



INSTITUTO DE QUÍMICA

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Departamento de Química Analítica

Química Analítica Farmacêutica Experimental I – IQA124

Aulas práticas

ANALISE QUALITATIVA DE CÁTIONS, ÂNIONS E SAIS

Professores:

Cláudio Cerqueira Lopes

Rosângela Sabbatini Capella Lopes

Zélia Therezinha Custódio Leite

NORMAS GERAIS DE SEGURANÇA

- 1) O uso de óculos de segurança, guarda-pó, calça comprida, sapato fechado e cabelo preso são obrigatórios. Nenhum aluno será admitido ao laboratório sem a devida proteção individual.
- 2) Se houver algum tipo de ferimento nas mãos, providenciar o isolamento do ferimento com curativo, antes de iniciar as experiências.
- 3) Ao efetuar a diluição de um ácido obedecer à regra: adicione o ácido à água.
- 4) Ácidos e bases concentrados atacam a pele. Em caso de acidente com essas substâncias, lavar imediatamente e abundantemente com água corrente a parte atingida. Comunique ao professor.
- 5) Todas as operações onde ocorrem desprendimento de gases tóxicos devem ser executadas na capela, assim como evaporações, reduções de volume, etc.
- 6) A ingestão de alimentos sólidos ou líquidos é proibido no interior do laboratório.
- 7) Todo aquecimento deve ser efetuado em banho-maria ou placa de aquecimento. Jamais utilize diretamente a chama.
- 8) O uso de lentes de contato no laboratório é terminantemente proibido.

Deliberação aprovada na 7ª Reunião Ordinária da Congregação do Instituto de Química da UFRJ, em 13/10/1998.

CRITÉRIO DE AVALIAÇÃO DA DISCIPLINA IQA124-QUÍMICA ANALÍTICA FARMACÊUTICA EXPERIMENTAL I

Na avaliação da disciplina IQA124-Química Analítica Farmacêutica Experimental I, serão aplicadas duas (02) provas práticas e duas (02) provas teórico-práticas, que terão o mesmo peso. A média será calculada da seguinte forma:

$$\text{Média final} = \frac{\text{Média das provas práticas} + \text{Média das provas teórico - práticas}}{2} \geq 5$$

O aluno que obtiver a média igual ou maior do que cinco (5,0), estará aprovado.

Será permitida a realização da prova de segunda chamada, desde que justificada.

A presença as aulas práticas será obrigatória.

Valido a partir de 15/08/2007

LISTA DE ABREVIATURAS

- HAc – ácido acético
- Ac – acetato
- Ad – adicionar
- Δ - aquecimento
- BM – banho – Maria
- c – concentrado
- dec – decantado
- d – diluído
- ppt – precipitado
- TAA – tioacetamida
- s – sólido
- cent.- centrifugação
- pptç. - precipitação
- alc. - alcalinos

LISTA DE ÁCIDO E BASES UTILIZADAS NA DISCIPLINA

ÁCIDOS FORTES

- HCl – ácido clorídrico
- HNO₃ – ácido nítrico
- HClO₄ – ácido perclórico
- H₂SO₄ – ácido sulfúrico

ÁCIDOS FRACOS

- H₃CCOOH – ácido acético
- H₂S – ácido sulfídrico

BASES FORTES

- Ba(OH)₂ – Hidróxido de bário
- NaOH – Hidróxido de sódio

BÁSE FRACA

- NH₄OH – Hidróxido de amônia



PRIMEIRA PARTE DA DISCIPLINA 124

QUADRO 1 – Classificação dos cátions em grupos analíticos

Grupos	Cátions	Reagentes do grupo	Temperatura
I (cloreto insolúveis em HCl diluído)	Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}	HCl diluído	ambiente
II (sulfetos insolúveis em HCl diluído)	Cu^{2+} , Hg^{2+} Pb^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} As^{3+} , As^{5+}	Tioacetamida (H_2S) em meio ácido (HCl na faixa de 0,1 a 0,3 M).	100°C/BM
III A (hidróxidos insolúveis em NH_4OH diluído)	Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+}	NH_4OH (d) na presença de NH_4Cl (s)	ambiente
III B (sulfetos insolúveis em meio amoniacal)	Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} Ni^{2+}	Tioacetamida (H_2S) em meio amoniacal.	100°C/BM
IV (carbonatos insolúveis)	Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+}	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ na presença da mistura NH_4OH (d) e NH_4Cl (s)	ambiente
V (solúveis nos reagentes dos grupos anteriores).	Mg^{2+} , Na^+ , K^+ Li^+ , NH_4^+	Embora não exista reagente de grupo para estes cátions é preciso adição dos reagentes $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ para eliminar cátions dos grupos anteriores que não foram completamente precipitados e que interferem na identificação dos cátions deste grupo.	Δ BM e a seguir deixar em repouso. Se aparecer resíduo, abandonar.



ESQUEMA GERAL DE SEPARAÇÃO DE CÁTIONS EM GRUPOS

A 20 gotas de amostra contendo cátions dos grupos de I a V, adicionar 8 gotas de HCl 3N. Agitar com bastão. Se ocorrer pptç, centrifugar e verificar no sobrenadante se houve pptç completa. Centrifugar.

Precipitado

Ppt GRUPO I pode conter: $PbCl_2$,
 $AgCl$ e Hg_2Cl_2

Ver página

4

Sobrenadante

CÁTIONS DO GRUPO II, III, IV e V. Adição de NH_4OH (d) até pH levemente alcalino. Adição de HCl (d) até pH levemente ácido e mais 3 gts HCl (d). Ad. de 4 gts TAA, Δ BM. Centrifugar.

Precipitado

Ppt GRUPO II pode conter: PbS ,
 CuS , HgS e As_2S_3 .

Ver página

5

Sobrenadante

CÁTIONS DO GRUPO III, IV E V. Adição de HCl até pH fortemente ácido. Transferir para caçarola e aquecer para expulsar H_2S . Adição de NH_4Cl sólido, agitar com bastão. Adição de NH_4OH (d) até pH alcalino. Centrifugar.

Precipitado

Ppt SUBGRUPO IIIA pode conter:
 $Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ e $Al(OH)_3$.

Ver página

6

Sobrenadante

CÁTIONS DO SUBGRUPO IIIB, IV e V. Adição de 4 gotas de TAA, agitar com bastão e aquecer em BM. Centrifugar.

Precipitado

Ppt SUBGRUPO III B pode conter:
 ZnS e MnS .

Ver página

7

Sobrenadante

CÁTIONS GRUPO IV e V. Adicionar HCl até pH fortemente ácido. Transferir para caçarola, aquecer para expulsar H_2S e reduzir volume. Adição de NH_4Cl (s) e NH_4OH até pH alcalino. Transferir para tubo de ensaio e adicionar 10 gotas de $(NH_4)_2CO_3$. Centrifugar.

Precipitado

Ppt GRUPO IV pode conter:
 $BaCO_3$, $SrCO_3$ e $CaCO_3$.

Ver página

8

Sobrenadante

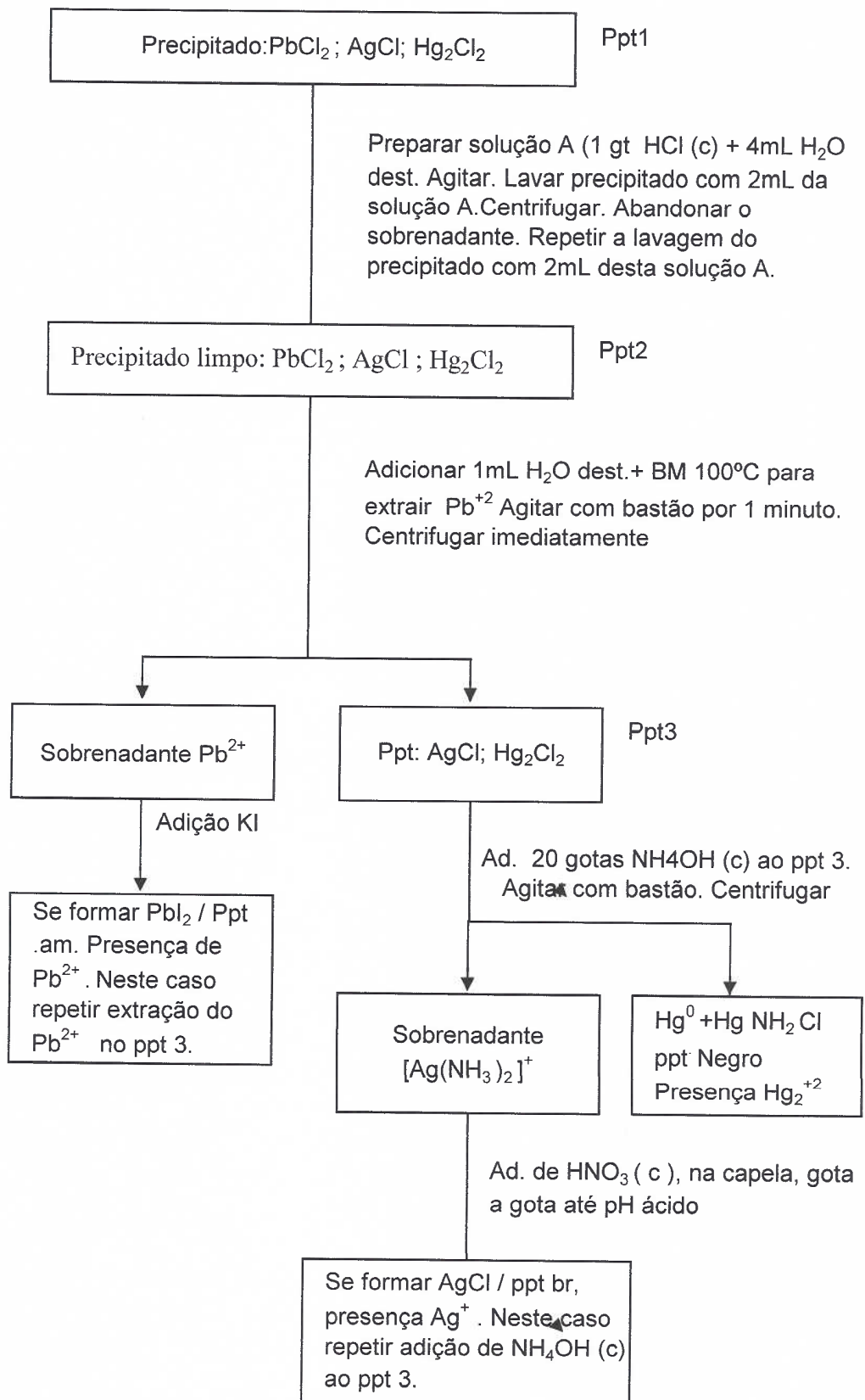
GRUPO V pode conter: Mg^{+2} , Na^{+1} e K^{+1}

