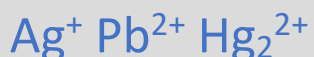


CLORETOS INSOLÚVES



Introdução ao Grupo I

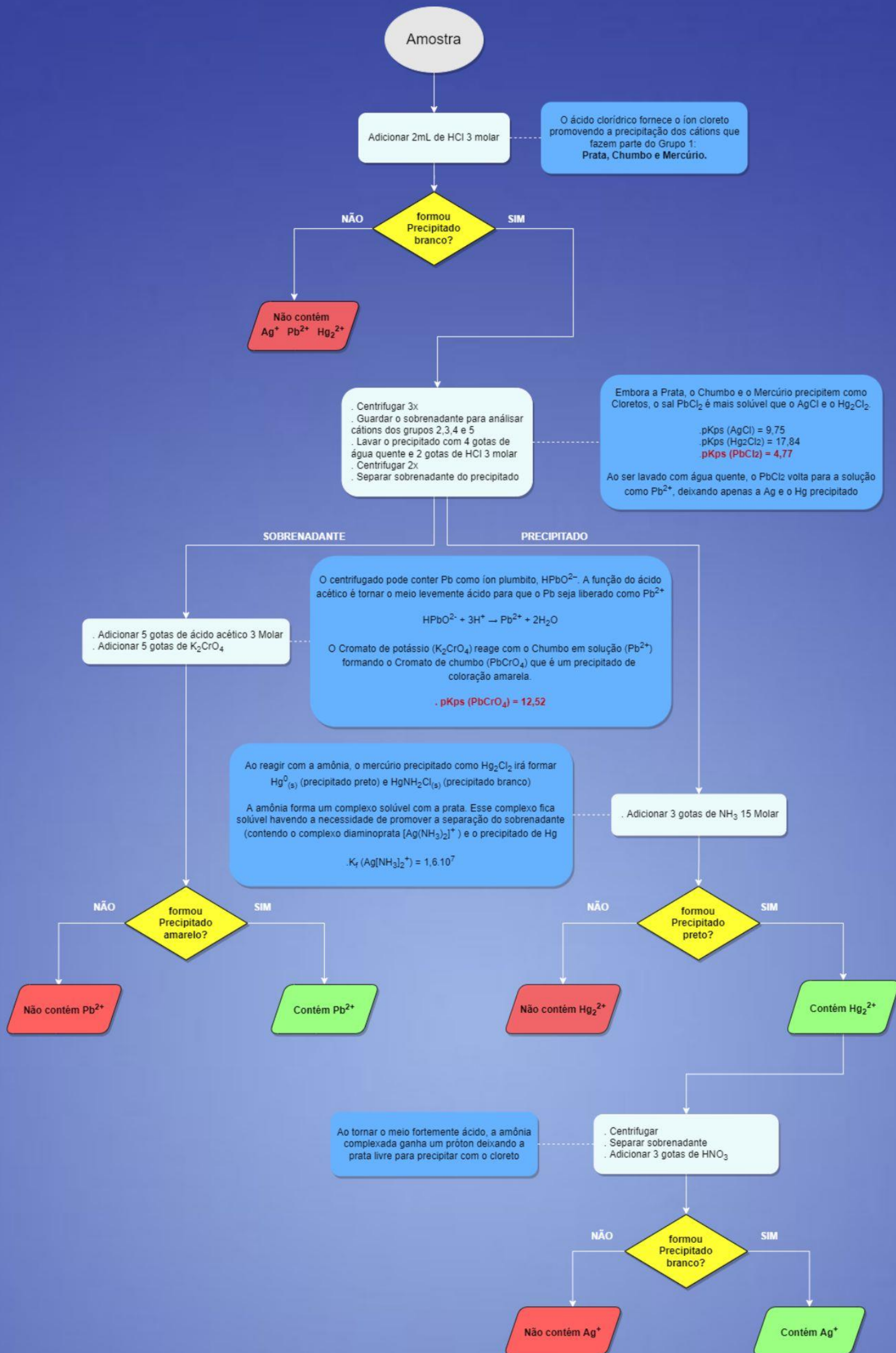


O Grupo I é constituído por cátions que precipitam na presença do íon cloreto (Cl^-), são ele: a Prata (Ag^+), Chumbo (Pb^{2+}) e Mercurioso (Hg_2^{2+}), que ao reagirem com o ácido clorídrico diluído formam sais de cloretos insolúveis. Experimentalmente todos os sais insolúveis de cloreto são brancos, gerando um estímulo visual turvo quando formados.

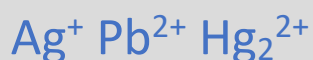
O ácido clorídrico provoca e sustenta uma acidez no meio devido a liberação de íons H^+ , O que pode prevenir, na solução, a precipitação dos oxicloretos de bismuto e antimônio por exemplo, ambos de coloração esbranquiçada e insolúveis em meio aquoso. O que, por sua vez, poderia também gerar resultados equivocados.

É importante frisar que o HCl utilizado deve ser necessariamente diluído para que o precipitado não seja redissolvido devido à formação complexos de cloreto solúveis fracamente dissociados, ocasionados pelo excesso de íons cloreto.

