

Marcha analítica - Terceiro Grupo

Isac Gervásio Moreira



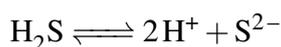


1 Divisão do Grupo 3

Supõe-se que o leitor veio a este material de Marcha Analítica já havendo lido os anteriores. Nesses, imaginamos uma solução contendo cátions desconhecidos, à qual submetemos a uma sequência específica de processos físicos e reações. Presentemente, identificaremos os íons Fe^{3+} (ou Fe^{2+} , que será oxidado em reações posteriores), Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} e Al^{3+} . Para precipitá-los, nós vamos adicionar uma solução tampão formada por cloreto de amônio e amônia à solução mãe, com vistas a fixar o meio em pH alcalino. Seguidamente, adicionaremos gotas de tioacetamida que, como mencionado no material do segundo grupo, é uma fonte de H_2S . Ou seja, novamente, precipitaremos os cátions na forma de sulfeto.

1.1 Considerações termodinâmicas

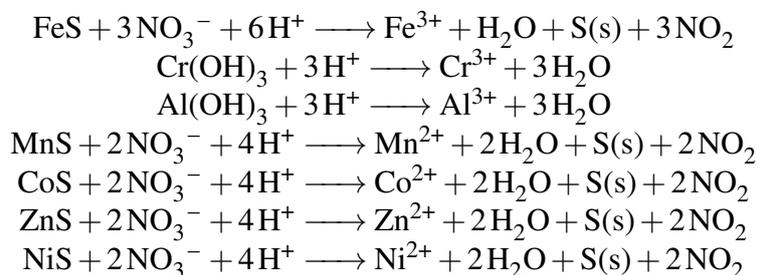
A diferença do segundo para o terceiro grupo é que os últimos são mais solúveis do que os do segundo grupo. O meio alcalino é providenciado justamente para precipitá-los, dado que conseguimos ter sulfeto suficiente para tal. Para a compreensão de tal fenômeno, é salutar interpretá-lo sob a ótica do Princípio de Le Châtelier: quando menos íons hidrogênio houver no meio, mais o equilíbrio se deslocará para a direita, aumentando a concentração de sulfeto.



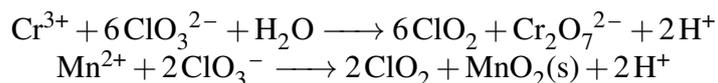
1.2 Precipitação inicial

Além da precipitação de sulfetos, alumínio e cromo também formam hidróxidos insolúveis. Após o aquecimento, temos assim nosso precipitado 1, o qual requer centrifugação para que seja observado e analisado: FeS , NiS , CoS , MnS , ZnS , $\text{Cr}(\text{OH})_3$ e $\text{Al}(\text{OH})_3$.

O sobrenadante dessa etapa é descartado, e lava-se o corpo de fundo com água quente e uma gota de nitrato de amônio, o qual tem a função de evitar que se forme uma suspensão coloidal com esse precipitado. Mais uma vez, levamo-lo para a centrífuga e descartamos a fase líquida. Ao corpo de fundo, adiciona-se ácido nítrico concentrado, o qual perfoma uma reação de ácido-base com os hidróxidos formados e oxida os sulfetos a enxofre amorfo, dessa forma, trazendo os cátions em análise para a solução. O leitor perceberá que o enxofre amorfo apresenta-se no estado sólido; cabe-nos, nessa etapa, centrifugar a amostra para conseguir separar esse precipitado e descartá-lo.



