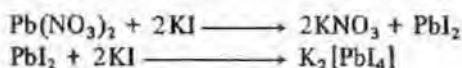


- 2) com  $\text{HCl}$  diluído ou com soluções de cloretos solúveis forma um precipitado branco de  $\text{PbCl}_2$ , que é solúvel em água quente, mas dificilmente solúvel em água fria.



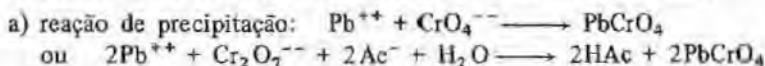
Este precipitado se dissolve em ácido clorídrico concentrado como também numa solução concentrada de um cloreto alcalino, transformando-se nos complexos de superposição  $[\text{PbCl}_3]^{-}$  e  $[\text{PbCl}_4]^{--}$  os quais se decompõem por diluição com água, com reprecipitação do  $\text{PbCl}_2$ .

- 3) com solução de KI forma um precipitado amarelo de  $\text{PbI}_2$  que é solúvel no excesso de reagente formando o complexo de superposição  $\text{K}_2[\text{PbI}_4]$  que se decompõe por diluição com reprecipitação do  $\text{PbI}_2$ .



O  $\text{PbI}_2$  é solúvel em água fervente, mas, por resfriamento da solução que é incolor, tem-se reprecipitação do  $\text{PbI}_2$  em forma de pequenas lâminas de cor amarela com aspecto de ouro.

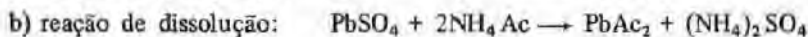
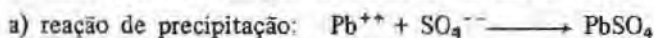
- 4) com solução de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  forma um precipitado amarelo de  $\text{PbCrO}_4$  que é insolúvel no ácido acético e na amônia (como sabemos, solução aquosa de  $\text{NH}_3$ , muito embora o gás  $\text{NH}_3$  seja atualmente, também denominado amônia). O  $\text{PbCrO}_4$  é solúvel no ácido nítrico e nos hidróxidos alcalinos.



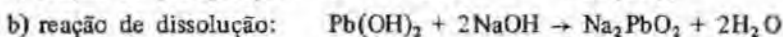
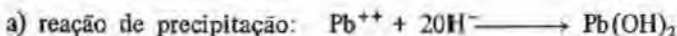
- b) reação de dissolução (em duas fases)



- 5) com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluído forma um precipitado branco de  $\text{PbSO}_4$  que é insolúvel no excesso de reagente, mas solúvel em solução concentrada de acetato de amônio ou em solução amoniacal de tartarato de amônio.



- 6) com solução do NaOH forma um precipitado branco de  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  que é solúvel no excesso de reagente formando como na reação 4 (b) plumbito de sódio.



## 7.15 — Separação sistemática dos cátions do 2º Grupo ou do Grupo do $H_2S$

Suponhamos ter uma solução contendo todos os cátions anteriormente estudados, ou sejam, os cátions pertencentes aos 3º, 4º e 5º grupos, mais os cátions  $As^{+++}$ ,  $Sb^{+++}$ ,  $Sn^{++}$ ,  $Hg^{++}$ ,  $Pb^{++}$ ,  $Bi^{+++}$ ,  $Cd^{++}$  e  $Cu^{++}$

Esta solução deve ser colocada num erlenmeyer de 500 ml munido de uma rolha de borracha com duas perfurações.

Por uma das perfurações deve passar um tubo de vidro (a) suficientemente longo para ser introduzido na solução.

Na outra perfuração deve existir um tubo de vidro curto e recurvado (b), ligado a um tubo de borracha (c). Neste tubo de borracha prende-se uma pinça de Mohr com a finalidade de se poder controlar a pressão do gás sobre o sistema.

O tubo (a) deve ser ligado por um tubo de borracha (d) ao aparelho de Kipp.

Vejamos num esquema, o dispositivo descrito.

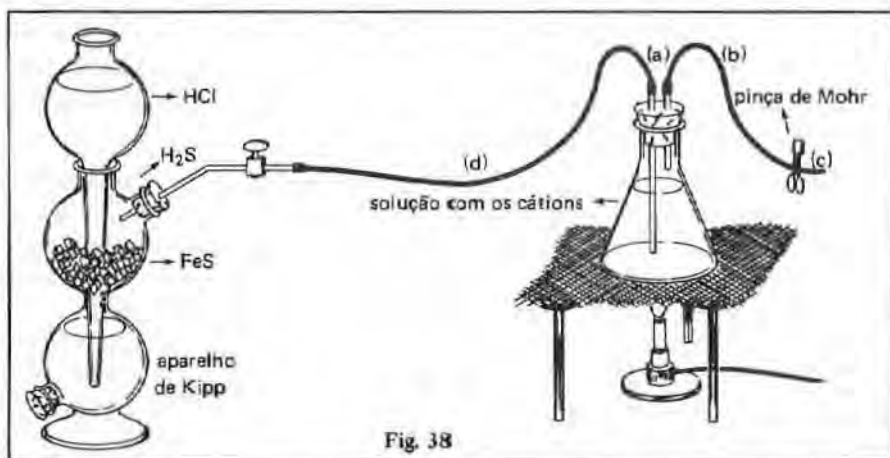


Fig. 38

*Nota:* todas as vezes que o erlenmeyer for destampado para diluição, deve ser imediatamente tampado e fortemente agitado para o  $H_2S$  que continua sendo introduzido, fique sempre em contato permanente com o sistema em toda sua extensão.

Se houver deficiência de tiragem na capela deve-se, por medida de precaução, ligar um tubo de borracha na saída controlada pela pinça de Mohr, e introduzi-lo num pequeno erlenmeyer contendo solução de NaOH.

Entendido o dispositivo para a precipitação, podemos seguir o seguinte andamento:

À solução contendo os cátions inicialmente citados, fortemente clorídrica (ácido clorídrico concentrado) juntam-se gotas de solução de ácido nítrico concentrado, para oxidar  $As^{+++}$  a  $As^{++++}$ , pois o  $AsCl_3$ , sendo volátil, desprender-se-ia da solução nas condições do andamento.

Após aquecimento da solução a mais ou menos  $80^{\circ}C$  inicia-se a introdução da corrente de  $H_2S$ , que deve durar mais ou menos 20 minutos, com o que se obtém o precipitado amarelo de  $As_2S_5$ .

Em seguida dilui-se aos poucos e mesmo a quente, sempre introduzindo  $H_2S$ , para que sejam precipitados os demais sulfetos.

Finalmente, dilui-se bastante e deixa-se mais um pouco sob a ação do  $H_2S$ , para que a precipitação se complete. A operação completa deve durar aproximadamente 30 minutos.

O precipitado obtido deve ser filtrado e lavado com água quente contendo  $H_2S$ . No filtrado estarão reunidos o 3<sup>o</sup>, o 4<sup>o</sup> e o 5<sup>o</sup> grupos; nele deve ser executado o andamento já conhecido.

O precipitado é calcado numa cápsula de porcelana e tratado com polissulfeto de amônio (bem amarelo) a mais ou menos  $50^{\circ}C$ , durante 5 minutos.

Deve-se formar uma papa não muito rala. Com este tratamento os sulfetos de arsênio, antimônio e de estanho se dissolvem formando sais amoniacaís dos sulfoácidos correspondentes, enquanto que os sulfetos de mercúrio, chumbo, bismuto, cobre, e cádmio permanecem inalterados.

Filtra-se por decantação e repete-se o tratamento pelo menos mais uma vez. Filtra-se novamente por decantação reunindo este filtrado ao anterior. Ao filtrado que contém o arsênio, antimônio e o estanho como sulfoânions complexos  $[AsS_4]^{---}$  sulfoarseniato  $[SbS_4]^{---}$  sulfoantimoniato e  $[SnS_3]^{--}$  sulfoestanoato junta-se ácido sulfúrico diluído ou ácido clorídrico diluído. Esta operação deve ser feita em capela, devido ao  $H_2S$  que se desprende (este gás é muito tóxico). Com essa acidulação haverá reprecipitação dos sulfetos:  $As_2S_5$  amarelo,  $Sb_2S_5$  alaranjado e  $SnS_2$  amarelo, além de considerável porção de enxofre que sempre se forma pela acidulação dos polissulfetos.

A seguir, filtra-se e despreza-se o filtrado.

Trata-se o precipitado com carbonato de amônio concentrado e quente fervendo-se um pouco. O sulfeto de arsênio se dissolve dando origem, como já sabemos, aos ânions  $[AsSO_3]^{---}$  tioarseniato e  $[AsS_4]^{---}$  sulfoarseniato que passarão ao filtrado.

Reconhece-se o cátion arsênio no filtrado, juntando-se ácido clorídrico ou sulfúrico diluído, com o que haverá reprecipitação do  $As_2S_5$ , de cor amarela. Filtra-se e trata-se o sulfeto com ácido nítrico concentrado, que o dissolve transformando-o no íon  $AsO_4^{---}$  arseniato, que pode ser identificado com a mistura magnésiana ( $MgCl_2 + NH_4OH + NH_4Cl$ )

Forma-se então um precipitado branco de arseniato de magnésio e amônio que se cristaliza com 6 moléculas de água  $Mg(NH_4)AsO_4 \cdot 6H_2O$ , em forma de agulhas cruzadas parecendo estrelas que poderão ser vistas ao microscópio.

a) reação de dissolução do  $As_2S_5$



b) reação de formação do  $Mg(NH_4)AsO_4$



O íon  $AsO_4^{3-}$  poderá ser também ser precipitado em forma de arseniato de prata,  $Ag_3AsO_4$  que é de cor castanha, para o que se usa o nitrato de prata em solução amoniacal.



Ao precipitado que contém  $Sb_2S_5$  e  $SnS_2$  junta-se ácido clorídrico concentrado, oxalato de amônio em ligeiro excesso e ferve-se por pouco tempo.

Com esse tratamento os sulfetos se dissolvem originando os íons complexos  $[Sb(C_2O_4)_3]^{3-}$  e  $[Sn(C_2O_4)_4]^{4-}$ . Nesta solução introduz-se corrente de  $H_2S$  e obtém-se precipitação de  $Sb_2S_3$  (alaranjado), completando-se assim o reconhecimento do cátion antimônio.

As reações correspondentes às dissoluções dos dois sulfetos, bem como as de formação dos oxalatos complexos, já foram estudadas anteriormente (veja cátion estanho IV).

Em seguida filtra-se; ao filtrado junta-se ácido clorídrico concentrado (para destruir o complexo  $[Sn(C_2O_4)_4]^{4-}$ ), amônia e sulfeto de sódio, resultando então, na parte superior do tubo de ensaio, o sulfeto de estanho IV que é amarelo. Melhor será realizar este tratamento em um bequer pequeno). Porém, o cátion estanho poderá ser reconhecido diretamente na substância a analisar executando-se o ensaio de quimiluminescência (isto com mais rapidez e segurança). Este ensaio também pode ser feito quando se tem o sulfeto de estanho junto com o de antimônio.

A execução deste ensaio, já foi explicada anteriormente, bem como a teoria correspondente (veja cátion  $Sn^{++}$ ).

***Tratamento da Parte Insolúvel no Polissulfeto de Amônio, ou seja, da Parte Correspondente aos Sulfetos de Mercúrio, Chumbo, Bismuto, Cobre e Cádmio.***

Ao resíduo que ficou na cápsula após as filtrações por decantação junta-se ácido nítrico preparado na proporção de duas partes do ácido diluído para uma

parte de ácido concentrado. Em seguida aquece-se a 60°C, no máximo, durante alguns minutos. Com este tratamento dissolvem-se todos os precipitados, com exceção do sulfeto de mercúrio. Dilui-se com água quente e filtra-se por decantação. O resíduo contém HgS que é preto ou  $\text{Hg}_3\text{S}_2(\text{NO}_3)_2$  nitrato sulfeto de mercúrio que é cinza esbranquiçado e, ainda, um pouco de enxofre.

### ***Identificação do Cátion Mercúrio***

Aquece-se o resíduo com água régia até não se desprenderem mais gases castanhos, dilui-se, aquece-se novamente e filtra-se para separá-lo do enxofre indissolvido.

A algumas gotas deste filtrado junta-se solução de  $\text{SnCl}_2$ , com o que se forma um precipitado branco de  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  que se transforma numa lama cinzenta de  $\text{Hg}^0$  que é finamente dividido.

Esta reação bem como outras para a identificação do mercúrio foram dadas anteriormente (veja cátion  $\text{Hg}^{++}$ ).

O filtrado que contém os íons  $\text{Pb}^{++}$ ,  $\text{Bi}^{+++}$ ,  $\text{Cu}^{++}$  e  $\text{Cd}^{++}$  em solução nítrica é tratado numa cápsula com ácido sulfúrico (mais ou menos concentrado) e aquecido em banho-Maria até começar o desprendimento de vapores brancos e espessos de  $\text{SO}_3$  (trióxido de enxofre), o que indica que foi expulso o ácido nítrico. Dilui-se com um pouco de ácido sulfúrico diluído e separa-se por filtração o sulfato de chumbo formado.

### ***Identificação do Cátion Chumbo***

Dissolve-se uma parte do precipitado em algumas gotas de solução de ácido tartárico e um excesso de amônia; acidula-se a solução com ácido acético e adiciona-se  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (dicromato de potássio), com o que se forma um precipitado vermelho amarelado de cromato de chumbo, de fórmula  $\text{PbCrO}_4$ . Como já vimos anteriormente, esta reação também figura entre as que foram estudadas para a identificação do cátion chumbo.

Ao filtrado, que contém  $\text{Bi}^{+++}$ ,  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Cd}^{++}$ , junta-se amônia e tem-se a formação de um precipitado branco de sulfato básico de bismuto, que deve ser filtrado e muito bem lavado com água amoniacal. Mesmo que não se note precipitado, deve-se filtrar e lavar (isto porque o precipitado pode estar finamente dividido).

### ***Identificação do Cátion Bismuto***

Deixam-se cair sobre o filtro algumas gotas de solução de estanito de sódio  $\text{Na}_2\text{SnO}_2$ , com o que o cátion bismuto é imediatamente reduzido a  $\text{Bi}^0$ , deixando sobre o papel de filtro intensa coloração castanho-escura (quase preta).



As reações correspondentes à formação do estanita bem como a de redução do cátion bismuto por este reagente e ainda outras de identificação do bismuto, foram dadas anteriormente (veja cátions  $\text{Sn}^{++}$  e  $\text{Bi}^{+++}$ ).

Para preparar a solução de estanita, trata-se 0,5 ml de solução de  $\text{SnCl}_2$  com solução de  $\text{NaOH}$ , até completa dissolução do precipitado que a princípio se forma.

### **Indicação da Presença ou não do Cátion Cobre, e Possibilidade da Verificação e Precipitação de Cátion Cádmio**

Se o filtrado amoniacal (após a separação do  $\text{Bi}(\text{OH})\text{SO}_4$ ) apresentar coloração azul, já estará indicando a presença do cobre sob forma do complexo tetramin-cobre, porém, se for incolor, este cátion estará ausente e, então, poderemos precipitar o  $\text{CdS}$ , introduzindo na solução uma corrente de  $\text{H}_2\text{S}$ . Caso o filtrado apresente a referida coloração, temos que prever a possibilidade da existência dos dois cátions e, neste caso, temos que separá-los. Para isso junta-se cianeto de sódio à solução amoniacal até o completo desaparecimento da coloração azul. Desta maneira, os amin-complexos de cobre e de cádmio estarão transformados nos cianeto-complexos correspondentes (reações estas, já formuladas no capítulo sobre complexos).

No momento em que a solução se torna incolor, introduz-se corrente de  $\text{H}_2\text{S}$  e tem-se a precipitação do  $\text{CdS}$  que é amarelo, o qual deve ser separado por filtração.