Ver página

9



ESQUEMA DE SEPARAÇÃO DE CÁTIONS DO GRUPO I A PARTIR DO ESQUEMA GERAL





ESQUEMA DE SEPARAÇÃO DE CÁTIONS DO GRUPO II A PARTIR DO ESQUEMA GERAL

Ppt. Grupo II : $\text{CuS} + \text{HgS} + \text{PbS} + \text{As}_2\text{S}_3$. Adicionar gotas de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ suficiente para cobrir o ppt. + Δ BM brando (60°C). Centrifugar.

Ppt pode conter : $\text{PbS} + \text{HgS} + \text{CuS}$ (todos pretos). Lavar com H_2O destilada quente. Centrifugar. Abandonar água de lavagem. Repetir procedimento de lavagem por 2x. Ao ppt limpo + gotas de HNO_3 3N suficiente para cobrir o ppt. + Δ BM. Centrifugar.

Sobrenadante: $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2$. Adicionar HCl 6N até reação ácida : Se formar Ppt de As_2S_3 (amarelo) , presença de As. Forma também S^0 (branco).

Se continuar Ppt preto: $\text{HgS} +$ ppt branco de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{HgS}$: presença de Hg^{2+}

Sobrenadante: $\text{PbNO}_3 + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ Transferir para caçarola e adicionar 10 gotas de H_2SO_4 concentrado. Aquecer até cessar o desprendimento de SO_3

Se formar PbSO_4 (ppt branco): presença de Pb^{+2}

Sobrenadante: CuSO_4 . Adição de NH_4OH conc. até reação fortemente alcalina. Se formar $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ (solução azul) : presença de Cu^{+2}



ESQUEMA DE SEPARAÇÃO DE CÁTIONS DO GRUPO III- A, A PARTIR DO ESQUEMA GERAL

Ppt. Subgrupo III-A : $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (cor ferrugem) + $\text{Al}(\text{OH})_3$ (branco) + $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (esverdeado) todos gelatinosos. Preparar solução de lavagem: Misturar 4 gotas de NH_4Cl + 2mL de H_2O dest.e agitar.Lavar os ppts com esta solução, centrifugar e abandonar liquido de lavagem. Repetir procedimento de lavagem + 1x. Adicionar ao ppt limpo HCl (d) até dissolver o ppt. Transferir para caçarola e adicionar solç. de NaOH até reação alc. Adicionar 10 gotas de H_2O_2 10 volumes + aquecimento em BM. Repetir o tratamento com NaOH + H_2O_2 + aquecimento em BM por 2x. Acrescentar 1mL de H_2O dest. e agitar . Transferir para tubo de ensaio e centrifugar.

Se formar ppt $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ferrugem confirmar presença de Fe^{+3} através do ensaio 11 da página 25.

Sobrenadante amarelo: CrO_4^{-2} e pode conter também AlO_2^{-1} que é incolor. Adicionar HCl 6N até reação levemente acida + NH_4Cl sólido + NH_4OH até reação alcalina. Centrifugar.

Se formar $\text{Al}(\text{OH})_3$ (ppt branco gelatinoso), lavar com gotas de NH_4Cl até remover a cor amarela do CrO_4^{-2} . Com o ppt limpo fazer ensaio 8 da pg. 25 para confirmar presença de Al^{+3}

Sobrenadante amarelo : CrO_4^{-2} . Acidificar com HAc dil. e juntar gotas de $\text{Pb}(\text{Ac})_2$. Se formar ppt amarelo de PbCrO_4 , presença de Cr^{+3} .



ESQUEMA DE SEPARAÇÃO DE CÁTIONS DO SUBGRUPO III-B A PARTIR DO ESQUEMA GERAL

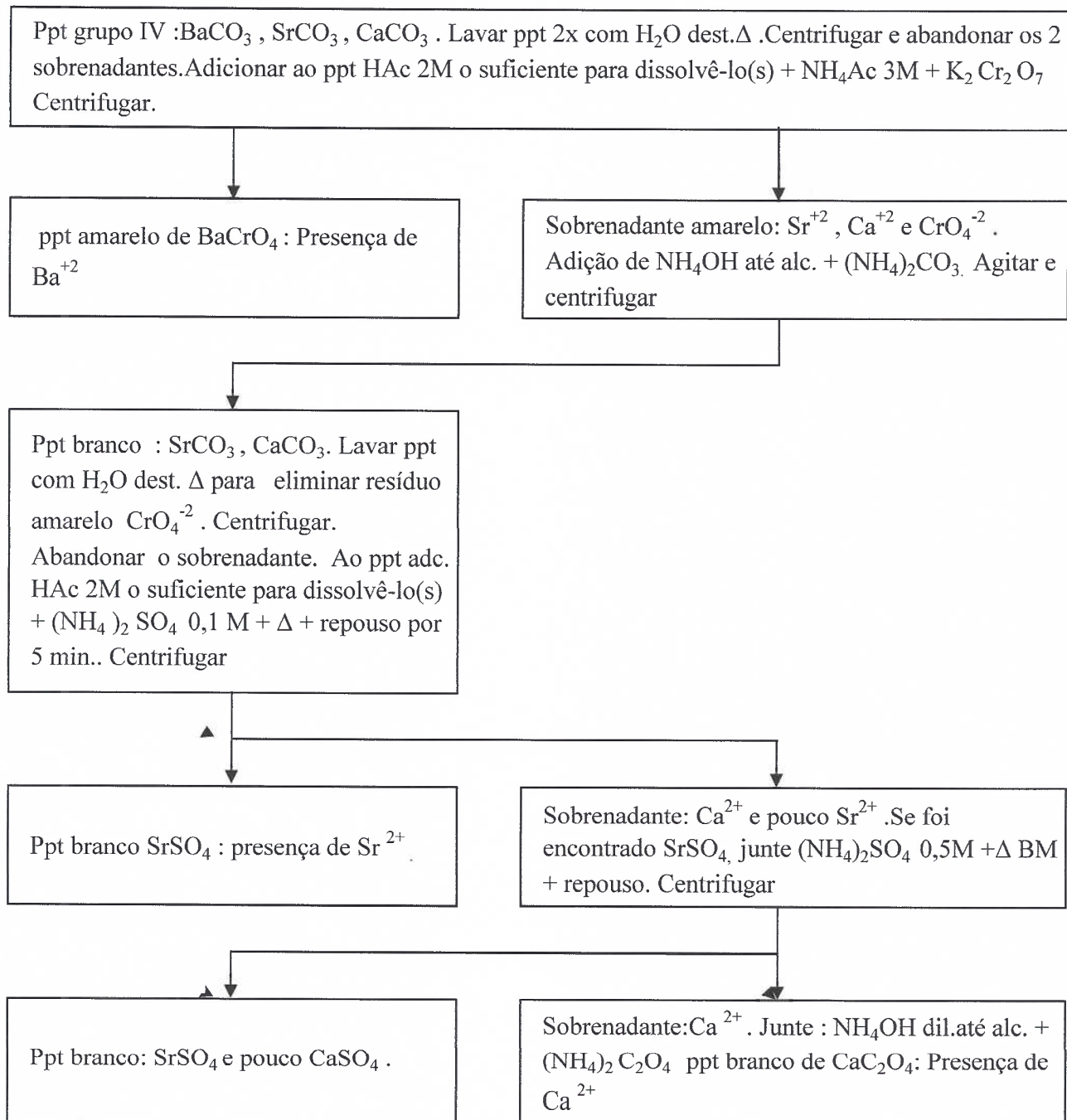
Ppt Subgrupo III-B pode conter: ZnS (branco) + MnS (róseo). Dissolver o ppt com HCl (d) e transferir para caçarola. Δ BM para expulsar H_2S e reduzir volume. Juntar NaOH + H_2O_2 + Δ BM + agitação. Repetir este tratamento 2x. Juntar 1 mL de H_2O dest. Centrifugar