Em sequência, despejaremos a solução em um cadinho e a levaremos à evaporação, a qual, quando concluída, será seguida pela adição de 10 gotas de ácido nítrico. Leva-se a solução novamente para a evaporação (Ou seja, evaporaremos uma primeira vez sem ácido nítrico e uma segunda vez com o mesmo). Isso feito, adiciona-se cristais de clorato de potássio, ácido nítrico pela segunda vez, e evapora-se novamente a solução. Findamos essa etapa gotejando, pela terceira vez, ácido nítrico concentrado. O agente oxidante, dessa vez, é o KClO_3 , que atua sobre o cromo e o manganês:

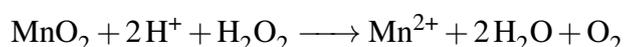


Nos deparamos, ao fim desse processo, com o seguinte sistema:

- **Sobrenadante 2:** Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+}
- **Precipitado 2:** $\text{MnO}_2(\text{s})$ (sólido marrom)

1.3 Identificação do Manganês

Após a centrifugação, adiciona-se 5 gotas de ácido nítrico e 5 gotas de peróxido de hidrogênio. A partir disso, o óxido de manganês, em que o manganês tem $\text{NOx} +4$, atingirá o grau de oxidação $+2$. Consequentemente, o óxido de manganês é solubilizado em uma solução rosa-pálido.



Com a adição de meia espátula de bismutato de sódio, o Mn^{2+} é, por fim, oxidado a permanganato, o qual deixa a solução violeta e denuncia a presença do metal.

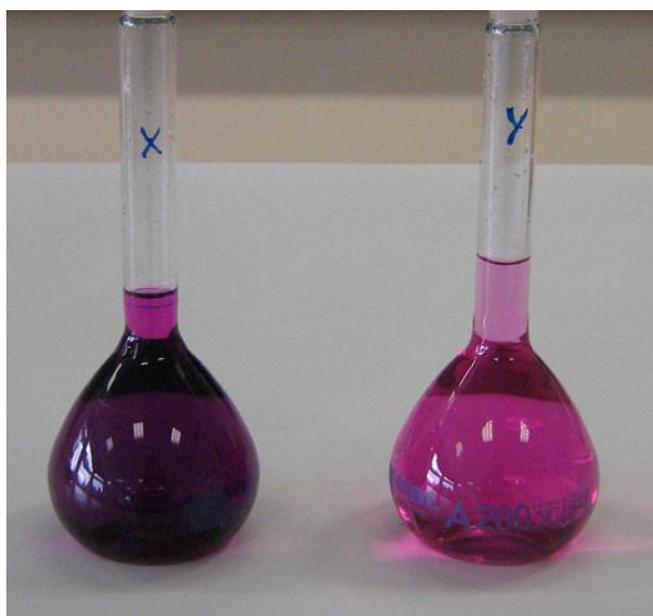
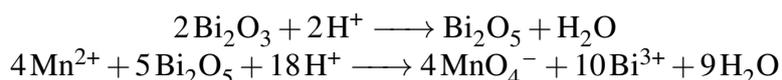
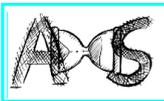


Figura 1: Duas soluções de permanganato com concentrações diferentes

1.4 Separação dos cátions remanescentes

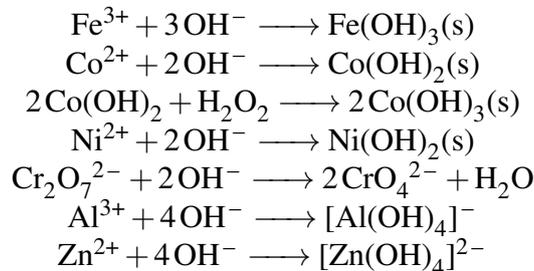
Agora vamos nos voltar ao sobrenadante 2, anterior à identificação do permanganato. Nele, adiciona-se hidróxido de sódio até que o meio se torne alcalino. A mudança é perceptível pelo deslocamento do equilíbrio entre dicromato e cromato:





Uma vez constatada a alcalinização, adicionam-se mais 5 gotas em excesso de hidróxido de sódio e 1 gota de peróxido de hidrogênio. O papel do OH^- nesse momento é atuar como agente complexante e precipitante. O H_2O_2 é empregado para oxidar o cobalto e gerar uma espécie menos solúvel.