*Nota:* É necessário lidar com o  $\text{NaCN}$  com muita precaução, pois trata-se de um "veneno mortal". Toda operação com cianeto deve ser executada em capela, com o piloto aceso, ou pelo menos, com o exaustor ligado.

#### **Identificação do Cátion Cádmio**

Coloca-se o precipitado num pequeno orifício feito num pedaço de carvão vegetal (carvão comum de madeira), e com o auxílio da chama de um maçarico de boca, dirigida sobre o precipitado, obtém-se um induto castanho. O cádmio pode ainda ser identificado pela reação com perclorato de amônio (veja reações do cátion cádmio).

#### **Identificação do Cátion Cobre**

Para isolar o cobre do filtrado, este é acidulado fortemente com ácido nítrico concentrado (operação esta ainda executada no interior da capela, com os cuidados já apontados). A solução resultante terá cor verde-azulada (apenas são brancos ou amarelos seus sais anidros).

Em seguida dilui-se com água, junta-se ácido acético e solução de ferrocianeto de potássio, com o que se forma um precipitado castanho-avermelhado de  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Podemos ainda constatar a presença do cátion cobre, juntando à solução ligeiro excesso de  $\text{NH}_4\text{OH}$  e a coloração verde-azulada passará a azul forte (azul celeste) devido à formação do cátion complexo  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{++}$  tetramin-cobre. Estas duas reações estão entre as demais reações do cátion cúprico (veja cátion  $\text{Cu}^{++}$ ).

## 7.16 — Esquema da Separação dos Cátions do 2º Grupo

subgrupo A											
$\text{Li}^+$	$\text{Ca}^{++}$	$\text{Ni}^{++}$	$\text{As}^{+++}$ e $\text{As}^{++++}$	$\text{Sb}^{+++}$ e $\text{Sb}^{++++}$	$\text{Sn}^{++}$ , $\text{Sn}^{++++}$	$\text{Hg}^{++}$	$\text{Pb}^{++}$	$\text{Bi}^{+++}$	$\text{Cu}^{++}$	$\text{Cu}^{++}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{H}_2\text{S em} \\ \text{meio} \\ (\text{HCl} + \text{HNO}_3) \\ \\ (\text{NH}_4)_2\text{S}_x \end{array} \right.$
$\text{Li}^+$	$\text{Ca}^{++}$	$\text{Ni}^{++}$	$\text{As}_2\text{S}_3$	$\text{Sb}_2\text{S}_3$	$\text{SnS}_2$	$\text{HgS}$	$\text{PbS}$	$\text{Bi}_2\text{S}_3$	$\text{CuS}$	$\text{CuS}$	
$\text{3º, 4º e 5º grupos}$											
$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ dil}$			$[\text{AsS}_4]^{-}$	$[\text{SbS}_4]^{+-}$	$[\text{SnS}_3]^{-}$	$\text{HgS}$ $\text{PbS}$ $\text{Bi}_2\text{S}_3$ $\text{CuS}$ $\text{CuS} + \text{S}^0$ coloidal					sub grupo B
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \text{ conc}$			$\text{As}_2\text{S}_5$	$\text{Sb}_2\text{S}_5$	$\text{SnS}_2 + \text{S}^0$ coloidal						
$\text{HCl}$ ou $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ dil}$			$[\text{AsO}_3\text{S}]^{-}$	$[\text{AsS}_4]^{-} + \text{S}^0$ coloidal	$\text{Sb}_2\text{S}_3$ $\text{SnS}_2$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{HCl} + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \end{array} \right.$					
$\text{filtrar e juntar HNO}_3$			$\text{As}_2\text{S}_5 + \text{S}^0$ coloidal								
$\text{concentrar}$			$\text{AsO}_4^{--}$			$[\text{Sb}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{--}$ $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{--}$ $[\text{H}_2\text{S}$					
$\text{mistura amoníaco}$						$\text{Sb}_2\text{S}_3$ $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{--}$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{a) HCl dil} \\ \text{b) NH}_4\text{OH} \\ \text{c) Na}_2\text{S} \end{array} \right.$					
$\text{magnésia}$			$\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$			$\text{SnS}_2$					
subgrupo B											
$\text{HgS}$	$\text{PbS}$	$\text{Bi}_2\text{S}_3$	$\text{CuS}$	$\text{CuS}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{HNO}_3 \text{ dil} \\ \\ \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ conc} \\ \\ \text{NH}_4\text{OH} \end{array} \right.$						
$\text{HgS}$	$\text{Pb}^{++}$	$\text{Bi}^{+++}$	$\text{Cu}^{++}$	$\text{Cu}^{++}$							
$\text{PbSO}_4$	$\text{Bi}^{+++}$	$\text{Cu}^{++}$	$\text{Cu}^{++}$								
$\text{Bi}(\text{OH})\text{SO}_4$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{++}$ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{++}$		$\left\{ \begin{array}{l} \text{KCN até} \\ \text{decolorar} \\ \text{exc for o caso)} \\ \text{H}_2\text{S} \end{array} \right.$								
	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{--}$ $[\text{Cu}(\text{CN})_6]^{--}$										
	$\text{CuS}$ $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{--}$		$\left\{ \begin{array}{l} \text{HNO}_3 \text{ conc} \end{array} \right.$								
	$\text{Cu}^{++}$		$\left\{ \begin{array}{l} \text{a) HAc} + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \Rightarrow \text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \\ \text{b) NH}_4\text{OH em excesso} \Rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{++} \end{array} \right.$								

Tabela 9

Caso a solução em estudo, contendo 2º, 3º, 4º e 5º grupos, seja o filtrado do 1º grupo, como realmente ocorre no andamento geral, devemos antes de precipitar o 2º grupo proceder da seguinte maneira:

a) ao filtrado do 1º grupo juntam-se algumas gotas de solução de  $\text{HNO}_3$  (a função deste  $\text{HNO}_3$  já foi explicada no andamento).

- b) o filtrado deve ser aquecido à ebulição até que haja pronunciada redução de volume.
- c) ao filtrado já concentrado junta-se o necessário excesso de HCl concentrado e procede-se ao andamento já descrito.

## 7.17 — Estudo dos Principais Compostos dos Cátions Pertencentes ao 1º Grupo

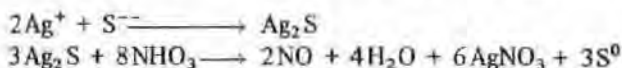
Fazem parte deste grupo os cátions prata, mercurioso e chumbo.

Como o chumbo também faz parte do 2º grupo suas principais reações, bem como as propriedades de seus principais compostos, já foram estudadas antes da separação dos cátions do 2º grupo.

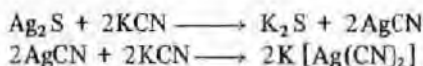
Como o  $K_{ps}$  do  $PbCl_2$  (forma sob o qual o chumbo é separado, como os demais cátions deste grupo), não é muito pequeno, haverá sempre no filtrado dos cloretos dos cátions deste grupo, suficiente quantidade de íons  $Pb^{++}$  para atingir o  $K_{ps}$  do  $PbS$ , quando procedemos à precipitação dos cátions do 2º grupo.

### Cátion Prata $Ag^+$

- 1) com  $H_2S$  forma um precipitado preto de  $Ag_2S$  que é pouco solúvel em água e também no  $NH_4OH$ , sendo solúvel no  $HNO_3$  diluído a quente.



O  $Ag_2S$  também se dissolve em soluções concentradas de cianetos-alcalinos transformando-se num complexo de superposição.



A precipitação do  $Ag_2S$  também ocorre se a prata estiver presente sob forma dos complexos  $[Ag(NH_3)_2]^+$  ou  $[Ag_2(S_2O_3)_3]^{--}$  ou ainda se for muito elevada a concentração dos íons  $S^{--}$  em relação aos íons  $CN^-$ .