A precipitação de cloretos é o primeiro passo na identificação dos cátions do Grupo I, entretanto, para que esses cátions sejam isolados é necessário analisar as características restritas de seus respectivos sais e, dessa forma, fazer uso de recursos e reagentes que atuem na sua separação individual. Os reagentes usados para a classificação dos cátions mais comuns são o ácido clorídrico, o ácido sulfídrico (sulfeto de hidrogênio), o sulfeto de amônio e o carbonato de amônio.



Identificação do Grupo I



- Passo 1:** À solução amostra contendo os íons, goteje ácido clorídrico (HCl) $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$ até completar a precipitação. observe a formação de um sólido branco e promova a centrifugação. Reserve o sobrenadante, pois neste pode conter cátions dos grupos II, III, IV e V. Ao precipitado, promova a lavagem com 4 gotas de água e 2 gotas de HCl $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Passo 2:** Ao precipitado, adicione água destilada aquecida e agite utilizando um bastão de vidro. Novamente, leve a mistura para a centrífuga e separe o **sobrenadante** do **precipitado**.
- Passo 3:** Na **sobrenadante**, adicione cromato de potássio (K_2CrO_4) e observe. Caso, na amostra haja íons de chumbo (Pb^{2+}), será formado um precipitado de coloração amarela intensa.
- Passo 4:** Ao **precipitado**, adicione 3mL de hidróxido de amônio (NH_4OH) concentrado (28-30%) e observe. Caso haja íons de mercúrio (Hg_2^{2+}) na amostra, formará um precipitado preto. Centrifugue e guarde o **sobrenadante**.
- Passo 5:** Ao **sobrenadante**, adicione respectivamente 3mL de ácido nítrico (HNO_3) concentrado (65%) e goteje cloreto de sódio (NaCl), observe. Caso haja íons de prata (Ag^+) na amostra, um precipitado branco será formado.

Beleza!... mas por quê?

Passo 1: Adição de HCL

Os cátions do Grupo I são identificados pela adição do ácido clorídrico diluído, já que a Ag^+ , Pb^{2+} e Hg_2^{2+} formam precipitado ao entrar em contato com o íon cloreto, independentemente do valor de pH.

$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{PbCl}_2$	$-127.01 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\text{Pb}^{+2} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{PbCl}_2$	$-359.41 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\text{Hg}_2^{+2} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2$	$1,2 \cdot 10^{-18}$

Passo 2: Adição da água deionizada aquecida.

Apesar de serem considerados insolúveis ao cloreto, entre eles há uma diferença discrepante nos valores de Kps, fazendo com que o cloreto de chumbo (II) se solubilize primeiro quando adicionado água deionizada quente.

Nome	Fórmula	pKps	Solubilidade (%)	
			Frio	Quente
Cloreto de prata	AgCl	9,75	0,000089 (0°C)	0,00217 (100°C)
Cloreto de chumbo (II)	PbCl₂	17,84	0,673 (0°C)	3,34 (100°C)
Cloreto de mercúrio (I)	HgCl	4,77	0,0014 (0°C)	0,0007 (43°C)

pKps = -Log(Kps)*

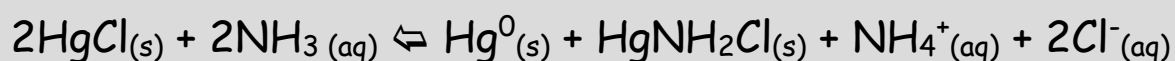
Passo 3: Identificação do chumbo.

Nesta etapa, os íons Ag^+ e Hg_2^{2+} já não compõe mais o sobrenadante, visto que estes mantem-se insolúveis à 100°C e são separados na centrifugação.

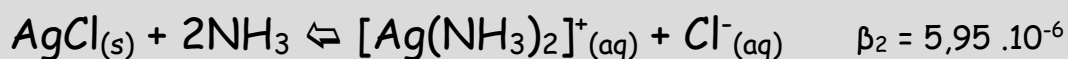
Ao reagir o cromato de potássio com íons de chumbo, é formado o sólido cromato de chumbo (II) (PbCrO_4) que possui cor amarela.

Passo 4: Identificação do mercúrio.

Ao adicionar hidróxido de amônio (NH_4OH) em uma mistura contendo o sal de cloreto de mercúrio (I), haverá uma reação de oxirredução, onde ocorre o desproporcionamento do Hg^+ , que se reduz a $\text{Hg}^0_{(l)}$ e se oxida a $\text{HgNH}_2\text{Cl}_{(s)}$, que é chamado de amidocloreto de mercúrio. Visualmente há a predominância da cor preta, entretanto, estes precipitados possuem cores distintas. O $\text{Hg}^0_{(l)}$ apresenta coloração preta enquanto o amidocloreto de mercúrio (II) apresenta a coloração cinza.



Diferente do mercúrio, a prata forma um complexo solúvel ao reagir com o hidróxido de amônia, chamado diaminoprata $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.



Passo 5: Identificação da prata.

Como foi informado no item anterior, o complexo formado entre a amônia e a prata é solúvel, portanto, é necessário desfazer este complexo para promover a precipitação da prata. Ao adicionar o ácido nítrico, os ligantes amônia do complexo são protonados, se desligando do complexo na forma de íons amônio. Dessa forma, os íons Ag^+ ficam livres para reagir com o coreto oriundo do NaCl , gerando precipitado de AgCl .