Se formar ppt MnO_2 (castanho escuro):
Possível presença de Mn^{+2} . Fazer
ensaio 12 da pg. 25 para confirmar
presença de Mn^{+2}

Sobrenadante incolor : Possível
presença de ZnO_2 . Acidificar com HAc
dil. + TAA + Δ BM ($100^\circ C$). Se formar
ppt de ZnS (branco) : Presença de
 Zn^{+2}



ESQUEMA DE SEPARAÇÃO DE CÁTIONS DO GRUPO IV A PARTIR DO ESQUEMA GERAL





ESQUEMA DE SEPARAÇÃO DE CÁTIONS DO GRUPO V A PARTIR DO ESQUEMA GERAL

Sobrenadante do GRUPO V pode conter : Mg^{+2} , Na^{+1} , K^{+1} . Transferir este sobrenadante para caçarola, juntar 10 gotas de HNO_3 concentrado e Δ até próximo à secura. Repetir este tratamento por mais 2x. Em seguida adicionar, com proveta, 1,5 mL de H_2O destilada e agitar com bastão. Dividir em 3 porções iguais (passar para 3 tubos de ensaio) e efetuar a identificação dos cátions Mg^{+2} , Na^{+1} e K^{+1} , nesta ordem.

Identificação do Mg^{+2} :
Pg 21,
ensaio 1 (Magneson)

Identificação do Na^{+1} :
Pg 21, ensaio 5, item
3 (Uranyl-acetato de
zinco)

Identificação do K^{+1} :
Pg 21, ensaio 2
($HClO_4$)

VERIFICAÇÃO DAS REGRAS DE SOLUBILIDADE – AULA 1

Adicionar respectivamente em quatro tubos de ensaio 10 gotas de H₂O (dest) + 5 gotas das soluções dos seguintes sais:

a) AgNO₃ b) Pb(NO₃)₂ c) Cu(NO₃)₂ d) Ba(NO₃)₂

1) Adicionar 5 gotas de HCl (d) em cada tubo.

a) _____

b) _____

c) _____

d) _____

2) Adicionar mais 10 gotas de HCl (d).

a) _____

b) _____

c) _____

d) _____

3) Repetir os 4 ensaios do item 1, substituindo o HCl (d) por HNO₃ (d).

a) _____

b) _____

c) _____

d) _____

4) Repetir os 4 ensaios do item 1, substituindo o HCl (d) por H₂SO₄ (d)

a) _____

b) _____

c) _____

d) _____

5) Repetir os 4 ensaios do item 1, substituindo o HCl (d) por ácido acético (d).

a) _____

b) _____

c) _____

d) _____

6. Adicionar, respectivamente em quatro tubos de ensaio 10 gotas de H₂O dest. + 5 gotas da solução do reagente tioacetamida + 5 gotas das soluções dos sais dos itens: a, b, c e d e aquecer em banho-maria a 100°C.

a) _____

b) _____

c) _____

d) _____

Considerações:

1) Obtenção do H₂S.

2) Escurecimento do ppt de prata (fotoredução)

OBSERVAÇÃO:

Comparar os resultados obtidos nos experimentos anteriormente descritos com a tabela “Regras de Solubilidade”, pg.38.



AULA 1 – QUADRO DE REAÇÕES – REGRAS DE SOLUBIDADE				
	Ag⁺	Pb²⁺	Cu²⁺	Ba²⁺
HCl (diluído)				
HCl (diluído em excesso)				
HNO₃ (diluído)				
H₂SO₄(diluído)				
HAc (diluído)				
Tiocetamida e aquecimento a 100 °C (H₂S)				

Anotações:

<hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/>	<hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/>
---	---

VERIFICAÇÃO DAS REGRAS DE SOLUBILIDADE – AULA 2

1) Adicionar respectivamente em quatro tubos de ensaio 10 gotas de H₂O destilada + 5 gotas das soluções dos seguintes cátions.

a) AgNO₃ b) Pb(NO₃)₂ c) Cu(NO₃)₂ d) Ba(NO₃)₂

1) Adicionar 5 gotas de Na₂CO₃, em cada tubo agitar com bastão e observar .

a) _____

b) _____

c) _____

d) _____

2) Repetir o experimento 1 substituindo o Na₂CO₃ por NaI ou KI

a) _____

b) _____

c) _____

d) _____

3) Repetir o experimento 1 substituindo o Na₂CO₃ por K₂CrO₄.

a) _____

b) _____

c) _____

d) _____

4) Repetir o experimento substituindo o Na₂CO₃ por NaOH (d)

a) _____

b) _____

c) _____

d) _____

5) Repetir o experimento 1 substituindo o Na₂CO₃ por NH₄OH (d)

a) _____

b) _____

c) _____

d) _____

Considerações

(4b e 5b) H₂PbO₂ ou Pb(OH)₂ é anfótero, solúvel em meio ácido ou básico. (4c) Cu(OH)₂ gel azul insolúvel em excesso de reagente. (4d e 5d) se turvar formando ppt (branco) é devido a contaminação com CO₂ do ar formando BaCO₃.

(5c) pequena quantidade de NH₄OH forma um ppt azul do sal de amônio (NH₄)₂Cu(OH)₂SO₄ (sulfato dibásico duplo de cobre e amônio), que é solúvel em excesso de reagente NH₄OH, pois forma íons complexos tetraminocuprato II [Cu(NH₃)₄]⁺⁺, solúvel com uma coloração azul intenso.

Exercícios:

Pelos conhecimentos obtidos das aulas 1 e 2, como podemos efetuar a separação das seguintes misturas?

a) AgNO₃ e Cu(NO₃)₂ _____

b) AgNO₃ e Ba(NO₃)₂ _____

c) AgNO₃ e Pb(NO₃)₂ _____

d) Ba(NO₃)₂ e Cu(NO₃)₂ _____

OBSERVAÇÃO:

Comparar os resultados obtidos nos experimentos anteriormente descritos com a tabela “Regras de Solubilidade”, pg.38.



AULA 2 – QUADRO DE REAÇÕES – REGRAS DE SOLUBIDADE

	Ag⁺	Pb²⁺	Cu²⁺	Ba²⁺
Na ₂ CO ₃				
NaI				
K ₂ CrO ₄				
NaOH				
NH ₄ OH (d)				

Anotações:

<hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/>	<hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/>
---	---

CÁTIONS – CLASSIFICAÇÃO ANALÍTICA

Para fins de análise qualitativa os cátions mais comuns são colocados em 5 grupos de analíticos. Cada grupo de cátions é precipitado por um reagente geral chamado também de reagente de grupo. A única exceção é o V Grupo analítico, o qual não possui reagente de precipitação ou reagente de grupo, pois os seus cátions constituem o Grupo dos cátions solúveis. No caso do grupo I onde são alocados os cátions Ag^+ , Pb^{2+} e Hg_2^{2+} por adição do reagente geral HCl diluído a estes cátions, vai haver uma formação de precipitados brancos de AgCl , PbCl_2 e Hg_2Cl_2 . Se os cátions do grupo I estiverem presentes em uma mistura, após precipitarem juntos na forma de cloretos, podem ser separados porque em outras reações apresentam diversidade de comportamento conforme será visto em aula.

A utilização de outros reagentes apropriados vai fazer com que outros cátions sejam localizados nos demais grupos analíticos.



ENSAIOS PARA OS CÁTIOS DO GRUPO I - AULA 3

Para o estudo dos cátions do Grupo I serão utilizadas soluções dos sais de: AgNO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$.

