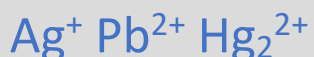


# CLORETOS INSOLÚVES



# Introdução ao Grupo I



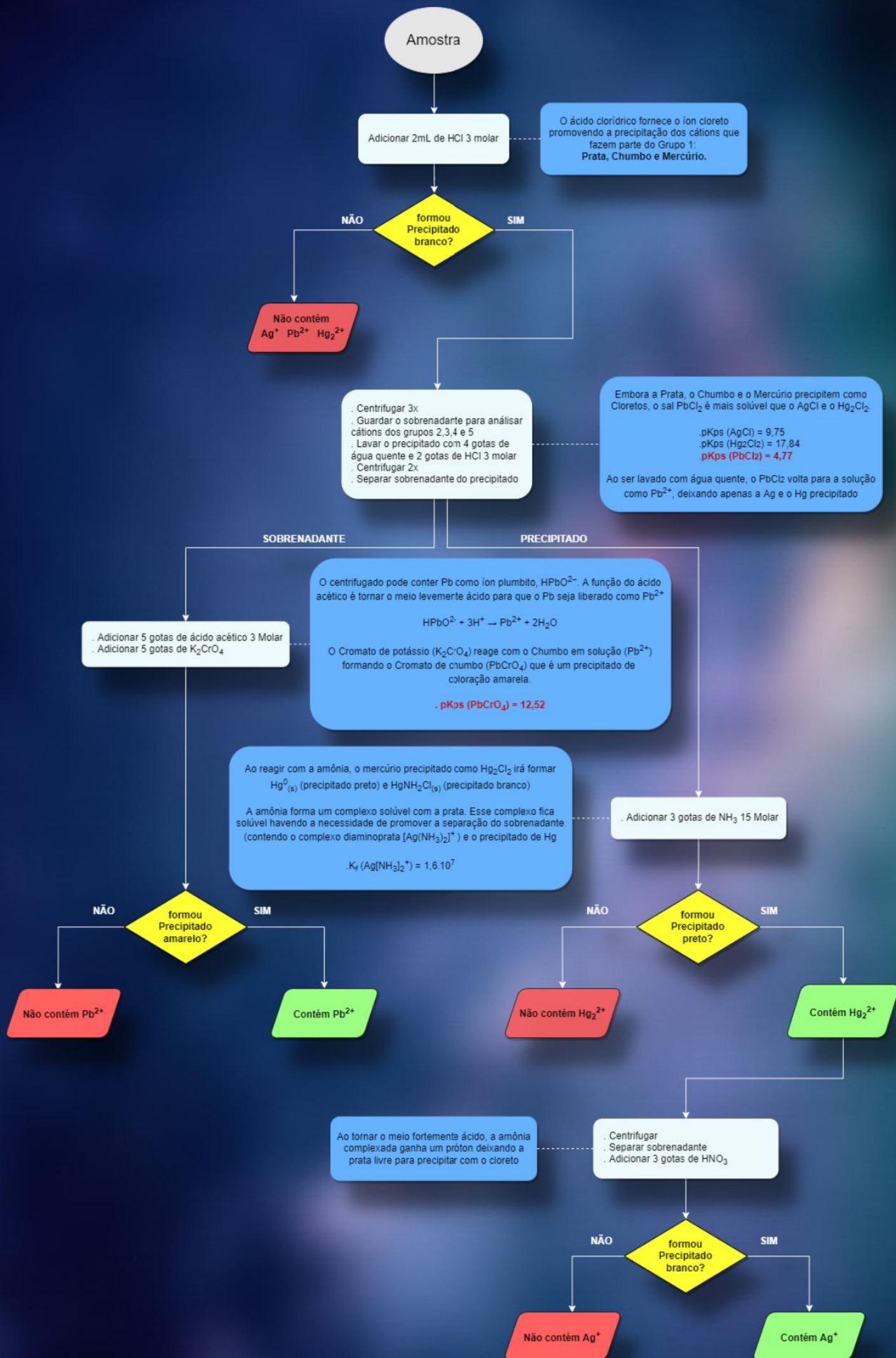
O Grupo I é constituído por cátions que precipitam na presença do íon cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), são ele: a Prata ( $\text{Ag}^+$ ), Chumbo ( $\text{Pb}^{2+}$ ) e Mercurioso ( $\text{Hg}_2^{2+}$ ), que ao reagirem com o ácido clorídrico diluído formam sais de cloretos insolúveis. Experimentalmente todos 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  $\text{H}^+$ , 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.

