



# Segundo grupo de cátions

Isac Gervásio Moreira





## Separação dos Cátions do Grupo II: Seção do Cobre e do Arsênio

Seguindo o exercício de imaginação proposto pelo Fernando, autor do primeiro material de Marcha Analítica, suponha que você tenha um sal desconhecido em suas mãos. Após haver precipitado os cátions do primeiro grupo ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Hg}_2^{2+}$ ) e reservado o sobrenadante contendo os cátions do segundo grupo, o próximo passo é precipitá-los sob a forma de sulfetos.

Para tanto, regula-se o *pH* até 0,5 com HCl e, em seguida, adiciona-se tioacetamida (TA), fonte de  $\text{H}_2\text{S}$  *in situ*. Após centrifugar, os seguintes sais podem ser encontrados na fase sólida:

- $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (laranja),
- $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (marrom),
- $\text{SnS}_2$  (amarelo),
- CuS (preto),
- PbS (preto),
- CdS (preto),
- HgS (preto),
- $\text{As}_2\text{S}_3$  (amarelo).

A importância de manter o *pH* baixo reside no fato de que a concentração de sulfeto deve ser suficientemente pequena para precipitar apenas os cátions do grupo em questão. Isso se deve ao fato de que os cátions do terceiro grupo também formam sulfetos insolúveis, mas com *K<sub>ps</sub>* maior.

Nesse ponto, devemos lavar o precipitado com uma pequena quantidade diluída de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , centrifugar a solução e descartar o sobrenadante.

### Seções do Cobre e do Arsênio

A próxima tarefa é separar os cátions em duas seções:

1. **Seção do Cobre:**  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ .
2. **Seção do Arsênio:**  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ .

Para realizar essa separação, adicionamos cuidadosamente hidróxido de potássio (KOH) ao sistema, mediante a aquecimento. Após a filtração, obtemos as seguintes fases:

- **Sobrenadante:**  $\text{AsO}_3^{3-}$ ,  $\text{AsS}_3^{3-}$ ,  $\text{SbO}_2^-$ ,  $\text{SbS}_2^-$ ,  $\text{SbS}_3\text{O}^{3-}$ ,  $\text{SbS}_4^{3-}$ ,  $\text{SnO}_3^{2-}$ .
- **Resíduo:** CuS, PbS, CdS,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , HgS.

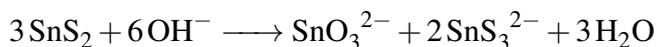
O precipitado, o qual não sofreu reação, separamos e lavamos com uma solução diluída de nitrato de amônio e reservamos para a análise de sua respectiva seção.

Defronte aos produtos obtidos, compreendemos que KOH é usado ao invés do NaOH devido à baixa solubilidade do antimonato de sódio. É fácil conceber que a divisão do segundo grupo ocorre



por meio da solubilização dos sulfetos de antimônio, arsênio e estanho. Abaixo, seguem as reações que compõem esse processo:

É fácil conceber que a divisão do segundo grupo ocorre por meio da solubilização dos sulfetos de antimônio, arsênio e estanho. As reações que compõem esse processo estão descritas a seguir:



## 1 A seção do Arsênio

Acidifique a solução com HCl 2 molar verificando com o auxílio do papel de tornassol. Em seguida, ao tubo de ensaio, adicione algumas gotas de tiacetamida (TA) e aqueça para garantir a precipitação completa dos sulfetos.

A formação de precipitado indica a possível presença de,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  e  $\text{SnS}_2$ . Esses compostos se formam a partir das seguintes reações:



Essas reações promovem a formação dos sulfetos correspondentes no estado sólido, permitindo a separação e a identificação dos cátions presentes.

### 1.1 Tratamento do Precipitado com HCl Concentrado

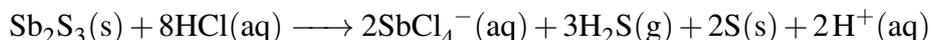
Lave o precipitado formado com um pouco de água e descarte as lavagens. Em seguida, trate a mistura resultante com HCl concentrado (12 M). Aqueça a mistura até a fervura e mantenha-a próxima ao ponto de ebulição sobre uma chama livre por 3 a 5 minutos, agitando constantemente para garantir a reação completa.