1) Adicionar 10 gotas de cada solução dos sais citados em 2 tubos de ensaio. A seguir gota a gota solução de HCl diluído até cessar a formação de ppt. Centrifugar. Anotar os resultados e guardar os precipitados para os ensaios 2 e 3.

a) AgNO_3 b) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ c) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$

a) _____

b) _____

c) _____

2) Verificar a solubilidade de uma parte dos ppts obtidos em 1 H_2O quente.

a) _____

b) _____

c) _____

3) Verificar a solubilidade da outra parte dos ppts obtidos em 1, em NH_4OH concentrado.

a) _____

b) _____

c) _____

4) A 10 gotas de cada solução de AgNO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ adicionar 5 gotas da solução K_2CrO_4 . Observe a cor de cada ppt. e anote

a) _____

b) _____

c) _____

5) A 10 gotas de cada solução de AgNO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ adicionar solução de KI gota a gota. Observe a cor do ppt e anote.

a) _____

b) _____

c) _____

Exercícios:

Com base nas experiências 1, 2 e 3, proponha um esquema para separar AgNO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$



AULA 3 – QUADRO DE REAÇÕES – DOS CÁTIONS DO GRUPO I			
	Ag ⁺	Pb ²⁺	Hg ₂ ²⁺
HCl (diluído)			
Porção A do ppt1 + H ₂ O quente a 100°C			
Porção B do ppt. 1 + NH ₄ OH concentrado			
K ₂ CrO ₄			
KI			
Kps			

Anotações:

_____	_____
_____	_____
_____	_____
_____	_____
_____	_____
_____	_____
_____	_____
_____	_____
_____	_____
_____	_____
_____	_____
_____	_____
_____	_____
_____	_____
_____	_____
_____	_____
_____	_____
_____	_____
_____	_____
_____	_____
_____	_____
_____	_____
_____	_____



ENSAIOS PARA OS CÁTIONS GRUPO IV E Mg^{2+} DO GRUPO V - AULA 4

Para o estudo dos cátions deste grupo e do Mg^{2+} serão utilizados as sais $Ba(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2$ e $Mg(NO_3)_2$

a) Ba^{2+} b) Sr^{2+} c) Ca^{2+} d) Mg^{2+}

1) A 5 gotas de cada solução dos cátions anteriormente citados, adicionar:

1a) uma espátula de NH_4Cl (s)

a) _____

b) _____

c) _____

d) _____

1b) 1a + NH_4OH diluído até pH alcalino

a) _____

b) _____

c) _____

d) _____

1c) 1b + 5 gotas de $(NH_4)_2CO_3$ 1,5M. Agite com bastão centrifugue e decante. Use os precipitados obtidos aqui, no item 2. Anote os resultados.

a) _____

b) _____

c) _____

d) _____

2a) A cada ppt obtido em 1C juntar cuidadosamente HAc 2N até dissolver todo o precipitado, usando o mínimo possível de HAc. Observe e guarde as soluções para o ensaio 2b.

a) _____

b) _____

c) _____

2b) Aquecer cada solução obtida em (2a) e juntar 5 gotas de NH_4Ac 3N + 5 gotas de H_2O dest. + 5 gotas de $K_2Cr_2O_7$. Anote os resultados.

a) _____

b) _____

c) _____

3) A 10 gotas de cada uma das soluções de Ba^{2+} , Sr^{2+} e Ca^{2+} , junte 5 gotas de $K_2Cr_2O_7$, agite. Junte a seguir gotas de NH_4OH (d) até alcalinizar (use papel tornassol rosa). Observe e anote os cátions que precipitam na forma de cromato.

a) _____

b) _____

c) _____

d) _____

4) A 10 gotas de cada uma das soluções de Ba^{2+} , Sr^{2+} e Ca^{2+} junte 10 gotas de $(NH_4)_2C_2O_4$, agite com bastão e observe se ocorre formação de ppt. Anote os resultados.

a) _____

b) _____

c) _____

d) _____

5) A 10 gotas de cada uma das soluções dos cátions Ba^{2+} , Sr^{2+} e Ca^{2+} junte 10 gotas de $(NH_4)_2SO_4$ 0,1M, agite com bastão e observe se ocorre formação de precipitado. Anote os resultados. Centrifugue. Separe os sobrenadantes e repita a operação empregando $(NH_4)_2SO_4$ 1M. A cada sobrenadante junte 10 gotas de $(NH_4)_2C_2O_4$ aqueça e deixe repousar. Observe se ocorre formação de ppt..

Anote os resultados.

a) _____

b) _____

c) _____

6) Faça os seguintes ensaios de chama para as soluções de Ba^{2+} , Sr^{2+} e Ca^{2+} . Anote a cor da chama. Pedir instruções ao Professor.

a) Ba^{++} _____

b) Sr^{++} _____

c) Ca^{++} _____

7) Com base nas experiências realizadas nos ensaios 1c, 2, 2b, 4 e 5, proponha um esquema para separar Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} . Realize a marcha desta separação no laboratório.

Anotações:



AULA 4 – QUADRO DE REAÇÕES DOS CÁTIONS DO GRUPO IV e Mg^{2+} do GRUPO V

	Ba^{2+}	Sr^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}
$NH_4Cl (s)$				
$NH_4Cl (s) + NH_4OH$				
$NH_4Cl (s) + NH_4OH$ diluído + $(NH_4)_2CO_3$				

Anotações:

<hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/>	<hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/> <hr/>
---	---

AULA 4 – ITENS 4,5 e 6 QUADRO DE REAÇÕES DOS CÁTIONS DO GRUPO IV e Mg²⁺ do GRUPO V				
	Ba²⁺	Sr²⁺	Ca²⁺	Mg²⁺
K₂Cr₂O₇ + NH₄OH				
Kps				
(NH₄)₂C₂O₄				
Kps				
(NH₄)₂SO₄				
Kps				
Decantado 5 + (NH₄)₂C₂O₄ + Δ				
Cor da chama				

ENSAIOS PARA OS CÁTIOS DO GRUPO V - Mg^{2+} , K^+ , Na^+ e NH_4^+ - AULA 5

Para o estudo dos cátions deste grupo serão utilizados os sais $Mg(NO_3)_2$, KNO_3 , $NaNO_3$ e NH_4NO_3 .

1) A uma gota de solução de Mg^{2+} junte 3 a 4 de água, 1 gota de Magneson I

(paranitrobenzenoazoresorcinol) e NaOH 6N até reação fortemente alcalina (use papel tornassol rosa). Agite e centrifugue. Observe a formação de uma laca azul. Faça um ensaio em branco (sem o Mg^{2+}) e compare os resultados.

a) _____

2) A 10 gotas de cada uma das soluções de K^+ e NH_4^+ , junte 5 gotas de $HClO_4$ (ácido perclórico) a frio. Agite e atrite cuidadosamente as paredes dos tubos de ensaio. Observe se ocorre a formação de ppt. Anote os resultados dos experimentos.

a) _____

b) _____

3) A 10 gotas de cada uma das soluções de ensaio de K^+ e NH_4^+ adicione uma solução recém preparada de hexanitrocobaltato III de sódio $Na_3[Co(NO_2)_6]$. Ver preparo desta solução no item "OBSERVAÇÕES" após ensaio 7.

a) _____

b) _____

4) A 10 gotas de cada uma das soluções de ensaio de K^+ e NH_4^+ adicione 5 gotas de ácido pícrico.

Agite e atrite cuidadosamente as paredes dos tubos de ensaio. Observe se ocorre a formação de ppt. Anote os resultados dos experimentos.

a) _____

b) _____

5) A 10 gotas de solução de Na^+ adicione 5 gotas de Uranil-acetato de zinco $[Zn(UO_2)_3Ac_8]$, uma gota de ácido acético diluído e 1mL de etanol.

Atrite cuidadosamente a parede do tubo de ensaio. Observe se ocorre formação de ppt. Anote o resultado do experimento.

a) _____

6) Faça os testes de chama com cada uma das soluções de ensaio de K^+ e Na^+ e anote a cor da chama obtida. Pedir instruções ao Professor.

a) K^+ _____

c) Na^+ _____

7) Coloque 1 ml de solução do sal NH_4NO_3 em um bécher e junte 1 ml de NaOH diluído. Cubra imediatamente com o vidro de relógio onde foi colocado previamente o papel de tornassol (rosa) umedecido. Agite o béquer cuidadosamente e aguarde alguns segundos. Observe a mudança de cor no papel de tornassol. Anote este resultado.

Vidro do relógio com papel de tornassol rosa umedecido.



OBSERVAÇÕES:

- 1) Modo de preparar a solução de hexanitrocobaltato III de sódio $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$:

Coloque em tubo de ensaio, pequena porção do sólido $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ e adicione água destilada até a metade do tubo. Agite com bastão de vidro e a seguir adicione 3 gotas de HAc diluído. Agite novamente com bastão de vidro. Use esta solução no ensaio nº 3 para K^+ e NH_4^+ .

- 2) Apesar de não ser realizado o ensaio para a identificação do íon Li^+ ela pode ser realizada das seguintes formas:

1º) A 10 gotas da solução de Li^+ juntar 10 gotas de solução de Na_3PO_4 . Agite e observe a formação de precipitado branco.

2º) A 10 gotas da solução de Li^+ junte 10 gotas de NH_4F . Agite e observe a formação de um precipitado gelatinoso.

EXERCÍCIO

- 1) Que reagentes você utilizaria para identificar os 4 cátions estudados nesta aula, quando misturados em uma única solução?



AULA 5 – QUADRO DE REAÇÕES - ENSAIO PARA OS CÁTIOS DO GRUPO V				
	Mg²⁺	K⁺	Na⁺	NH₄⁺
MAGNESON				
HClO₄				
Acido pícrico				
Na₃[Co(NO₂)₆]				
Zn(UO₂)₃Ac₈				
Teste de chama				

ENSAIOS PARA OS CÁTIOS DOS GRUPOS II e III AULA 6 e 7

Para o estudo dos cátions do Grupo II serão utilizados os reagentes: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ e As_2O_3 . Para o Grupo III-A os sais $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$. Para o grupo III-B os sais $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$.

1) A 10 gotas de cada solução de Hg^{++} , Pb^{++} , Cu^{++} , As^{+++} adicione gota a gota NH_4OH diluído (use papel tornassol rosa), até a solução ficar levemente alcalina e adicione 2 gotas de HCl 2N, (use papel tornassol azul) gota a gota até pH ficar levemente ácido e adicione mais 2 gotas de HCl 2N.

Aqueça os tubos em BM (100°C) e adicione 5 gotas de TAA e continue o aquecimento a 100°C por mais 1 a 2 minutos. Centrifugue e despreze o sobrenadante. Anote a cor dos precipitados formados e guarde estes para os ensaios 2 e 3.

- a) _____
- b) _____
- c) _____
- d) _____

2) Verificar a solubilidade do ppt As_2S_3 obtido em polissulfeto de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$, adicionando gotas deste reagente até cobrir o ppt. Aqueça em BM, agite com bastão de vidro e anote o resultado.

- a) _____

3) Aos precipitados obtidos em 1 de HgS , PbS e CuS adicione gotas de HNO_3 3M até cobrir cada precipitado e aqueça em BM por 2 a 3 minutos. Agite com bastão de vidro e anote os resultados.

- a) _____
- b) _____
- c) _____

Aos precipitados solúveis em HNO_3 3M, junte gotas de H_2SO_4 concentrado. Transfira para cápsula de porcelana e evapore na placa de aquecimento até que cesse o desprendimento de SO_3 (fumaça branca). Resfrie. Dilua com 1ml de água destilada e transfira para o tubo de ensaio. Deixe repousar e observe em qual tubo houve formação de precipitado. Anote o resultado.

Naquele tubo em que não houve formação de precipitado (CuSO_4) adicione NH_4OH (c) até aparecer a cor azul.

- b) _____
- c) _____

4) Para cada uma das soluções de ensaio Hg^{++} , Pb^{++} e Cu^{++} , adicione 2 gotas de solução KI , agite com bastão de vidro e anote o que observar.

- a) _____
- b) _____
- c) _____

5) A 10 gotas de cada uma das soluções de Mn^{2+} e Zn^{2+} , adicione $\text{NH}_4\text{Cl}(s)$. Agite com o bastão até dissolver. Junte a seguir gotas de NH_4OH diluído (use papel tornassol rosa), até alcalinizar. Aqueça em BM (100°C) e adicione 5 gotas de TAA e agite com bastão. Aqueça por mais alguns segundos em BM (100°C). Centrifugue, decante e teste a solubilidade dos precipitados em HCl diluído.

- a) _____



b) _____

6) Para cada uma das soluções de ensaio, Fe^{3+} , Al^{3+} e Cr^{3+} junte NH_4OH diluído, gota a gota, agite com o bastão de vidro. Observe se houve formação de ppt. Junte aos mesmos tubos de ensaio $NaOH$ 6M em excesso. Observe se ocorreu dissolução do ppt. e anote.

a) _____

b) _____

c) _____

7) A 5 gotas das soluções de:

a) Cr^{3+} b) Al^{3+} c) Fe^{3+}

Junte pequena porção de NH_4Cl sólido. A seguir junte NH_4OH diluído, (use papel tornassol rosa), gota a gota até alcalinizar. Agite com bastão, centrifugue e guarde o ppt (b) $Al(OH)_3$ para o item 8.

a) _____

b) _____

c) _____

8) Fazer o teste do Al^{3+} com aluminon, conforme descrito abaixo:

Ao ppt de $Al(OH)_3$ obtido no item 7b, juntar gota a gota HCl 1N, até dissolvê-lo. Adicionar 5 gotas de Aluminon, 5 gotas de NH_4Ac e NH_4OH dil., até precipitar. Observar a formação de laca vermelha.

a) _____

9) A 6 gotas de Cr^{3+} junte gotas de uma solução de $NaOH(d)$ até pH alcalino e adicione pequena porção de Na_2O_2 (ou H_2O_2). Agite. Junte algumas gotas de água destilada e aqueça em banho-

Maria. Repita a operação a partir da adição de peróxido, até a solução tornar-se amarela. Acidifique com HAc diluído e junte gotas de $PbAc_2$. Agite com bastão, observe se ocorreu formação de ppt. e anote.

a) _____

10) A 3 gotas da solução de Fe^{3+} junte gotas de solução de $K_4[Fe(CN)_6]$.

a) _____

11) A 5 gotas da solução de Fe^{+3} junte HCl dil., e observe. Junte gotas da solução de NH_4SCN . Observe a cor da solução.

a) _____

12) A 5 gotas de solução de Mn^{2+} junte 20 gotas de HNO_3 concentrado e pequeníssima porção de $NaBiO_3$. Observe a cor da solução.

a) _____

Anotações:



AULA 6 – QUADRO DE REAÇÕES DO GRUPO II				
	Hg²⁺	Pb²⁺	Cu²⁺	As³⁺
TAA ΔBM (meio H⁺)				
(NH₄)₂S₂				
HNO₃ 3M + ΔBM				
H₂SO₄ conc. + Δ placa				
NH₄OH concentrado				
KI				

AULA 7 – QUADRO DE REAÇÕES DO GRUPO III (IIIB e IIIA)					
	Cr³⁺	Al³⁺	Fe³⁺	Mn²⁺	Zn²⁺
NH₄Cl (s) + NH₄OH (d) + TAA + ΔBM					
HCl (d)					
NH₄OH (d)					
NaOH 6M					
NH₄Cl (s) + NH₄OH (d).					
ppt Al(OH)₃ HCl 1N + Aluminon + NH₄Ac + NH₄OH (d) até pH alcalino.					
NaOH 6M + H₂O₂ + ΔBM+ HAc (d) + Pb(Ac)₂					
K₄[Fe(CN)₆]					
HCl (d) + NH₄SCN					
HNO₃ (c) + NaBiO₃					

ANÁLISE DE CÁTIONS - AULA 8

TESTES QUE PODEM SER EFETUADOS DIRETAMENTE NA AMOSTRA DA MISTURA DE CÁTIONS.

A 10 gotas da mistura de cátions, verificar a cor e o pH. Em seguida executar os seguintes ensaios:

1) Pesquisa do Fe^{3+}

À solução junte HCl diluído até acidular e aqueça.

A seguir, junte NH_4SCN . O aparecimento de cor vermelho sangue indica a presença de Fe^{+3} .

2) Pesquisa de Mn^{2+} .

Verificar a acidez da amostra. Se estiver ácida, alcalinizar com NH_4OH diluído. À solução alcalinizada juntar HNO_3 concentrado até que se torne fortemente ácida. A seguir adicione pequena quantidade de bismutato de sódio NaBiO_3 . O aparecimento de cor púrpura indica a presença de Mn^{2+} .

3) Pesquisa do NH_4^+ .

Colocar 1 ml da solução amostra em um bécher e adicionar gotas de NaOH. Cobrir com um vidro de relógio, onde foi fixado um pedaço de papel de tornassol rosa. A mudança de coloração do papel de tornassol de rosa para azul indica a presença de NH_4^+ .

Papel de tornassol →

rosa → azul



ANÁLISE DE ÂNIONS – AULA 9

Os ânions podem ser classificados em grupos segundo seu comportamento em relação a certos reagentes como:

- a) Grupo Volátil
- b) Grupo da Prata
- c) Grupo do Ba^{2+} e Ca^{2+}
- d) Grupo Solúvel

1) Ânions do Grupo Volátil.

Os ânions do Grupo Volátil devem ser analisados prioritariamente na amostra original, uma vez que a utilização de ácidos nos procedimentos dos demais grupos seguintes poderá destruir esses ânions.

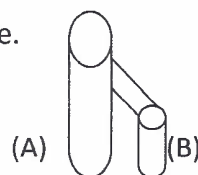
Os ânions do Grupo Volátil e seus produtos são:

Ânions	Produtos
Carbonato (CO_3^{-2})	CO_2
Sulfito (SO_3^{-2})	SO_2
Tiosulfato ($S_2O_3^{-2}$)	$SO_2 + S$
Sulfeto (S^{-2})	H_2S
Cianeto (CN^{-})	HCN
Nitrito (NO_2^{-})	$NO_2 + NO$
Hipoclorito (ClO^{-})	Cl_2

PROCEDIMENTO PARA ANÁLISE DO GRUPO VOLÁTIL

Análise do Carbonato

1) Preparar um tubo de desprendimento ou microgerador de gás (A) e um tubo de ensaio (B). Colocar no tubo (B), 1 ml de $Ba(OH)_2$; no tubo (A), colocar 0,5 ml de solução de CO_3^{-2} , Zn metálico e HCl diluído. Fechar o tubo (A) rapidamente.



Anote o que observar no tubo (B).

Verificar a solubilidade do precipitado em ácido acético diluído.

Identifique as reações que ocorrem em (A) e (B)

(A) _____

(B) _____

Repetir o item 1 substituindo o CO_3^{-2} por SO_3^{-2} e o Zn por aquecimento em BM. Observe e anote:

Repetir o item 1 substituindo o CO_3^{-2} por $S_2O_3^{-2}$ e o Zn metálico por aquecimento em BM. Observe e anote:

2) A duas gotas da solução de carbonato junte 2 gotas de solução de $K_2Cr_2O_7$ e duas gotas de ácido sulfúrico diluído. Repetir substituindo CO_3^{-2} por SO_3^{-2} e $S_2O_3^{-2}$. Observe e anote.