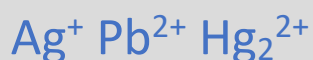
É importante frisar que o  $\text{HCl}$  utilizado deve ser necessariamente diluído para que o precipitado não seja redissolvido devido à formação complexos de cloreto solúveis fracamente dissociados, ocasionados pelo excesso de íons cloreto.

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 ( $\text{HCl}$ )  $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$  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  $\text{HCl}$   $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- 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 ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) e observe. Caso, na amostra haja íons de chumbo ( $\text{Pb}^{2+}$ ), será formado um precipitado de coloração amarela intensa.
- Passo 4:** Ao **precipitado**, adicione 3mL de hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) concentrado (28-30%) e observe. Caso haja íons de mercúrio ( $\text{Hg}_2^{2+}$ ) na amostra, formará um precipitado preto. Centrifugue e guarde o **sobrenadante**.
- Passo 5:** Ao **sobrenadante**, adicione respectivamente 3mL de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) concentrado (65%) e goteje cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ), observe. Caso haja íons de prata ( $\text{Ag}^+$ ) 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  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Hg}_2^{2+}$  formam precipitado ao entrar em contato com o íon cloreto, independentemente do valor de pH.

$\Delta G^\circ$			
$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$	$\rightarrow$	$\text{PbCl}_2$	$-127.01 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\text{Pb}^{+2} + \text{Cl}^-$	$\rightarrow$	$\text{PbCl}_2$	$-359.41 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\text{Hg}_2^{+2} + \text{Cl}^-$	$\rightarrow$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$	$-210,75 \text{ kJ mol}^{-1}$

### 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	$\text{AgCl}$	9,75	0,000089 (0°C)	0,00217 (100°C)
<b>Cloreto de chumbo (II)</b>	<b><math>\text{PbCl}_2</math></b>	<b>17,84</b>	<b>0,673</b> (0°C)	<b>3,34</b> (100°C)
Cloreto de mercúrio (I)	$\text{HgCl}$	4,77	0,0014 (0°C)	0,0007 (43°C)

$\text{pKps} = -\text{Log}(\text{Kps})^*$

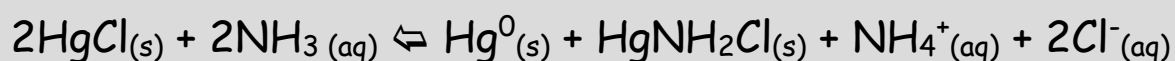
### Passo 3: Identificação do chumbo.

Nesta etapa, os íons  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Hg}_2^{2+}$  já não compõe mais o sobrenadante, visto que estes mantem-se insolúveis à 100°C e são separados na centrifugação.

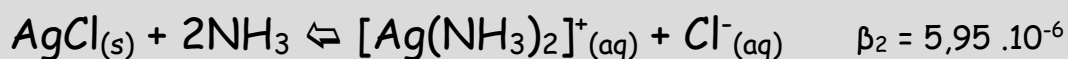
Ao reagir o cromato de potássio com íons de chumbo, é formado o sólido cromato de chumbo (II) ( $\text{PbCrO}_4$ ) que possui cor amarela.

#### Passo 4: Identificação do mercúrio.

Ao adicionar hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) em uma mistura contendo o sal de cloreto de mercúrio (I), haverá uma reação de oxirredução, onde ocorre o desproporcionamento do  $\text{Hg}^+$ , 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  $\text{Ag}^+$  ficam livres para reagir com o coreto oriundo do  $\text{NaCl}$ , gerando precipitado de  $\text{AgCl}$ .