Após o tratamento térmico, leve a mistura à centrífuga para separar as fases. O sistema formado consistirá nos seguintes componentes:

- Sobrenadante: Contém os complexos solúveis  $\text{SnCl}_6^{2-}$  e  $\text{SbCl}_4^-$
- Corpo de fundo: Contém  $\text{As}_2\text{S}_3(\text{s})$



É importante observar que o  $\text{As}_2\text{S}_3$  não foi formado nesta etapa, mas sim permaneceu inalterado devido à sua baixa reatividade frente ao tratamento com ácido clorídrico concentrado. O que ocorre nessa etapa é a oxidação do enxofre dos sulfetos de estanho e antimônio, e complexação com os cátions  $\text{Sn}^{2+}$  e  $\text{Sb}^{3+}$ :

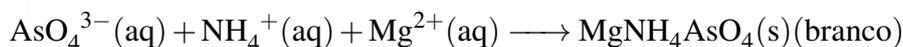


### 1.1.1 Identificação do Arsênio

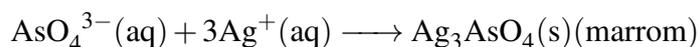
Lavamos o precipitado amarelo da seção anterior, compostos por  $\text{As}_2\text{S}_3$  e  $\text{As}_2\text{S}_5$ , com HCl diluído e descartamos o sobrenadante. Em seguida, adicionamos duas gotas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  3% e  $\text{NH}_3$  15M até que o corpo de fundo se dissolva. Os precipitados de  $\text{As}_2\text{S}_3$  e  $\text{As}_2\text{S}_5$  são convertidos por  $\text{NH}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  em arseniato solúvel, conforme as reações abaixo:



Após aquecimento e centrifugação, descartamos o precipitado formado e adicionamos 5 gotas de mistura magnésiana ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ ). A formação de um sólido branco será visível:



Este precipitado deve ser lavado, descartando a solução, e ao precipitado é adicionado ácido acético, o qual desfaz o precipitado em  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ . Seguidamente, despejamos uma solução de  $\text{AgNO}_3$  para testar a presença de arsênio, conforme a reação abaixo:



### 1.1.2 Identificação do Antimônio

O sobrenadante obtido a partir do tratamento com HCl concentrado deve ser evaporado até a metade de seu volume inicial para eliminar o  $\text{H}_2\text{S}$  remanescente. Após essa etapa, a solução é diluída e dividida em duas alíquotas menores, as quais serão individualmente testadas para identificar os cátions presentes.

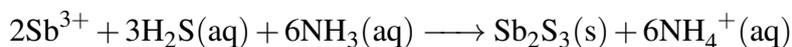
Para isso, escolha uma das porções e siga o procedimento abaixo:

1. Torne a solução alcalina: Adicione solução diluída de  $\text{NH}_3$  até tornar a solução ligeiramente alcalina. Qualquer precipitado leve formado nesta etapa deve ser desconsiderado.
2. Adicione ácido oxálico: Insira cerca de 1/4 de espátula de ácido oxálico à solução alcalina. O ácido oxálico, na presença de  $\text{NH}_3$ , forma um complexo estável de trioxalatostannato(IV), conforme a reação:



O objetivo de formar o complexo de trioxalatostannato(IV) é mascarar o íon estanho, impedindo sua precipitação, de modo a isolar o antimônio no próximo passo.

3. Precipitação do antimônio: Adicione tioacetamida ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{S})\text{NH}_2$ ) à solução. Isso resulta na precipitação seletiva de antimônio como sulfeto de antimônio(III), de coloração laranja:



O precipitado laranja de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  confirma a presença de antimônio na solução.

### 1.1.3 identificação do Estanho

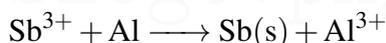
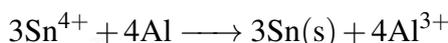
Na segunda alíquota contendo os complexos  $[\text{SnCl}_6]^{2-}$  e  $[\text{SbCl}_4]^-$ , siga o procedimento descrito abaixo para separar os cátions de estanho e antimônio:

1. Adição de ácido clorídrico e alumínio: - Adicione cuidadosamente 10 gotas de HCl 6M à solução. - Introduza um pequeno pedaço de papel alumínio (Al). - Aqueça a solução até que todo o alumínio seja consumido.

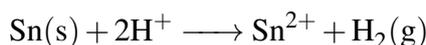
2. Centrifugação: - Após o aquecimento, centrifugue a mistura para separar os produtos.

3. Sistema final obtido: - Sobrenadante: Contém  $\text{Sn}^{2+}$ , indicando a redução de  $\text{Sn}^{4+}$ . - Resíduo: Contém antimônio metálico (Sb) como sólido.

As reações que ocorrem durante o processo são as seguintes:



Além disso, o estanho metálico formado pode ser oxidado em meio ácido:



Este procedimento permite separar o antimônio metálico como resíduo e manter o estanho em solução na forma de  $\text{Sn}^{2+}$ .

Separamos, então, a fase líquida do sistema e, a ela, adicionamos  $\text{HgCl}_2$ . Essa reação específica entre o calomelano e o  $\text{Sn}^{2+}$  permite sua identificação pela precipitação dos seguintes sólidos:



Se o  $\text{Sn}^{2+}$  estiver presente em excesso, o precipitado branco torna-se cinza devido à formação de Hg metálico:



## 2 A Seção do Cobre

Agora, retornamos ao momento em que separamos as seções do grupo II. Caso o leitor não se recorde, reservamos um precipitado contendo  $\text{HgS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{PbS}$  e  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . É sobre ele que direcionaremos nossa atenção.

Inicia-se a análise da seção do cobre, adicionando 6 gotas de ácido nítrico 6M, sob aquecimento. Ao centrifugar a mistura, o sistema formado será o seguinte:



- Sobrenadante:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{d}_B^{2+}$ ,  $\text{i}^{3+}$
- Resíduo:  $\text{HgS}$

## Identificação do Mercúrio (Hg) na Seção do Cobre

Após separar o precipitado contendo  $\text{HgS}$ , lave-o cuidadosamente e descarte a solução de lavagem. A seguir, prossiga com os seguintes passos para identificar a presença de mercúrio:

### Tratamento com Água Régia

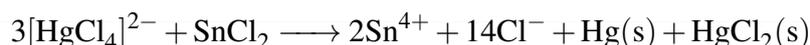
1. Preparação da Água Régia: - Misture  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HCl}$  na proporção molar de 1:3.
2. Reação de Solubilização: - Trate o precipitado  $\text{HgS}$  com a água régia sob aquecimento. O mercúrio será complexado, dissolvendo-se na forma de  $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ , enquanto o enxofre é liberado como resíduo sólido:



3. Centrifugação: - Centrifugue a mistura para eliminar o enxofre sólido, separando o sobrenadante contendo  $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ .
4. Evaporação: - Transfira a solução de mercúrio para um cadinho e evapore até secura.
5. Repreparo: - Dilua o sólido resultante em água e transfira-o de volta para o tubo de ensaio. Abandone qualquer precipitado residual após a dissolução.

### Identificação com $\text{SnCl}_2$

1. Teste com  $\text{SnCl}_2$ : - Adicione 1/4 de espátula de  $\text{SnCl}_2$  à solução contendo o complexo de mercúrio.
2. Reações de Identificação: - A reação entre  $[\text{HgCl}_4]^{2-}$  e  $\text{SnCl}_2$  ocorre da seguinte maneira:



- A presença de mercúrio é indicada pela formação de um sólido branco-cinza, resultante da mistura de  $\text{HgCl}_2$  (branco) e mercúrio metálico  $\text{Hg}$  (cinza ou preto). Este teste fornece uma rara oportunidade de observar mercúrio em estado sólido à temperatura ambiente!

### Identificação do Chumbo no Sobrenadante Inicial

Voltamos agora ao sobrenadante obtido no início desta seção, quando os cátions de  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Bi}^{3+}$  foram solubilizados com  $\text{HNO}_3$ . O objetivo neste ponto é separar e identificar o chumbo.

**Nota Importante:** A identificação do chumbo nesta etapa só se faz necessária caso a análise tenha iniciado no Grupo II, pois a maior parte do chumbo já teria sido isolada no Grupo I, restando apenas quantidades não detectáveis.



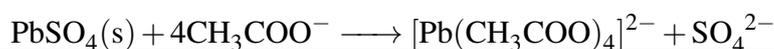
### 2.0.1 Precipitação com $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

#### 1. Precipitação do Chumbo como Sulfato:

- Adicione uma solução de sulfato de amônio ao sobrenadante para precipitar o chumbo na forma de  $\text{PbSO}_4$ .
- Transfira a mistura para um cadinho e evapore o líquido.
- Dilua o resíduo do cadinho em água e transfira a solução para um tubo de ensaio.
- Centrifugue o conteúdo e separe o precipitado de  $\text{PbSO}_4$ .
- Reserve a solução, que contém os cátions de cobre e cádmio para análise posterior.

#### 2. Tratamento do Precipitado de $\text{PbSO}_4$ :

- Dilua o precipitado de  $\text{PbSO}_4$  com uma solução de acetato de amônio, o que promove a complexação do chumbo:



- Centrifugue a mistura e descarte qualquer precipitado residual.

#### 3. Teste Confirmatório para Chumbo:

- Adicione cromato de potássio ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) à solução contendo o complexo de chumbo.
- A presença de chumbo é confirmada pela formação de um precipitado amarelo de cromato de chumbo ( $\text{PbCrO}_4$ ).

## 2.1 Identificação de Cobre e Cádmio no Sobrenadante Reservado

Como visto na seção de "Precipitação com  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ", o sobrenadante obtido no cadinho foi previamente reservado. Agora, devemos focar nossa atenção nesta solução, adicionando  $\text{NH}_3$  15 M até que o meio se torne alcalino. O resultado, após centrifugação, será uma mistura com as seguintes características:

- O sobrenadante conterà os complexos  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  e  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$
- O resíduo será formado por  $\text{Bi}(\text{OH})_3(\text{s})$ , que deve ser analisado posteriormente.

### Identificação do Cobre

O sobrenadante, se apresentar coloração azul intensa, já indica a presença de cobre. Entretanto, para confirmação do cádmio, o cobre deve ser isolado. Para isso, adicione ditonito de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) ao sobrenadante, conforme a reação:



Como consequência, o cobre metálico será precipitado. Centrifugue e descarte o precipitado. Repita a adição de ditonito e descarte do precipitado quantas vezes for necessário, até que a solução fique completamente livre de qualquer coloração azul.



### Identificação do Cádmio

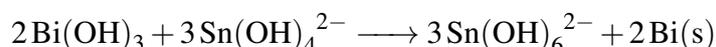
Após eliminar o cobre, a solução contendo  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  deve ser acidificada com HCl. Em seguida, adicione tioacetamida (TA):



A presença de cádmio é confirmada pela deposição de um sólido amarelo (CdS).

### Identificação do Bismuto

Uma vez que reservamos o precipitado de  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ , devemos adicionar NaOH 6 M junto com 1/4 de espátula de  $\text{SnCl}_2$ . Esse procedimento resultará na formação de estanita de sódio  $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_4$ , o qual reagirá com  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  de acordo com a reação:



A deposição de bismuto metálico (Cinza) evidencia a presença do cátion trivalente de bismuto na solução-mãe.

## 3 Conclusão

O leitor deve ter percebido a repetição de reações e de processos no decorrer desta leitura. É crucial que, nesta matéria, se tenha em mente o papel de certos reagentes, como o  $\text{SnCl}_2$  redutor, ou acetato, complexante. Vale a pena também perceber certos padrões, como o ato de se mascarar um cátion, complexando-o, para que outro reaja em seu lugar. Acima de tudo, mantenha em mente: a marcha analítica trata-se de uma sequência de testes; portanto, a maioria acusará a ausência do cátion testado. É completamente possível que, em uma aplicação prática desse conteúdo, percorramos os grupos I e II sem um único resultado positivo. Isso significaria que o(s) cátion(s) da nossa solução-mãe pertence(m) aos grupos posteriores. No mais, mantenha o ânimo nos estudos; nos encontraremos no terceiro grupo!