Propriedades oxo-redutoras dos ânions

O conhecimento das propriedades oxo-redutoras dos ânions permite fazer diversas simplificações durante a análise dos mesmos. A determinação do caráter redox dos ânions é feita utilizando-se 3 reagentes KMnO_4 , KIO_3 amidonado e KI amidonado conforme descrito a seguir.

3) Verificar o caráter redox de uma amostra de CO_3^{-2} , SO_3^{-2} , $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$, NO_2^{-1} e ClO^{-1} .

Procedimento:

a) Em uma placa de toque colocar separadamente uma gota de cada solução dos cinco ânions acima mencionados, adicionar uma gota de H_2SO_4 diluído e uma gota de KMnO_4 . Observar se ocorre descoloramento da solução de permanganato de potássio.

b) Repetir o ensaio (a) substituindo a solução de KMnO_4 por KIO_3 amidonado. Observar se ocorre o aparecimento de cor azul.

c) Repetir o ensaio (a) substituindo a solução de KMnO_4 por KI amidonado. Observar se ocorre o aparecimento de cor azul.

	KMnO_4	KIO_3 amido	KI amido	Caráter Redox do ânion
Carbonato				
Sulfito				
Tiosulfato				
Nitrito				
Hipoclorito				

4) Colocar em um tubo de ensaio 10 gotas da solução de carbonato e 4 gotas de HCl diluído. Adicionar uma gotinha de KI amidonado em um pedaço de papel de filtro e colocar na superfície superior do tubo e aquecer em BM. Observar se ocorre aparecimento de cor azul no papel de filtro. Repetir o experimento substituindo o carbonato pelos outros ânions (sulfito, tiosulfato, nitrito e hipoclorito) e anote o resultado.

Carbonato _____ sulfito _____ tiosulfato _____ nitrito _____ e hipoclorito _____.

5) Repetir os ensaios anteriores substituindo o KI amidonado por KIO_3 amidonado, verificar se ocorre aparecimento de cor azul no papel de filtro e anote o resultado.

carbonato _____ sulfito _____ tiosulfato _____ nitrito _____ e hipoclorito _____.

6) Em cinco tubos de ensaio colocar 10 gotas de cada ânion separadamente. Adicionar em cada tubo 5 gotas de AgNO_3 . Aquecer em BM e deixar



em repouso. Observar se ocorre formação de precipitado.

7) A pequena porção de nitrito sólido, juntar 5 ou mais gotas da solução de Ba^{+2} . Verificar se ocorre formação de precipitado. Repetir o teste substituindo o nitrito sólido por hipoclorito.

8) A pequena porção de nitrito sólido, juntar 5 gotas HCl diluído. Observar o aspecto do gás que se desprende. Repetir o teste substituindo o nitrito sólido por hipoclorito.

ÂNIONS DO GRUPO DA PRATA – AULA 10

Pertencem a este grupo os ânions que precipitam com a solução de AgNO_3 em meio ácido (HNO_3 , diluído). São eles: Ferrocianeto [$\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$], ferricianeto [$\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$], tiocianato (SCN^-), iodeto (I^-), cloreto (Cl^-), brometo (Br^-).

Os ânions tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$), sulfeto (S^{-2}) e cianeto (CN^-) podem precipitar neste grupo.

Estudaremos os seguintes ânions do grupo da prata: tiocianato (SCN^-), iodeto (I^-), cloreto (Cl^-) e brometo (Br^-).

1) Pesquisa do SCN^-

a) Testar caráter redox do SCN^- conforme o procedimento descrito na página 30:

b) 10 gotas de solução de SCN^- juntar 1 gota de HCl (d) e 2 gotas de FeCl_3 .

c) 10 gotas de solução de SCN^- juntar gotas de HNO_3 (d) até acidular e mais 2 gotas de AgNO_3 . Agitar com bastão. Observar.

2) Pesquisa do I^-

a) Testar caráter redox do I^- conforme o procedimento descrito na página 30:

b) A 10 gotas da solução de I^- juntar 3 gotas de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Agitar com o bastão. A seguir extrair

o I_2 formado com CCl_4 , agitando a solução vigorosamente com bastão de vidro. Anotar a cor da fase orgânica.

c) Repetir 1c substituindo SCN^- por I^-

3) Pesquisa do Br^-

a) Testar caráter redox do Br^- conforme o procedimento descrito na página 30:

b) A 10 gotas de solução de Br^- juntar uma gota H_2SO_4 (d) e 5 gotas de KMnO_4 . Agitar com bastão. A seguir extrair o Br_2 formado, com CCl_4 , agitando a solução, vigorosamente, com bastão de vidro. Anotar a cor da fase orgânica.

(c) Repetir 1c substituindo SCN^- por Br^-

4) Pesquisa do Cl^-

a) Testar caráter redox do Cl^- conforme o procedimento descrito na página 30:

b) A 10 gotas de solução de Cl^- , juntar gotas de HNO_3 (d) até acidular e 2 gotas de AgNO_3 . Ao precipitado obtido, juntar NH_4OH (d) até solubilizar. A seguir juntar HNO_3 (d) até precipitar.

Introdução a análise de ânions do Grupo Bário-Cálcio

Os ânions do grupo Ba/Ca são provenientes de ácidos fracos e por isto devem precipitar somente em meio neutro a levemente alcalino. Exceção para o ânion sulfato que é proveniente de ácido forte. Tomando como exemplo, o ânion PO_4^{3-} , pode-se verificar se a sua precipitação ocorrerá ou não em meio ácido.



Resolução:

1º Passo: Escrever a expressão da constante de equilíbrio para a 3ª constante de dissociação do ácido fosfórico.

$$K_{a3} = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 4,8 \times 10^{-13}$$

2º passo: Considerar que se o ânion PO_4^{3-} estiver em meio ácido vai ocorrer a seguinte reação:



Escrevendo a constante de equilíbrio para esta reação:

$$K_{eq} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}$$

3º Passo: Calcular a constante de equilíbrio para esta reação.

Observa-se que esta K_{eq} é igual a:

$$K_{eq} = \frac{1}{K_{a3}} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{1}{4,8 \times 10^{-13}} = 2,08 \times 10^{12}$$

4º Passo: Avaliar o valor da constante de equilíbrio obtida.

Pelo valor elevado deste K_{eq} , conclui-se que em meio ácido a espécie predominante é o HPO_4^{2-} e não o ânion PO_4^{3-} e portanto não vai ocorrer a precipitação nem de fosfato de bário nem de fosfato de cálcio.

ÂNIONS DO GRUPO BÁRIO- CÁLCIO - AULA 11

Pertencem a este grupo os ânions que precipitam com soluções de $Ba(NO_3)_2$ e $Ca(NO_3)_2$ em meio neutro e levemente alcalino. São eles: F^- , SO_4^{-2} , PO_4^{-3} , AsO_4^{-3} , AsO_3^{-3} , $C_2O_4^{-2}$ e BO_3^{-3} .

Os ânions CO_3^{-2} , SO_3^{-2} e $S_2O_3^{-2}$ também precipitam neste grupo, mas são, obrigatoriamente estudados no grupo volátil.

Serão estudados os seguintes ânions do grupo bário-cálcio: F^- , SO_4^{-2} , PO_4^{-3} e $C_2O_4^{-2}$ e AsO_4^{-3} .

1) Testar o caráter redox com $KMnO_4$ e KI amidonado conforme o procedimento descrito na página 30:

	F^-	SO_4^{-2}	PO_4^{-3}	AsO_4^{-3}	$C_2O_4^{-2}$
$KMnO_4$					
KI					
KIO_3					

Obs: no caso do oxalato realizar o teste em tubo de ensaio a frio e a quente em BM.

2) A 5 gotas de solução de SO_4^{-2} juntar 1 gota de NH_4OH (d) e 5 gotas de $Ba(NO_3)_2$ até precipitação completa. Repetir o ensaio substituindo a solução de $Ba(NO_3)_2$ por $Ca(NO_3)_2$. Verificar a solubilidade do precipitado em HCl (c). Repetir o ensaio 2 substituindo SO_4^{-2} por F^- , PO_4^{-3} , AsO_4^{-3} e $C_2O_4^{-2}$, em separado.

	F^-	SO_4^{-2}	PO_4^{-3}	AsO_4^{-3}	$C_2O_4^{-2}$
$Ba(NO_3)_2$					
$Ca(NO_3)_2$					

3) A 5 gotas de solução de $C_2O_4^{-2}$, juntar um pedacinho de Mg e 1 gota de H_2SO_4 (d). Aquecer em BM. Após dissolver o Mg , resfriar o tubo na água da torneira e adicionar uma pipeta (usar a

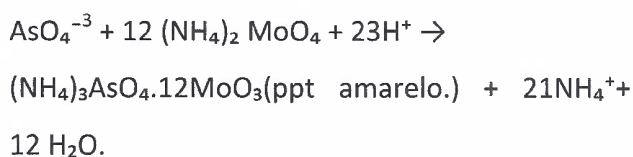
do frasco) de H_2SO_4 (c), cuidadosamente, com o tubo de ensaio inclinado a 45° para não misturar as fases. Observar a formação de um anel azul na interface.

4) Em placa de toque colocar 1 gota de oxicloreto de zircônio ($ZrOCl_2$), 1 gota de alizarina-S e 1 gota de HCl 3N. Forma-se uma laca vermelha. Junte 1 ou 2 gotas de solução de F^- e observe o descoloramento da laca. (vermelha para amarela). Fazer ensaio em branco.

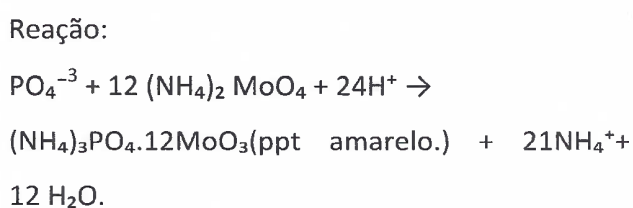
5) Repetir o ensaio (4) substituindo a solução de F^- por $C_2O_4^{-2}$.

6) A 5 gotas de solução de AsO_4^{-3} , juntar Na_2SO_3 sólido. Agitar com bastão. Adicionar HCl 6N até acidular. Adicionar TAA, agitar com bastão e aquecer em BM a $100^\circ C$. Observe a formação de um ppt. amarelo de As_2S_3 .

7) A 5 gotas de AsO_4^{-3} , juntar HNO_3 (c) e $(NH_4)MoO_4$, ambos em excesso. Agitar com o bastão e aquecer em BM em torno de $100^\circ C$.
Reação:



8) Repetir o ensaio (7), substituindo a solução de AsO_4^{-3} por PO_4^{-3} e o aquecimento a $100^\circ C$ por a aquecimento em torno de $40^\circ C$.



GRUPO DOS SOLÚVEIS - AULA 12

Pertencem a este grupo os ânions que não precipitam com os reagentes dos grupos anteriores. São eles: clorato (ClO_3^-), acetato (Ac^-), permanganato (MnO_4^-) e nitrato (NO_3^-).

Estudaremos os ânions NO_3^- , Ac^- e MnO_4^- .

1) Pesquisa do NO_3^- .

a) Testar caráter redox do NO_3^- conforme o procedimento descrito na página 30:

	KMnO_4	$\text{KIO}_3/\text{amido}$	KI/amido
NO_3^-			

b) A 20 gotas de solução de NO_3^- , juntar 30 gotas de sol saturada, recém preparada de FeSO_4 . Adicionar, com o tubo inclinado a 45° , deixando escorrer pela parede do tubo de ensaio, 30 gotas de H_2SO_4 (c). Forma-se um anel castanho de $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$. Repetir o experimento usando solução de NO_2 . Comparar os resultados

NO_3^-	
NO_2^-	

c) Em placa de toque colocar 1 gota da solução de NO_3^- , acidular com uma gota de ácido acético diluído, colocar Zn° e 1 gota de KI amidonado. Observe e anote.



Repetir o teste substituindo o NO_3^- por NO_2^- sem adição de Zn° .

2) Pesquisa do Ac^-

a) Testar caráter redox do Ac^- , conforme o procedimento descrito na página 30:

	KMnO_4	$\text{KIO}_3/\text{amido}$	KI/amido
Ac^-			

b) A 10 gotas de solução neutra de Ac^- juntar 20 gotas de solução de FeCl_3 . Observar uma coloração vermelha devido à formação de $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$. Em seguida acrescentar H_2O destilada e aquecer em BM a 100°C . Observe a formação de precipitado de $\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ de coloração castanha.

3) Pesquisa do MnO_4^-

a) Testar caráter redox em placa de toque com solução de $\text{Na}_2\text{SO}_3^{-2}$ em meio de H_2SO_4 e em meio ligeiramente alcalino (NH_4OH diluído).

	$\text{Na}_2\text{SO}_3 (\text{H}^+)$	$\text{Na}_2\text{SO}_3 (\text{OH}^-)$
MnO_4^-		

b) A 5 gotas de solução de MnO_4^- , juntar gotas de solução de KOH (d) e aquecer em BM. Observar a mudança de cor da solução.

ANÁLISE DE SAL SIMPLES - AULA 13

OBSERVAÇÕES PRELIMINARES

1) Observar o aspecto do sal (cristalino, pó finamente dividido), cor, higroscopicidade.

2) Verificar a solubidade em água destilada a frio e a quente.

3) Verificar o pH da solução

4) Verificar o caráter redox com KMnO_4 , KIO_3 amidonado e KI amidonado conforme o procedimento descrito na página 30 (3a, 3b e 3c).

	KMnO_4	$\text{KIO}_3/\text{amido}$	KI/amido
Sol. SAL			

IDENTIFICAÇÃO DO GRUPO

1) GRUPO VOLÁTIL

Verificar primeiramente se o ânion pertence ao grupo volátil, fazendo o teste com KIO_3 e KI amidonados em papel de filtro umedecido com estas soluções, conforme o procedimento descrito da página 30 (4 e 5).

CONCLUSÕES

a) Coloração azul do papel de KI amidonado indica presença de ClO^- .

b) Vapores rutilantes e cor azul no papel de KI amidonado, bem como reação lenta com papel de KIO_3 amidonado, indica presença de NO_2^- .

c) Coloração azul somente no papel de KIO_3 amidonado, indica presença de SO_3^{-2} .

d) Coloração azul somente no papel de KIO_3 amidonado, acompanhado de depósito de enxofre na solução, indica presença de $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$

e) Não havendo alteração nos dois papéis umedecidos com KIO_3 e KI amidonados, pesquisar CO_3^{-2} (teste com microgerador ou tubo de desprendimento). Somente após certificar-se de que todos os ensaios forem negativos para o grupo volátil, fazer testes para os outros grupos.

2) INVESTIGAR SE O ÂNION PERTENCE AO GRUPO Ba/Ca.

Juntar, em 2 tubos de ensaio a 10 gotas da solução aquosa do sal, ácido acético diluído, (usar papel tornassol azul) e torná-la fracamente alcalina (usar papel tornassol rosa) com NH_4OH (d). Em um dos tubos de ensaio juntar algumas gotas das soluções de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ e no outro tubo, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, agitar com bastão, aquecer até fervura e deixar repousar algum tempo. A formação de precipitado branco indica a presença de ânions do grupo Bário-Cálcio. Neste caso investigar através do melhor ensaio de confirmação qual é o ânion presente.

Obs: A formação de precipitado, apenas com a solução de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, indica a presença de ânion SO_4^{-2}

3) INVESTIGAR SE O ÂNION PERTENCE AO GRUPO DA PRATA

A 10 gotas da solução do sal, (verificar o pH com papel tornassol rosa e azul), juntar HNO_3 (d) ou NH_4OH (d) até a reação neutra. Acidular com HNO_3 (d). Adicionar 5 gotas de AgNO_3 e 3 a 4 gotas de HNO_3 (d) e aquecer em BM até quase fervura. A formação de precipitado branco ou amarelo indica a presença de ânions do grupo da prata.

Neste caso, investigar através do melhor ensaio de confirmação qual é o ânion presente.

4) INVESTIGAR SE O ÂNION PERTENCE AO GRUPO SOLÚVEL

Somente após certificar-se da ausência dos ânions dos grupos anteriores, deve-se fazer os testes específicos para o grupo solúvel (aula 12).

PESQUISA DE CÁTIONS

Nesta disciplina foram estudados os sais de Na^+ , K^+ e NH_4^+ . Os cátions destes sais deverão ser investigados através de reações de confirmação conforme visto na aula 5 do grupo V.

Caso o sal apresente outros cátions além de Na^+ , K^+ e NH_4^+ deve-se preparar a solução removendo-os por precipitação com a solução Na_2CO_3 6M.

Procedimento: juntar em cápsula de porcelana, 1ml da solução aquosa do sal, mais 3 ml de Na_2CO_3 6N e deixar ferver por 5 minutos, juntando água destilada, sempre que necessário,

para não deixar secar. Centrifugar e decantar. O decantado é a solução preparada, onde devemos pesquisar os ânions.