- 2) com HCl diluído (ou com um cloreto solúvel, também em solução diluída), forma um precipitado branco de  $AgCl$ , de aspecto caseoso, o qual escurece quando exposto à luz (reação de fotólise pois o  $AgCl$  se decompõe sob ação da luz).



este precipitado se dissolve:

- na amônia transformando-se no complexo de interposição  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
- no próprio ácido clorídrico em concentração muito elevada, transformando-se no complexo de superposição  $[\text{AgCl}_2]^-$
- na solução de tiosulfato de sódio ou de potássio transformando-se no complexo de superposição  $[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{4-}$

*Obs.:* convém lembrar mais uma vez que, em todas as vezes que empregamos a denominação amônia ou hidróxido de amônio, estamos nos referindo à solução aquosa do gás  $\text{NH}_3$ , ou seja, ao sistema:



Contudo, de acordo com a I.U.P.A.C., deve-se empregar a denominação "amônia", para a substância  $\text{NH}_3$ .

Formulemos as quatro reações considerando em cada caso apenas a reação global:

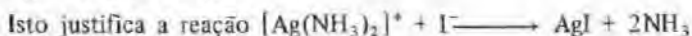
- $\text{AgCl} + 2\text{NH}_4\text{OH} \longrightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2] \text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{AgCl} + \text{HCl} \longrightarrow \text{H} [\text{AgCl}_2] \text{ (ácido dicloro argêntico)}$
- $2\text{AgCl} + 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{Na}_4 [\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3] + 2\text{NaCl}$
- $\text{AgCl} + 2\text{KCN} \longrightarrow \text{K} [\text{Ag}(\text{CN})_2] + \text{KCl}$

*Obs.:* há autores que consideram o ânion complexo com tiosulfato como sendo  $[\text{AgS}_2\text{O}_3]^-$  ou ainda  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$ .

- forma com solução de KI um precipitado amarelo de AgI que é insolúvel no  $\text{NH}_4\text{OH}$ , mas perfeitamente solúvel no cianeto de sódio (ou de potássio) e também no tiosulfato de sódio (ou de potássio), transformando-se nos complexos já citados, e formulados anteriormente (c e d)

*Nota:* Elevada concentração de KI também dissolve o AgI. As razões pelas quais o AgI não se dissolve na amônia e sim nos tiosulfatos e nos cianetos alcalinos, são as seguintes.

- o cátion  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  fornece maior concentração de cátions  $\text{Ag}^+$  do que o AgI.
- os ânions  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  e  $[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{4-}$  sendo complexos bem mais estáveis do que o cátion  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ , fornecem menor concentração de cátions  $\text{Ag}^+$  do que o AgI.



- 4) Com solução de KBr forma um precipitado amarelado de AgBr com propriedades idênticas às do AgI, quanto à solubilidade; contudo é parcialmente solúvel na amônia diluída, e bem mais solúvel em amônia concentrada.
- 5) com solução de  $K_2CrO_4$  forma um precipitado vermelho-acastanhado de  $Ag_2CrO_4$  insolúvel no ácido acético, mas solúvel no ácido nítrico diluído e no hidróxido de amônio.



(procure formular as reações de dissolução citadas, lembrando que em meio ácido o radical  $CrO_4^{--}$  se transforma no radical  $Cr_2O_7^{--}$  e que a dissolução pelo hidróxido de amônio, conduz à formação do complexo cromato de diamín-prata).

- 6) com solução de  $K_2Cr_2O_7$  forma um precipitado castanho-avermelhado de  $Ag_2Cr_2O_7$  que se transforma no  $Ag_2CrO_4$  por fervura. Este precipitado se dissolve nos mesmos solventes do  $Ag_2CrO_4$ .
- 7) com solução de NaOH forma um precipitado castanho de  $Ag_2O$  que é insolúvel no excesso de reagente.



Este precipitado é solúvel na "amônia", no tiosulfato, no cianeto, no ácido nítrico e no carbonato de amônio.

### *Cátion Mercurioso $Hg_2^{+}$*

- 1) com  $H_2S$  forma um precipitado preto de HgS junto com mercúrio metálico (havendo portanto uma auto-óxido-redução do cátion mercurioso sendo pois esta, a diferença com o cátion mercúrico



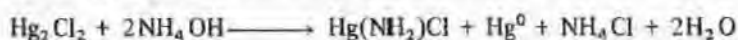
o precipitado é solúvel nos polissulfetos alcalinos, porém parcialmente solúvel no sulfeto de potássio, uma vez que o  $Hg^0$  não se dissolve.

- 2) com HCl diluído ou com cloretos solúveis forma um precipitado branco de  $Hg_2Cl_2$  (calomelanos) que é insolúvel em água quente e nos ácidos diluídos a frio, dissolvendo-se contudo na água régia. Sob a ação da amônia o precipitado enegrece, uma vez que se forma o amino-cloreto de mercúrio que é branco, e mercúrio metálico que finamente dividido é quase preto.

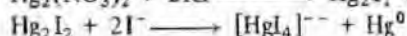
- a) reação de formação do  $Hg_2Cl_2$



b) reação do precipitado formado com o amônio



3) com solução de KI forma um precipitado verde amarelado de  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  que se dissolve no excesso do reativo, transformando-se no complexo  $[\text{HgI}_4]^-$  numa reação de auto-óxido-redução.



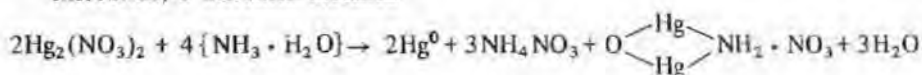
4) com solução de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  forma à ebulição um precipitado vermelho de  $\text{Hg}_2\text{CrO}_4$



5) com solução de  $\text{SnCl}_2$  em excesso o cátion mercurioso se transforma em mercúrio metálico o qual, finamente dividido é quase preto.



6) com  $\text{NH}_4\text{OH}$  forma um precipitado preto constituído por um sal amino-mercúrico, e mercúrio metálico



## 7.18 — Separação Sistemática dos Cátions do 1º Grupo ou Grupo do HCl

Como foi explicado anteriormente, o chumbo não precipita totalmente neste grupo, mas também no 2º grupo, isto porque o  $K_{\text{psPbS}} = 4,2 \times 10^{-28}$  e o  $K_{\text{psPbCl}_2} = 2,4 \times 10^{-4}$ , havendo portanto suficiente concentração de íons  $\text{Pb}^{++}$  no filtrado do 1º grupo, para ultrapassar o produto de solubilidade do  $\text{PbS}$ .

Suponhamos uma solução contendo os cátions dos quatro grupos anteriores ( $\text{K}^+ \dots \text{Ca}^{++} \dots \text{Ni}^{++} \dots \text{As}^{+++} \dots \text{Cd}^{++} \dots$ ) e mais os cátions pertencentes ao primeiro grupo, ou sejam  $\text{Ag}^+ \text{Hg}_2^{++} \text{Pb}^{++}$ .

1) À solução em estudo junta-se ligeiro excesso de ácido clorídrico mais ou menos 6N (a concentração não deve ser mais elevada, uma vez que provocaria a dissolução dos cloretos de chumbo e de prata os quais se transformariam nos íons complexos  $[\text{AgCl}_2]^-$  e  $[\text{PbCl}_4]^{--}$ , também não deve ser menor do que a indicada, uma vez que isto poderia provocar a precipitação do antimônio e o bismuto sob forma de precipitados brancos  $\text{SbOCl}$  e  $\text{BiOCl}$  junto aos cloretos do 1º grupo).

Todos os cátions pertencentes aos demais grupos permanecem em solução e os do 1º grupo precipitam na forma de cloretos, todos, como já sabemos, de cor branca.  $\text{AgCl}$ ,  $\text{PbCl}_2$ , e  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .

O filtrado deve ser concentrado e, em seguida, fortemente acidulado, ainda com  $\text{HCl}$  concentrado (gotas de  $\text{HNO}_3$  conc.) e ter o tratamento já indicado para a separação dos cátions do 2º grupo.

- 2) O precipitado deve ser lavado com água contendo  $\text{HCl}$  e, em seguida, ser tratado mesmo sobre o filtro com água quente. Com este tratamento haverá dissolução do  $\text{PbCl}_2$ , que então passará ao filtrado, completamente dissociado (este filtrado deve ser recolhido num béquer à parte).

### 3) Identificação do cátion chumbo

À algumas gotas do filtrado (ainda quente) junta-se solução de dicromato de potássio em meio acético e obtém-se um precipitado amarelo de  $\text{PbCrO}_4$  que é solúvel no ácido nítrico e nos hidróxidos alcalinos (veja esta e demais reações de identificação do chumbo no estudo geral dos cátions do 2º grupo).

Observe ainda que do simples resfriamento da solução que encerra o  $\text{PbCl}_2$  este reprecipita.

### 4) Identificação do cátion Prata e do cátion Mercurioso

Aos cloretos de prata e de mercúrio I, ainda sobre o filtro, junta-se amônia. Como já sabemos, com este tratamento tem-se a transformação do  $\text{AgCl}$  no complexo solúvel cloreto de diamina-prata.

À solução formada junta-se ácido nítrico e obtém-se novamente o precipitado branco de  $\text{AgCl}$  o qual pode ser novamente dissolvido pela adição de excesso de amônia. Fica assim reconhecido o cátion prata.

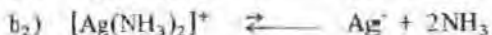
Sobre o filtro observaremos um precipitado escuro, quase preto, devido ao mercúrio metálico que encobre o precipitado branco de  $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$  (aminocloreto de mercúrio). Isto já identifica o cátion mercurioso (veja esta e outras reações de identificação dos cátions prata e mercurioso).

*Nota:* Como último exercício de aplicação dos complexos vejamos sucintamente, como se forma o complexo  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  e como se dá a reprecipitação do  $\text{AgCl}$ .

- a) reação de formação do complexo:



- b) reação de dissociação do complexo:



c) o ácido nítrico após reagir com o excesso de  $\text{NH}_4\text{OH}$  retira o  $\text{NH}_3$  do equilíbrio  $b_2$  e então os equilíbrios  $b_1$  e  $b_2$  se deslocam pronunciadamente para a direita, com o que as concentrações dos íons  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Cl}^-$  vão aumentando gradativamente até ultrapassar o  $K_{ps}$  do  $\text{AgCl}$  (quando o meio se tornar ácido, teremos a reprecipitação praticamente completa do  $\text{AgCl}$ ).

### 7.19 — Esquema da Separação dos Cátions do 1º Grupo

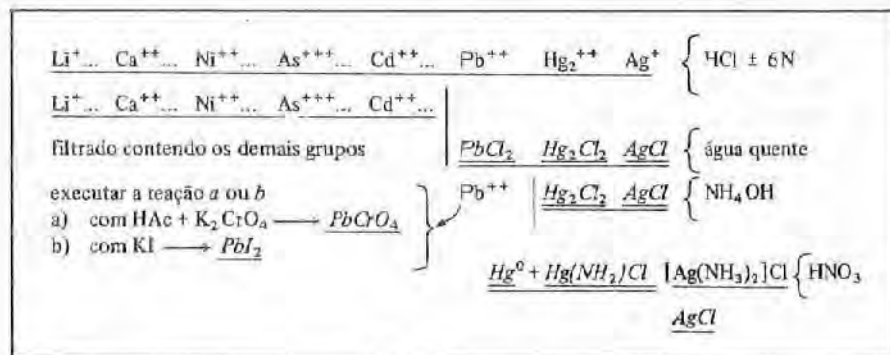


Tabela 10



---

## *Resíduos Insolúveis e Cátions Raros*

### **8.1 — Considerações Gerais sobre Resíduos Insolúveis, e Tipos de Resíduos**

De um modo geral costuma-se designar "resíduo insolúvel" à substância (natural ou não) insolúvel ou pelo menos dificilmente solúvel nos principais reagentes, comumente empregados como dissolventes.

Entre as substâncias classificadas como resíduos insolúveis encontramos, por exemplo, certos óxidos como  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  etc. que são substâncias naturais.

Contudo, estes mesmos óxidos, como outros, podem aparecer no andamento de uma análise por inevitável (ou às vezes desnecessária) calcinação; Logo, um material que inicialmente não apresentava o que denominamos resíduo insolúvel, poderá, no decorrer dos trabalhos, passar a apresentar uma dificuldade desta natureza.

### **8.2 — Verificação da Presença de Resíduos**

Para constatarmos a presença ou não de uma substância deste tipo, originariamente presente ou formada como consequência de certas operações no decorrer dos trabalhos, devemos proceder da seguinte maneira:

- a) se for insolúvel em água, junta-se HCl diluído primeiramente a frio e em seguida a quente (neste caso basta aquecer o sistema já com o HCl diluído),
- b) se o tratamento anterior não resolver, junta-se HCl concentrado, primeiramente a frio e, se necessário, devemos aquecer à ebulição.
- c) se os tratamentos anteriores não resolverem, separa-se o resíduo da solução clorídrica, por decantação e se necessário por filtração e junta-se, a ele, três

partes de HCl concentrado e uma de HNO<sub>3</sub> concentrado (mistura esta como sabemos, denominada água régia). Caso não se dissolva a frio, ferve-se.

Se com este novo tratamento houver dissolução pelo menos parcial, separa-se a solução correspondente do resíduo restante, por decantação (ou por filtração) e damos à solução o andamento conveniente.

O resíduo que ficar no bequer deve ser lavado com água e em seguida, separado por decantação. Se ele estiver no filtro, a lavagem pode ser feita dirigindo-se a ele um jato de água com auxílio de uma pisseta e então a água de lavagem é deixada escoar naturalmente.

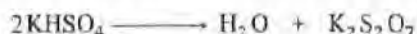
Uma vez isolado o resíduo, por quaisquer das operações indicadas, devemos observar o seguinte:

- a) se for branco, pode conter: BaSO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaF<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, um fosfato ou um silicato etc.
- b) se for colorido, pode conter Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (castanho), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (verde), etc.

### 8.3 — Procedimento para o Tratamento de Resíduos e de Sistemas que possam conter Certas Substâncias Orgânicas

1) prevendo que nele possa estar presente um óxido como por exemplo Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou ainda um outro óxido que também possa ser transformado em sulfato, faz-se a fusão do resíduo com bissulfato de potássio (esta operação deve ser realizada em cadinho de porcelana).

O pirossulfato é obtido por aquecimento do hidrogeno sulfato de potássio a 500°C no cadinho onde será feita a fusão.



*Nota:* embora seja possível a dissolução de certos óxidos desta natureza, por ebulição contínua e demorada com HCl concentrado, é preferível não só pela rapidez, mas sobretudo pela segurança, proceder-se à fusão com o pirossulfato.

Devemos misturar uma parte do resíduo com dez partes de pirossulfato (a mistura deve ser bem pulverizada).

O cadinho é colocado num triângulo de porcelana, o qual substitui a tela de amianto. O triângulo deve ficar apoiado no tripé de acordo com a fig. 39. Se em lugar do bico de Bunsen empregarmos o de Teclú a fusão será facilitada.

Tampa-se o cadinho e aquece-se até que a massa fundida se torne clara. Em seguida deixa-se quase esfriar e transporta-se o cadinho para um bequer com água quente em quantidade suficiente para remover e dissolver (se for o caso) a massa fundida.

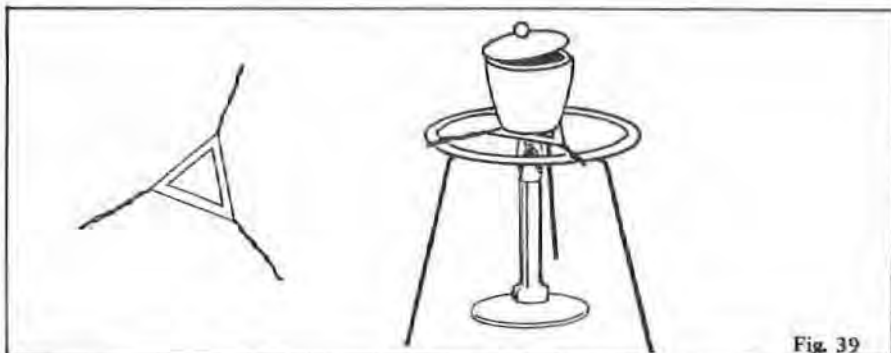


Fig. 39

Obtida a solução dos sulfatos (dos metais provenientes dos óxidos que constituíam o resíduo ou parte do resíduo inicial), procede-se ao andamento conveniente, como de costume.

Vejamos o que se passa com os óxidos supondo que estes sejam  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :



Caso ainda continue insolúvel uma parte do resíduo, esta poderá ser substituída de um ou mais de outros possíveis resíduos tais como: fosfatos, sulfatos, silicatos etc.

2) uma vez separado este resíduo procede-se da seguinte maneira:

a) ainda num cadinho de porcelana, mistura-se o resíduo (ou o restante do resíduo), com o sistema formado por  $\text{K}_2\text{CO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  em partes iguais (isto para se ter aproximadamente uma mistura eutética).

Uma mistura se diz eutética quando seu ponto de fusão além de ser inferior aos pontos de fusão de seus constituintes é o menor que se pode obter pela mistura dos mesmos. A temperatura mais baixa obtida pelas diferentes misturas dos referidos constituintes se denomina mistura eutética (eutético procede do grego eutectos, que significa fundir com facilidade).

Um exemplo de mistura ou liga eutética cujos dados são bem conhecidos é formada pelos metais Pb e Sb. O ponto de fusão do Pb é igual a  $327,4^\circ\text{C}$  e o ponto de fusão do Sb é  $630,5^\circ\text{C}$ . A mistura formada por 87% de Pb e 13% de Sb e 13% de Sb funde a mais ou menos  $246^\circ\text{C}$  sendo esta a temperatura eutética.

Com a mistura formada pelos carbonatos indicados para a fusão, e mais o resíduo em estudo pode-se, inclusive, obter uma temperatura inferior à eutética correspondente aos dois carbonatos. A temperatura eutética da mistura dos dois carbonatos é igual a  $750^\circ\text{C}$ , sendo  $850^\circ\text{C}$  o ponto de fusão do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $890^\circ\text{C}$  o ponto de fusão do  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

O resíduo e a referida mistura devem ser reunidos na proporção de uma parte dele para 6 partes da mistura.

O aquecimento deverá continuar até a fusão completa do sistema (poderá inclusive haver desprendimento de  $\text{CO}_2$ , dependendo da natureza do resíduo).

Nestas condições os sais insolúveis poderão ser transformados em carbonatos alcalino-terrosos ou em silicato de sódio desde que o resíduo insolúvel seja o  $\text{SiO}_2$ .

Os ânions passarão ao filtrado, uma vez que formam sulfatos ou silicatos alcalinos, que são solúveis.

b) dissolvem-se os carbonatos como de costume, e segue-se o andamento já conhecido. Os ânions que acompanhavam as cátions poderão ser pesquisados no filtrado.

As reações que ocorrem na fusão desde que haja um sulfato ou silicato são as seguintes:



Como vemos, estas reações são reversíveis e por esta razão devemos usar excesso de carbonato (ou ainda, um excesso da mistura dos dois carbonatos) de modo a deslocá-las para a direita e então teremos (praticamente) total transformação dos resíduos em  $\text{BaCO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .

Se apenas ocorrer a segunda reação e não houver outro resíduo a não ser o  $\text{SiO}_2$ , é claro que não teremos formação de nenhum precipitado e então a massa fundida será inteiramente solúvel em água.

Neste caso, procede-se a uma secagem de parte da solução com HCl concentrado, pelo menos três vezes (em cápsula de porcelana, em banho-maria).

A operação de secagem é feita da seguinte maneira:

- a) coloca-se a solução em questão, numa cápsula de porcelana em banho-maria, juntam-se umas gotas de HCl concentrado e aquece-se até a secagem (no interior da capela).
- b) após a primeira secagem, juntam-se novamente mais algumas gotas de HCl concentrado e repete-se a operação anterior por mais duas ou três vezes.

Terminada a operação, com auxílio de uma espátula transfere-se parte do produto da secagem para um tubo de ensaio e parte para um outro tubo de ensaio.

Num dos tubos junta-se HCl e no outro junta-se NaOH.

Caso o produto da secagem seja insolúvel no HCl e solúvel no NaOH concluiremos que o resíduo era  $\text{SiO}_2$ .

Todavia, se o resultado da fusão do resíduo com os carbonatos resultar na formação de um carbonato insolúvel na água, filtra-se e executa-se a secagem descrita, no filtrado do carbonato formado (ou dos carbonatos formados).

Neste caso, um resultado positivo poderia indicar a presença de um silicato no resíduo.

Contudo, devemos também executar no filtrado a pesquisa do íon  $\text{SO}_4^-$  e se o resultado for positivo, concluiremos que um ou mais sulfatos poderiam estar presentes no resíduo inicialmente considerado. Todavia, não devemos afastar a hipótese de algum resíduo continuar existindo.

Com o precipitado dos carbonatos, executa-se como foi indicado inicialmente, o andamento conhecido.

Suponhamos que o trabalho com estes carbonatos revele que os cátions correspondentes sejam o  $\text{Mg}^{++}$  e o  $\text{Ba}^{++}$  e que ainda tenham sido revelados no filtrado, o íon  $\text{SO}_4^-$  além de ter sido positivo o resultado do ensaio com o produto da secagem com o HCl.

Suponhamos ainda que mais nenhum resíduo insolúvel tenha restado após a referida fusão com os carbonatos.

Neste caso, podemos concluir que o resíduo (produto natural analisado) era constituído de  $\text{BaSO}_4$  (baritina) e provavelmente de  $\text{H}_2\text{Mg}_3(\text{SiO}_3)_4$  (talco), e ainda de  $\text{SiO}_2$  como também de um metassilicato que igualmente tenha resistido aos testes de solubilidade.

3) Se ainda houver resíduo branco que tenha resistido às fusões anteriores, pode ser que se trate de  $\text{CaF}_2$  (fluorita).

Previendo esta possibilidade, devemos proceder da seguinte maneira:

- o resíduo em questão é transportado para um cadinho de chumbo e recoberto com ligeiro excesso de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado,
- o cadinho é colocado sobre a tela de amianto e submetido a aquecimento brando e demorado até que se dê a evaporação completa do excesso de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Esta operação deve ser executada na capela pois o HF desprendido é muito nocivo quando inspirado.

A reação do processo é a seguinte:



Como o sulfato obtido nestas condições (da mesma maneira que o natural) é dificilmente solúvel, teremos que submetê-lo à fusão com a mistura dos carbonatos de sódio e de potássio, seguindo, portanto, o andamento descrito em (2).

4) Caso ainda se constate a presença de um resíduo, este poderá ser um óxido como o  $\text{SnO}_2$  natural (cassiterita) ou  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  que o tetróxido de antimônio ou

antimoniato antimoniOSO. Neste caso, procede-se a uma fusão com  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{S}^0$  num cadinho de platina.

Com este tratamento, estes dois resíduos são transformados em sulfossais solúveis de acordo com as reações:



Em seguida coloca-se o cadinho quase frio em água quente para que esta remova toda a massa fundida (repetir a mesma operação já empregada em (1) para retirar os sulfatos do cadinho de porcelana após a fusão com o pirossulfato).

Se ainda persistir algum resíduo, este deve ser separado por filtração. Ao filtrado (que pode conter um ou mais sulfoânions) junta-se  $\text{HCl}$  ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluído até que a solução se torne ácida e então teremos a precipitação do  $\text{SnS}_2$  ou do  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  ou mesmo dos dois sulfetos, desde que tenhamos partido inicialmente dos dois óxidos correspondentes.

De posse de um ou dos dois sulfetos em questão é só seguir o andamento conveniente.

Por julgarmos o suficiente este aparelho geral sobre o tratamento de alguns resíduos, vejamos que cuidados devemos tomar na certeza da presença de certas substâncias orgânicas eventualmente presentes.

Algumas substâncias orgânicas podem em determinadas condições formar com certos cátions, precipitados (no caso, resíduos) ou então íons complexos estáveis, impedindo que os mesmos precipitem com o reativo adequado ou, ainda, com o reativo de grupo. Entre as substâncias capazes de provocar tais fenômenos temos: ácido oxálico, ácido tartárico, ácido cítrico, bem como açúcares e amido.

O alumínio e o ferro, por exemplo, na presença de tais substâncias, apenas precipitam parcialmente, ou deixam de precipitar, quando a eles juntamos cloreto de amônio e hidróxido de amônio. Embora nestes dois casos os complexos citados não constituam resíduo, são, pelo motivo explicado, igualmente indesejáveis. As substâncias citadas podem, ainda, em condições determinadas para a separação de certos cátions, formar compostos insolúveis com cátions pertencentes a grupos seguintes, e conseqüentemente, prejudicando, ao mesmo tempo, a separação sistemática de cátions pertencentes a dois ou mais grupos alcalinos. Assim sendo, torna-se necessária a destruição de tais substâncias, antes de se proceder ao andamento, principalmente dos cátions do 3º grupo.

Para isso coloca-se o material em estudo num cadinho de porcelana e incinera-se-o lentamente até que a massa de carvão (resultante deste tratamento) desapareça completamente.

*Nota:* 1) Às vezes prefere-se evaporar a seco o filtrado do 3º grupo, e ao produto da secagem junta-se ácido nítrico e evapora-se em cadinho de porcelana. Esta operação deve ser repetida até que se complete a oxidação do

carbono resultante. Contudo, se com este tratamento alguns óxidos insolúveis se formarem, executa-se a fusão com o pirossulfato e segue-se o tratamento descrito.

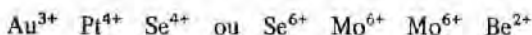
2) Para se constatar a presença de qualquer composto (resíduo ou não) que possua enxofre sob forma de um radical qualquer, veja reação de Hepar cap. 2.2.

#### 8.4 — Cátions raros — Separação e Identificação.

##### **Separação e identificação de Alguns Cátions raros que eventualmente podem estar presentes no material em estudo.**

Como entre os íons que passaremos a estudar figuram Se e Mo com números de oxidação +6, empregaremos para todos eles em lugar da repetição de sinais, a representação simplificada, que também é indicada pela I.U.P.A.C.

Suponhamos entre os cátions mais freqüentemente encontrados os seguintes cátions raros.



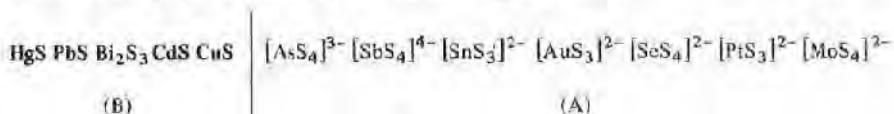
U (como  $\text{UO}_2^{2+}$  ou  $\text{U}_2\text{O}_7^{2-}$ ) e Ti (sob forma de íons complexos).

Vejamos de modo bem simplificado como identificar estes íons durante a separação sistemática dos cátions pertencentes aos diversos grupos. Para melhor situá-los entre os demais cátions, imaginemos presentes os cinco grupos e iniciemos o trabalho de acordo com o seguinte andamento.

HCl ]	1º grupo	2º grupo	3º grupo	4º grupo	5º grupo	{ A este filtrado seguir o andamento já conhecido, Introduzir H <sub>2</sub> S ...
	1º grupo	2º grupo	3º grupo	4º grupo	5º grupo	
filtrar e seguir o andamento	.....	.....	filtrado (1)	.....	.....	
	2º grupo	3º grupo	4º grupo	5º grupo	.....	
			..... filtrado (2)	.....		

Como os cátions citados estão no 2º e 3º grupos, iniciemos o trabalho de separação dos cátions do 2º grupo deixando para o final o tratamento do filtrado (2) do qual faz parte o 3º grupo, que inclui o restante dos cátions raros de que estamos tratando.

O 2º grupo já precipitado na forma de sulfeto, é tratado pelo  $(\text{NH}_4)_2\text{Sx}$  que apenas (como já sabemos), dissolve os sulfetos do subgrupo A, transformando-os nos sulfo-ânions correspondentes. Esta operação, como já vimos no andamento geral do 2º grupo, é realizada em cápsula de porcelana.



Após a separação dos dois subgrupos mediante filtração por decantação o subgrupo (B) que encerra os sulfetos que permaneceram insolúveis, recebe o tratamento já conhecido. Aos sulfo-ânions  $[\text{AsS}_4]^{3-}$ ,  $[\text{AuS}_3]^{2-}$  etc. junta-se HCl (1 para 1) e tem-se a reprecipitação dos sulfetos de As, Pt, Se, Au e Mo ficando em solução os cátions  $\text{Sn}^{4+}$  e  $\text{Sb}^{3+}$ . Quanto à separação e identificação destes dois cátions, seguir o andamento já conhecido. Aos demais sulfetos (que são os reprecipitados), juntam-se aproximadamente 2 ml de solução de  $\text{NH}_4\text{OH} \pm 7\text{N}$ , agita-se bem e centrifuga-se. Com este tratamento, permanecem indissolvidos os sulfetos de ouro e de selênio enquanto os outros três se dissolvem. Filtra-se por decantação (filtrado 3).

### Reconhecimento do Au e do Se

Ao precipitado já separado por decantação, juntam-se gotas de solução de água régia. Elimina-se o excesso de ácido por aquecimento e finalmente dilui-se com água a mais ou menos 1 ml. Uma coloração amarela na solução já é indício da presença do ouro. À solução formada junta-se solução concentrada de ácido oxálico ( $\pm 5$  ml); ferve-se e centrifuga-se. Um resíduo castanho indica a presença do ouro.

Para o reconhecimento do Se, após retirar o ouro mediante filtração por decantação, neutraliza-se a solução e em seguida junta-se igual quantidade de ácido sulfúrico, aproximadamente 18 M, e gotas de solução de hidrogeno sulfeto de amônio concentrado. Por fervura do sistema tem-se um precipitado vermelho, ou uma coloração vermelha, o que evidencia a presença do selênio. O aparecimento do precipitado ou da coloração pode não se dar imediatamente.

### Reconhecimento do As, Pt e Mo

Ao filtrado (3) que encerra os ânions  $[\text{AsS}_4]^{3-}$ ,  $[\text{PtS}_3]^{2-}$  e  $[\text{MoS}_4]^{2-}$  juntam-se gotas de ácido nítrico concentrado (até que o sistema se torne francamente ácido) e ferve-se até torná-lo bem claro, adicionando-se-lhe, se necessário, gotas de ácido clorídrico concentrado.

Em seguida, este sistema é aquecido até que se torne quase seco, e finalmente diluído a mais ou menos 3 ml. A solução resultante é dividida em três partes e, em cada uma delas, reconhecemos um dos três cátions.



### ***Reconhecimento do Mo***

Num pequeno tubo de ensaio contendo uma parte da solução juntamos uma ou duas gotas de solução de  $K_4[Fe(CN)_6]$  e se o Mo estiver presente teremos a formação do ferrocianeto de molibdilo que é um precipitado castanho de fórmula  $(MoO_2)[Fe(CN)_6]$ . Este sal se dissolve no hidróxido de sódio e também, no hidróxido de amônio.

### ***Reconhecimento da Pt***

Em outra parte da solução coloca-se um cristal de KCl e um pouco de álcool etílico. Sob agitação forma-se um precipitado amarelo e cristalino de  $K_2[PtCl_6]$  que é solúvel no hidróxido de sódio.

### ***Reconhecimento do As***

Com a última porção da solução executa-se o ensaio do arsênio como fizemos no andamento geral do subgrupo (A) do 2º grupo.

### ***Reconhecimento dos Cátions Raros que Fazem Parte do 3º Grupo***

Entre os diversos cátions raros que fazem parte deste grupo, vejamos como identificar os seguintes:  $Be^{2+}$  U (na forma de  $U_2O_7^{2+}$  ou de  $U_2O_7^{2-}$ ) e do Ti que, com número de oxidação +4, encontra-se em solução sob forma de íons complexos, como já sabemos.

### ***Identificação do Be***

Após a separação dos sulfetos de níquel e de cobalto e posteriormente do hidróxido de ferro mais o dióxido de manganês hidratado junto aos quais também se encontram  $Ti(OH)_4$  e  $Na_2U_2O_7$ , tem-se no filtrado, além do ânion cromato, os hidróxi-complexos correspondentes aos cátions zinco, alumínio e berílio. Depois de se proceder a destruição dos complexos, com HCl diluído, teremos ao precipitar o alumínio com hidróxido de amônio, a precipitação também do  $Be(OH)_2$ . Uma vez separados estes dois precipitados (por filtração), podemos solubilizar o  $Be(OH)_2$  com solução concentrada de carbonato de amônio a frio ou com solução de bicarbonato de sódio a 10%. Neste caso, devemos identificar o alumínio no precipitado restante pelo "azul de Thenard", uma vez que a solubilização do  $Be(OH)_2$  nem sempre é total. Por adição cuidadosa de ácido clorídrico diluído no filtrado, tem-se a reprecipitação do  $Be(OH)_2$ , contudo um excesso de ácido o dissolve. Outro método baseia-se na formação do complexo  $[Be(OH)_4]^{2-}$  que sendo mais fraco do que o complexo  $[Al(OH)_4]^-$ , por aquecimento fornece o  $Be(OH)_2$  em quantidade suficiente para que a prova possa ser considerada positiva. Este fenômeno praticamente não ocorre com o outro complexo.

## Identificação do Ti

Como vimos a princípio, o titânio encontra-se sob a forma de  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  junto aos precipitados que encerram ferro, manganês e urânio (uranato).

Uma parte deste precipitado, depois de seco (mesmo sobre o filtro), deve ser misturado com um ligeiro excesso de bissulfato de potássio e transportado para um cadinho de porcelana. Por fusão do sistema (veja resíduos insolúveis), teremos todos os hidróxidos transformados em sulfatos. Por diluição com excesso de água tem-se formação do  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ . Por filtração separa-se o  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  ou  $\text{H}_4\text{TiO}_4$ . Este precipitado que é branco e gelatinoso é denominado ácido ortotitânico. Se a hidrólise se der a quente forma-se o  $\text{TiO}(\text{OH})_2$  que é o ácido metatitânico. O  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  é solúvel em ácidos minerais, porém o  $\text{TiO}(\text{OH})_2$  já é praticamente insolúvel em ácidos diluídos. Em seguida dissolve-se o precipitado numa mistura de ácido sulfúrico diluído e concentrado na proporção de 1 para 1, e juntam-se gotas de solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , resultando deste tratamento um complexo solúvel cuja cor vai do amarelo ao alaranjado, provavelmente de fórmula  $\text{H}_2[\text{TiO}_2 \cdot (\text{SO}_4)_2]$ .

*Nota:* O  $\text{TiO}_2$  pode também ser encontrado no resíduo e neste caso, como já foi explicado, executa-se a fusão com o bissulfato de potássio, e depois da conveniente diluição, o titânio pode ser pesquisado da maneira como acabamos de descrever.

## Reconhecimento do U (uranato)

Como cátion ele forma o urânio  $\text{UO}_2^{2+}$  e como ânion o diuranato  $\text{U}_2\text{O}_7^{2-}$  havendo sempre em solução, um equilíbrio entre estes dois íons, ou seja:



Portanto, em meio alcalino, temos uranatos, e em meio ácido os sais de urânio. Com  $\text{H}_2\text{S}$  em meio ácido este cátion não precipita, e por esta razão pertence ao 3º grupo, porém o que precipita é o sulfeto de urânio VI.

Este precipitado que é castanho, é solúvel nos ácidos diluídos e no carbonato de amônio. Por dissolução em carbonato de amônio ele se transforma no complexo  $(\text{NH}_4)_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  carbonato de urânio amônio, ficando a solução fracamente amarela.

Com hidróxido de amônio ou de sódio o cátion urânio forma um precipitado amarelo e amorfo de fórmula  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$  que também se dissolve em ácidos diluídos. Em solução neutra ou fracamente acética este cátion forma com o íon ferrocianeto um precipitado castanho de fórmula  $(\text{UO}_2)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  solúvel no ácido clorídrico diluído. Este precipitado, sob ação do hidróxido de sódio, se transforma no  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$  cujas características já foram mencionadas.

Como já foi explicado ao iniciarmos o estudo dos cátions raros do 3º grupo o urânio encontra-se precipitado sob a forma de  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$  junto aos hidróxidos de ferro, dióxido de manganês hidratado e ácido ortotitânico. Logo, parte deste conjunto de precipitados deve ser tratado com carbonato de amônio concentrado e quente. Com este tratamento o dióxido de urânio se dissolve transformando-se no complexo de fórmula  $(\text{NH}_4)_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ . À solução já preparada adiciona-se ácido acético até que ela se torne levemente ácida e, finalmente, ferrocianeto de potássio ou então hidróxido de sódio. Pelos resultados obtidos, de acordo com as reações já conhecidas, saberemos da presença ou não do urânio, que dependendo das condições é identificado como cátion  $\text{UO}_2^{2+}$  ou como ânion  $\text{U}_2\text{O}_7^{2-}$ .



## Bibliografia

- ALEXEEV, V.N. *Analyse Quantitative*. Moscou: Mir, 2ª ed., 1970.
- ARAS, A.P. *Tratado de Química General*. Tomos I e II, 1ª edição, 1942/43.
- CURTMANN, L.S. *Qualitative Chemical Analysis*. Nova York: Macmillan, 10ª edição, 1950.
- KRAULEDAT, W.G. *Notação e Nomenclatura de Química Inorgânica* (antiprojeto do Ministério de Educação e Cultura) Rio de Janeiro, 1960.
- KOLTHOFF, I.M. e SANDELL, E.B. *Tratado de Química Analítica Quantitativa General e Inorgânica* 4ª edição, 1960.
- MAHAN, B.H. *Química, um curso universitário*. 2ª edição, brasileira revisada, 1972.
- MARTI, F.B.; LUCENA, F.; JIMENO, S.A. *Química Analítica Qualitativa (teoria e semi-métodos)*, 1964.
- MOORE, N.J. *Physical Chemistry*, 4ª edição, Englewood-Cliffs, Prentice-Hall, 1972.
- FARTINGTON, J.R. *Química General e Inorgânica*. Versão castelhana da 1ª-4ª edição inglesa por I. Rui Alvares, 1950.
- RIESENFELD, E.H. *Manuel Pratique de Chimie Minerale (Analyse Qualitative et Preparations)*. Traduzido do alemão por F. Feldheim e J. Guéron, 1940.
- RHEINBOLDT, H. *Nomenclatura e notação de Química Inorgânica, por Heinrich Rheinboldt e Hércules Vieira de Campos*. São Paulo, 1954. Trabalho apresentado ao XI Congresso Brasileiro de Química de 4 a 10 de julho de 1954.
- SIENKO, M. e PLANE, R.A. *Química*. 4ª edição. Tradução de Ernesto Giesbrecht, Lélia Mennucci e Astrea Mennucci, 1972.
- TREADWELL, F.P. *Analytical Chemistry*. Nova York: Wiley, 9ª edição, 1937.
- VOGEL, A.I. *Química Analítica Qualitativa*. Versão castelhana de Miguel Catalano e Elsiades Catalano, 4ª edição, 1959.



Este livro foi impresso  
(com filmes fornecidos pela Editora)  
na Gráfica Editora Bisordi Ltda.,  
à Rua Santa Clara, 54 (Brás),  
São Paulo.