

Separação de sulfetos

Fundamentos de Química Analítica

DQ-FFCLRP-USP

Profa. Márcia Veiga

Grupo III: Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+}
Grupo IVA: Hg^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} e Cd^{2+}
Grupo IVB: As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Sn^{2+} e Sn^{4+}

$\text{H}_2\text{S}(\text{g})$, meio ácido
 CH_3CSNH_2

Bi_2S_3 , CdS , As_2S_5 , Sb_2S_5 ,
 SnS_2 , HgS , PbS , CuS

Sulfetos insolúveis
em meio ácido

Solução contendo
os íons do GIII

NaOH ou NH_3
 CH_3CSNH_2

CoS , MnS , NiS , ZnS ,
 $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$

Sulfetos e hidróxidos
insolúveis em meio básico

Grupo III e Grupo IV: considerações

Reagente precipitante do Grupo III e IV é o sulfeto (S^{2-})

Os cátions do Grupo IV são insolúveis em ácidos minerais diluídos

- Diferenciação do Grupo III

Grupo III precipita em meio básico

Grupo IV precipita em meio ácido

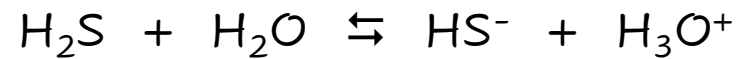
Controlando o pH de uma solução saturada de sulfeto é possível efetuar várias separações

Grupo IV A: são insolúveis em NaOH

Grupo IV B: são solúveis em NaOH

6) Um litro de uma solução de HClO_4 0,003 mol/L, contendo $2,0 \times 10^{-4}$ mol, tanto de Mn^{2+} como de Cu^{2+} , foi saturada com H_2S . Determine se algum ou ambos os íons precipitam como sulfeto.

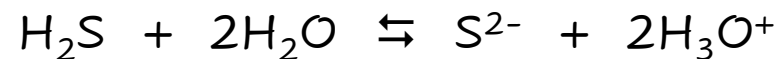
1. Calcular $[\text{S}^{2-}]$:



$$K_{a1} = 9,6 \times 10^{-8}$$



$$K_{a2} = 1,3 \times 10^{-14}$$



$$K_{a1} \times K_{a2} = 1,25 \times 10^{-28}$$

$$K_{a1}K_{a2} = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,003 \text{ M}$$

A concentração de sulfeto de hidrogênio em uma solução saturada do gás é $\sim 0,1 \text{ M}$

$$[\text{H}_2\text{S}] = 0,1 \text{ M}$$

$$1,25 \times 10^{-28} = \frac{[S^{2-}][0,003]^2}{[0,1]}$$

$$[S^{2-}] = \frac{1,25 \times 10^{-28} (0,1)}{(0,003)^2} = 1,4 \times 10^{-17} M$$

$$[Mn^{2+}] = [Cu^{2+}] = 2,0 \times 10^{-4} M$$

$$K_{ps} \text{ CuS} = 8,0 \times 10^{-37}$$

$$K_{ps} \text{ MnS} = 3,0 \times 10^{-14}$$

Toda vez que o produto iônico exceder o K_{ps} , ocorrerá precipitação!

PI

$$[Mn^{2+}][S^{2-}] = (2,0 \times 10^{-4})(1,4 \times 10^{-17}) = 2,8 \times 10^{-21}$$

$2,8 \times 10^{-21} < K_{ps} (\text{MnS}) \therefore \text{MnS não irá precipitar!}$

$$[Cu^{2+}][S^{2-}] = (2,0 \times 10^{-4})(1,4 \times 10^{-17}) = 2,8 \times 10^{-21}$$

$$2,8 \times 10^{-21} > K_{ps} \text{ CuS}$$

O produto iônico é maior do que o K_{ps} (CuS), logo CuS irá precipitar!

7a) Calcule a solubilidade molar do PbS em uma solução na qual a $[H_3O^+]$ é mantida constante a $3,0 \times 10^{-1} \text{ M}$.

Equilíbrio heterogêneo:



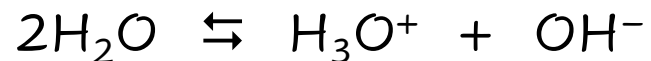
$$K_{ps} = [Pb^{2+}][S^{2-}] = 3,0 \times 10^{-28}$$

Hidrólise:



$$H_2S \left\{ \begin{array}{l} K_{a1} = 9,6 \times 10^{-8} \\ K_{a2} = 1,3 \times 10^{-14} \end{array} \right.$$

Autoionização da água:



$$K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

$$\text{Solubilidade} = [Pb^{2+}]$$

$$K_{h1} = \frac{[HS^-][OH^-]}{[S^{2-}]} = \frac{[HS^-][OH^-][H_3O^+]}{[S^{2-}][H_3O^+]} = \frac{K_w}{K_{a2}} \quad \frac{[HS^-][OH^-]}{[S^{2-}]} = \frac{K_w}{K_{a2}}$$

$$K_w = [OH^-][H_3O^+]$$

$$[HS^-] = \frac{K_w[S^{2-}]}{K_{a2}[OH^-]} = \frac{K_w[S^{2-}]}{K_{a2} \frac{K_w}{[H_3O^+]}} = \frac{[H_3O^+]}{K_{a2}} [S^{2-}] = \frac{0,3}{1,3 \times 10^{-14}} [S^{2-}] = 2,31 \times 10^{13} [S^{2-}] = [HS^-]$$

$$K_{h2} = \frac{[H_2S][OH^-]}{[HS^-]} = \frac{[H_2S][OH^-][H_3O^+]}{[HS^-][H_3O^+]} = \frac{K_w}{K_{a1}} \quad \frac{[H_2S][OH^-]}{[HS^-]} = \frac{K_w}{K_{a1}}$$

$$[H_2S] = \frac{K_w[HS^-]}{K_{a1}[OH^-]} = \frac{K_w[HS^-]}{K_{a1} \frac{K_w}{[H_3O^+]}} = \frac{[H_3O^+]}{K_{a1}} [HS^-] = \frac{0,3}{9,6 \times 10^{-8}} [HS^-] = 3,13 \times 10^6 [HS^-]$$

$$[H_2S] = 3,13 \times 10^6 [HS^-] = 3,13 \times 10^6 \times 2,31 \times 10^{13} [S^{2-}] = 7,23 \times 10^{19} [S^{2-}]$$

Balanço de massa:

$$[\text{Pb}^{2+}] = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}]$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = 2,31 \times 10^{13}[\text{S}^{2-}] + 7,23 \times 10^{19}[\text{S}^{2-}] + [\text{S}^{2-}]$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = 7,23 \times 10^{19}[\text{S}^{2-}]$$

$$[\text{S}^{2-}] = ([\text{Pb}^{2+}]/7,23 \times 10^{19})$$


$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}][\text{S}^{2-}]$$

$$3,0 \times 10^{-28} = [\text{Pb}^{2+}]([\text{Pb}^{2+}]/7,23 \times 10^{19})$$

$$[\text{Pb}^{2+}]^2 = 2,2 \times 10^{-8}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = 1,48 \times 10^{-4} \text{ M}$$