REGRAS DE SOLUBILIDADE	
REGRAS	EXCEÇÕES
Nitratos e acetatos são geralmente solúveis	Acetato de prata é moderadamente solúvel
Cloretos, brometo e iodetos são geralmente solúveis	Haletos de Ag^+ , Pb^{2+} e Hg_2^{2+} são pouco solúveis
Sulfatos são geralmente solúveis	Pb^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} são poucos solúveis. Ca^{2+} e Hg_2^{2+} são moderadamente solúveis
Fluoretos são geralmente insolúveis	Metais alcalinos, NH_4^+ , Ag^+ , Sn^{2+} e Hg_2^{2+} são solúveis
Carbonatos e sulfitos são geralmente insolúveis	Metais alcalinos e de NH_4^+ são solúveis
Sulfetos são geralmente insolúveis	Metais Alc., Terrosos, NH_4^+ , Cr^{3+} e Al^{3+} são decompostos pela água
Hidróxidos são geralmente insolúveis	Metais Alc. e NH_4^+ são solúveis. Ba^{2+} , Sr^{2+} e Ca^{2+} são moderadamente solúveis.
Compostos de metais Alc. e de NH_4^+ são geralmente solúveis	$\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{Ac})_9$ e $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ são insolúveis

Kps - CONSTANTE DO PRODUTO DE SOLIBILIDADE					
Al(OH) ₃	3,0 x 10 ⁻³⁴	FeCO ₃	2,1 x 10 ⁻¹¹	Ni(OH) ₂	6,0 x 10 ⁻¹⁶
Ba ₁ CO ₃	5,0 x 10 ⁻⁹	Fé(OH) ₂	4,1 x 10 ⁻¹⁵	NiS (β)	1,3 x 10 ⁻²⁵
BaCrO ₄	2,1 x 10 ⁻¹⁰	FeS	8,0 x 10 ⁻¹⁹	NiS (α)	4,0 x 10 ⁻²⁰
Ba(OH) ₂ .8H ₂ O	3,0 x 10 ⁻⁴	Fe(OH) ₃	2,0 x 10 ⁻³⁹	Ag ₃ AsO ₄	6,0 x 10 ⁻²³
Ba(IO ₃) ₂	1,6 x 10 ⁻⁹	La(IO ₃) ₂	1,0 x 10 ⁻¹¹	AgBr	5,0 x 10 ⁻¹³
BaC ₂ O ₄	1,0 x 10 ⁻⁶	PbCO ₃	7,4 x 10 ⁻¹⁴	Ag ₂ CO ₃	8,1 x 10 ⁻¹²
Ba ₂ SO ₄	1,1 x 10 ⁻¹⁰	PbCl ₂	1,7 x 10 ⁻⁵	AgCl	1,8 x 10 ⁻¹⁰
CdCO ₃	1,8 x 10 ⁻¹⁴	PbCrO ₄	1,8 x 10 ⁻¹⁴	Ag ₂ CrO ₄	1,2 x 10 ⁻¹²
Cd(OH) ₂	4,5 x 10 ⁻¹⁵	Pb(OH) ₂	8,0 x 10 ⁻¹⁶	AgCN	2,2 x 10 ⁻¹⁶
CdC ₂ O ₄	9,0 x 10 ⁻⁸	PbI ₂	7,9 x 10 ⁻⁹	AgIO ₃	3,1 x 10 ⁻⁸
CdS	1,0 x 10 ⁻²⁷	PbC ₂ O ₄	8,5 x 10 ⁻⁹	AgI	8,3 x 10 ⁻¹⁷
CaCO ₃ (calc)	4,5 x 10 ⁻⁹	PbSO ₄	1,6 x 10 ⁻⁸	Ag ₂ C ₂ O ₄	3,5 x 10 ⁻¹¹
CaCO ₃ (arag)	6,0 x 10 ⁻⁹	PbS	3,0 x 10 ⁻²⁸	Ag ₂ S	8,0 x 10 ⁻⁵¹
CaF ₂	3,9 x 10 ⁻¹¹	MgNH ₄ PO	3,0 x 10 ⁻¹³	AgSCN	1,1 x 10 ⁻¹²
Ca(OH) ₂	6,5 x 10 ⁻⁵	MgCO ₃	3,5 x 10 ⁻⁸	SrCO ₃	9,3 x 10 ⁻¹⁰
CaC ₂ O ₄ .H ₂ O	1,7 x 10 ⁻⁹	Mg(OH) ₂	7,1 x 10 ⁻¹²	SrC ₂ O ₄	5,0 x 10 ⁻⁸
CaSO ₄	2,4 x 10 ⁻⁵	MnCO ₃	5,0 x 10 ⁻¹⁰	SrSO ₄	3,2 x 10 ⁻⁷
CaCO ₃	1,0 x 10 ⁻¹⁰	Mn(OH) ₂	2,0 x 10 ⁻¹³	TlCl	1,8 x 10 ⁻⁴
Co(OH) ₂	1,3 x 10 ⁻¹⁵	MnS(Pink)	3,0 x 10 ⁻¹¹	Tl ₂ S	6,0 x 10 ⁻²²
CoS(α)	5,0 x 10 ⁻²²	Hg ₂ Br ₂	5,6 x 10 ⁻²³	ZnCO ₃	1,0 x 10 ⁻¹⁰
CoS(β)	3,0 x 10 ⁻²⁶	Hg ₂ CO ₃	8,9 x 10 ⁻¹⁷	Zn(OH) ₂	3,0 x 10 ⁻¹⁶
CuBr	5,0 x 10 ⁻⁹	Hg ₂ Cl ₂	1,2 x 10 ⁻¹⁸	ZnC ₂ O ₄	8,0 x 10 ⁻⁹
CuCl	1,9 x 10 ⁻⁷	Hg ₂ I ₂	4,7 x 10 ⁻²⁹	ZnS (α)	2,0 x 10 ⁻²⁵
Cu ₂ O	2,0 x 10 ⁻¹⁵	Hg ₂ (SCN) ₂	3,0 x 10 ⁻²⁰	ZnS (β)	3,0 x 10 ⁻²³
CuI	1,0 x 10 ⁻¹²	HgO	3,6 x 10 ⁻²⁶	SrCrO ₄	3,6 x 10 ⁻⁵
CuSCN	4,0 x 10 ⁻¹⁴	HgS (black)	2,0 x 10 ⁻⁵³	CaCrO ₄	7,1 x 10 ⁻⁴
Cu(OH) ₂	4,8 x 10 ⁻⁰	Hgs (red)	5,0 x 10 ⁻⁵⁴		
CuS	8,0 x 10 ⁻³⁷	NiCO ₃	1,3x 10 ^{-/}		



AGRADECIMENTOS:

Ao Servidor TAE, Sr. Aristóteles Gomes Ribeiro, lotado na Coordenação de Extensão do Instituto de química – UFRJ, pela digitação e elaboração de arte gráfica, contribuindo com várias sugestões e comentários que enriqueceram a qualidade da apresentação desta obra.

A Dr^a Leticia Gomes Ferreira Chantre pela contribuição na finalização desta apostila.

POTENCIAIS DE REDUÇÃO (E°red)

REAÇÃO	E° (V)	REAÇÃO	E° (V)
$Zn^{+2} + 2e^{-} \rightarrow Zn^{\circ}$	- 0,76	$Fe^{+3} + e^{-} \rightarrow Fe^{+2}$	+0,77
$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$	0,00	$NO_3^{-} + 2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow NO_2^{-} + H_2O$	+0,80
$S_4O_6^{-2} + 2e^{-} \rightarrow 2S_2O_3^{-2}$	+0,09	$Br_2 + 2e^{-} \rightarrow 2Br^{-}$	+1,09
$SO_4^{-2} + 4H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2SO_3 + H_2O$	+0,17	$2 IO_3^{-} + 12H^{+} + 10e^{-} \rightarrow I_2 + 6H_2O$	+1,20
$2H_2SO_3 + 2H^{+} + 4e^{-} \rightarrow S_2O_3 + 3H_2O$	+0,40	$O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} \rightarrow 2H_2O$	+1,23
$Cu^{+2} + e^{-} \rightarrow Cu^{+}$	+0,45	$Cr_2O_7^{-2} + 10H^{+} + 6e^{-} \rightarrow 2Cr^{+3} + 7H_2O$	+1,33
$I_2 (aq) + 2e^{-} \rightarrow 2I^{-}$	+0,54	$MnO_4^{-} + 8H^{+} + 5e^{-} \rightarrow Mn^{+2} + 4H_2O$	+1,51
$I_3 + 2e^{-} \rightarrow 3I^{-}$	+0,54	$NaBiO_3 + 4H^{+} + 2e^{-} \rightarrow NaBiO^{+} + 2H_2O$	+1,80

REFERÊNCIAS

1. KING, E. J. **Análise Qualitativa, Reações, Separações e Experiências** - Tradução de DAMASCENO, R.N., Editora Interamericana, 1981.
2. KOTZ, J. C. e TREICHEL Jr. P. M. **Química Geral 1 e Reações Químicas**. Quinta edição norte americana, tradução técnica VICHI, M. F., USP, 2005.
3. KOTZ, J. C. e TREICHEL Jr. P. M. **Química Geral 2 e Reações Químicas**. Quinta edição norte americana, tradução técnica VICHI, M. F., USP, 2005.
4. KRAULEDAT, W. G. **Cadernos de Química Analítica - Semi-micro-análise dos cationes**. Departamento de Química Analítica – IQ –UFRJ, 1975.
5. LURIE, J. **Handbook of Analytical Chemistry** – Translated from Russian by Nicholas Bobrov, 1975.
6. VAITSMAN, D. S. e BITENCOURT, O. A. **Ensaio Químico Qualitativo**. Editora Interciência, RJ, 1995.
7. Vogel, A., VOGEL, G., **Qualitative Inorganic Analysis**. Seventh Edition, Revised by G. Svehla PhD, DSC, FRSC formerly Professor of Analytical Chemistry, University College, Cork, Ireland, Longman, 1996.
8. VOGEL, A. I. **Química Analítica Qualitativa**. Editora Mestre Jou, São Paulo, 1981.