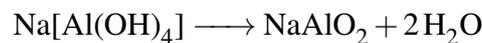
As reações que ocorrem nessa etapa são as seguintes:



Nesse momento, o grupo 3 se divide em hidróxidos básicos ($\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Co}(\text{OH})_3$ e $\text{Ni}(\text{OH})_2$) e hidróxidos ácidos ($[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ e CrO_4^{2-}):

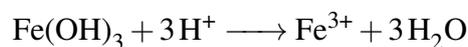
- **Sobrenadante 2:** $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, CrO_4^{2-}
- **Precipitado 2:** $\text{Co}(\text{OH})_3$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$

OBS.: O termo "hidróxido ácido" pode parecer contraditório. No entanto, refere-se ao fato de que os complexos apresentados, quando desidratados (geralmente por aquecimento), originam ânions, uma vez que derivam de óxidos anfóteros. Segue, como exemplo, a conversão do hidroxialuminato em aluminato:



2 Análise dos hidróxidos básicos

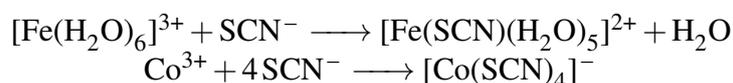
Inicialmente, investigaremos o precipitado 2, composto pelos hidróxidos básicos. A esse resíduo, adiciona-se uma solução de hidróxido de sódio, seguida de centrifugação e descarte da fase líquida. Após a lavagem, goteja-se ácido clorídrico 12 mol/L e aquece-se até a completa dissolução. A reação ácido-base entre o HCl e os hidróxidos sólidos ocorre da seguinte forma:



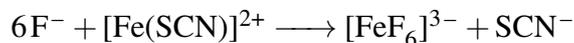
Com o sistema homogêneo, dilui-se a solução e divide-se o conteúdo entre dois tubos de ensaio: um para identificação de ferro e cobalto, e o outro para identificação do níquel.

2.1 Teste para ferro e cobalto

Adicionam-se 5 gotas de tiocianato de potássio, que reage com o íon Fe^{3+} formando um complexo vermelho-sangue. O cobalto também forma um complexo com o tiocianato, mas sua coloração é ocultada pela intensidade do complexo férrico.



Após confirmar a presença de ferro, verifica-se a do cobalto. Adiciona-se fluoreto de sódio para desfazer o complexo de tiocianato férrico e remover sua coloração. Em seguida, acrescenta-se tiocianato de amônio em éter e álcool. O cobalto forma o tetratiocianatocobaltato, de cor azul, visível na fase orgânica superior:



2.2 Identificação do níquel

No segundo tubo de ensaio, adiciona-se amônia concentrada (15 mol/L) até alcalinizar a solução. Após centrifugação, observa-se a formação de um precipitado — $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — que deve ser descartado, pois o ferro já foi identificado. O níquel e o cobalto permanecem em solução, complexados com amônia:

- **Sobrenadante 3:** $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
- **Precipitado 3:** $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (sólido marrom)

No tubo com o sobrenadante, adiciona-se uma solução de dimetilglioxima (DMG). A formação de um complexo avermelhado confirma a presença de níquel. Esse complexo, de carga neutra, é insolúvel e facilmente sedimentável por centrifugação.



Figura 2: Da direita para esquerda: Solução de DMG, complexo com Níquel e solução de Níquel.
Fonte: <https://commons.wikimedia.org>

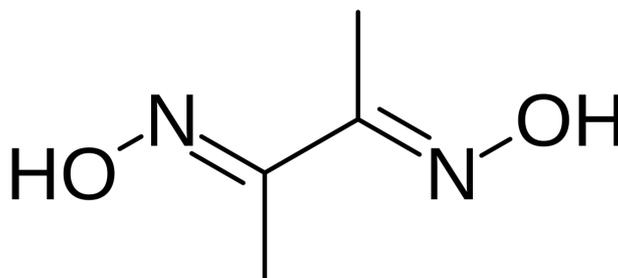


Figura 3: Molécula de Dimetilglioxima

3 Hidróxidos ácidos

Ao sobrenadante 2, adiciona-se ácido clorídrico 6 mol/L até acidificar, seguido de 5 gotas de cloreto de amônio e amônia 15 mol/L até alcançar pH básico. Com isso, forma-se uma solução tampão que favorece a precipitação do hidróxido de alumínio. O zinco permanece em solução, complexado com a amônia:

- **Sobrenadante 4:** $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, CrO_4^{2-}
- **Precipitado 4:** $\text{Al}(\text{OH})_3$

O precipitado de $\text{Al}(\text{OH})_3$ forma uma massa gelatinosa, sendo necessária a centrifugação para melhor visualização e separação.

3.1 Identificação do alumínio

Adicionam-se ao precipitado 2 gotas de aluminon, 5 gotas de acetato de amônio e 2 gotas de amônia 15 mol/L. Com esse tampão, garante-se que o pH estará adequado para a formação de um precipitado marrom, de aparência gelatinosa. A centrifugação pode ser necessária para facilitar a observação.



Figura 4: Complexo de alumínio com Aluminon

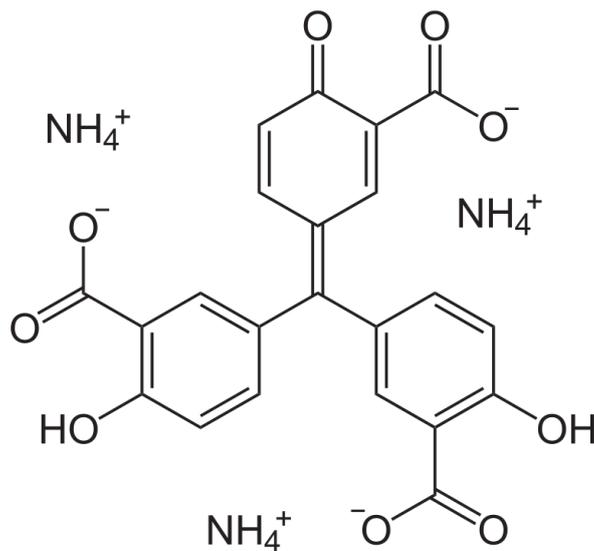


Figura 5: Molécula de aluminon

3.2 Identificação do cromo e do zinco

Para analisar o sobrenadante 4, verte-se a solução em outro tubo de ensaio e adicionam-se 5 gotas de cloreto de bário. A formação de um precipitado amarelo confirma a presença de cromato de bário:

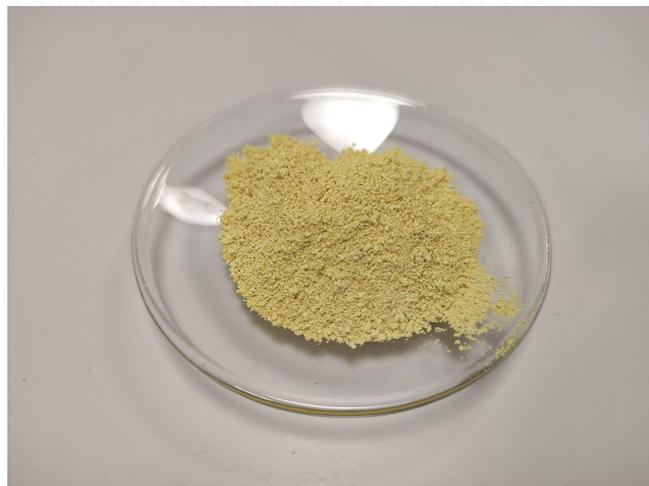


Figura 6: Cromato de Bário. Fonte: <https://commons.wikimedia.org>

Em seguida, centrifuga-se e testa-se o zinco. Adicionam-se 3 gotas de tioacetamida ao sobrenadante, que deve ser aquecido e centrifugado. Observa-se a formação de sulfeto de zinco, um precipitado branco: