

SIL

A 1891 SIL





Bunsen morreu a 16
de Agosto de 1899, em Heidelberg,
na idade de 88 annos.

L. Gomes
Nº 300
ELEMENTOS

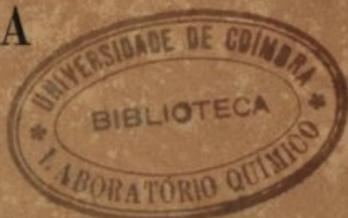
A-2010-145

DE

ANALYSE CHIMICA

QUALITATIVA

POR



JOAQUIM DOS SANTOS E SILVA

Chefe dos trabalhos practicos do Laboratorio Chimico da Universidade de Coimbra,
socio effectivo do Instituto da mesma cidade e da Sociedade Chimica de Berlim

—
TERCEIRA EDIÇÃO



COIMBRA

IMPRESA DA UNIVERSIDADE

1891



V. *Moniteur scientifique* 1895 p. 88
"Nouvelle méthode de analyse des métaux"
D. L. L. de Koninck.

{
D. A. B. nasc.
22-6-1873
}

ADVERTENCIA

«Quando em 1874 publiquei estes ELEMENTOS DE ANALYSE CHIMICA, tive particularmente em vista prestar auxilio aos alumnos que frequentam o Laboratorio Chimico da Universidade, apresentando-lhes em quadro resumido as reacções principaes dos corpos que mais frequentemente se encontram na chimica mineral. Era uma collecção de apontamentos que tinha feito para meu uso particular numa epocha em que o estudo practico da analyse chimica estava ainda pouco desenvolvido no Laboratorio da Universidade, e em que eram quasi desconhecidos no nosso paiz outros escriptos sobre esta especialidade além dos tractados de analyse de Rose, Fresenius, Chancel e Deschamps, todos pouco apropriados para o uso dos principiantes.

A Faculdade de Philosophia da Universidade e a Eschola Polytechnica de Lisboa, adoptando o livro para compendio dos seus respectivos cursos, deram testemunho do apreço em que tomaram o meu humilde trabalho, o que sobremaneira penhorou o meu animo agradecido. A experiencia do ensino, que me está confiado desde o meu regresso da Allemanha em 1873, tem-me convencido tambem de que o estudo practico da analyse chimica no Laboratorio da Universidade, attendendo ao tempo que lhe é destinado, não pôde ir muito além do que se expõe nestes elementos, os quaes por isso me parece satisfazerem ao fim proposto.

Nesta segunda edição não alterei o plano primitivo, nem achei

erros consideraveis para corrigir. Supprimi, porém, todas as reacções que me pareceram de importancia secundaria, e accrescentei grande numero de notas, que traduzem chimicamente as diversas reacções descriptas no texto, exceptuando aquellas que, por serem demasiadamente complexas, ainda hoje são obscuras. E para que o livro possa tambem aproveitar aos alumnos que se dedicam particularmente a estudos medicos, accrescentéi-lhe uma terceira parte, na qual vão descriptas as operações necessarias para o descobrimento dos principaes venenos mineraes e organicos, assim como o ensaio qualitativo das urinas, dos sedimentos e dos calculos urinaes.»

Publicando hoje a terceira edição deste livro, fiz apenas algumas correcções e ampliações que me pareceram mais convenientes, sem alterar em coisa alguma o plano da edição anterior.

Coimbra, setembro de 1891.

Joaquim dos Santos e Silva.

ANALYSE CHIMICA

PRIMEIRA PARTE

REACÇÕES ANALYTICAS

~~~~~

#### I

#### Reacções das bases

Existe um certo numero de metaes que o *hydrogenio sulfurado* ou *acido sulphydrico* precipita completamente de suas soluções salinas, quando estas são aciduladas por um acido mineral, taes são: o estanho, o antimonio, o arsenico, a prata, o mercurio, o chumbo, o bismutho, o cobre e o cadmio. Em eguaes condições os metaes do grupo do ferro não são precipitados, porque o acido livre se oppõe á formação dos seus sulfuretos; e os metaes alcalinos e alcalino-terrosos ficam egualmente em solução, porque os seus sulfuretos, ainda que podessem formar-se, são soluveis na agua. Os sulfuretos dos tres primeiros elementos precipitados pelo *hydrogenio sulfurado* numa solução acida, são soluveis no sulfureto de ammonio, principalmente quando este reagente contém um excesso de enxofre, formando sulfo-saes facilmente decomponiveis pelo acido chlorhydrico.

A causa de não serem precipitados os metaes do grupo do ferro pelo *hydrogenio sulfurado* é, como fica dicto, a presença do acido livre, ou a sua menor afinidade para o enxofre do que a dos seus oxydos para os acidos energicos. Se, porém, fizermos desaparecer esta causa, neutralizando o acido pelo ammoniaco antes de empregarmos o *hydrogenio sulfurado*, ou se empregarmos o *sulfureto de ammonio*, precipitaremos o nickel, o cobalto, o ferro,

o zinco e o manganés no estado de sulfuretos, e o aluminio e o chromio no estado de oxydos hydratados (estes dois metaes não formam sulfuretos por via humida). O baryo, o stroncio, o calcio, o magnesio, o potassio e o sodio não são precipitados, porque os seus sulfuretos são soluveis na agua, como fica dicto.

O *carbonato de ammonio* precipita o baryo, o stroncio, o calcio e o magnesio. A precipitação d'este ultimo é, porém, muito incompleta, em consequencia da sua tendencia para formar com a maior parte dos saes ammoniacaes saes duplos soluveis; e é totalmente impedida por um excesso de chloreto de ammonio. Os *phosphatos alcalinos* em presença dos saes ammoniacaes precipitam completamente o magnesio, no estado de sal duplo insolavel na agua ammoniacal. Os metaes alcalinos não são precipitados pelo hydrogenio sulfurado, nem pelo sulfureto de ammonio, nem pelo carbonato ou phosphato de ammonio, porque os seus sulfuretos, carbonatos e phosphatos são soluveis na agua.

Posto isto, dividiremos as bases mineraes ou os metaes em cinco grupos.

### Primeiro grupo

Metaes que não são precipitados de suas soluções pelo hydrogenio sulfurado, nem pelo sulfureto de ammonio, nem pelo carbonato de ammonio:

*Potassio, sodio, (ammoniac)* <sup>1</sup>.

### Segundo grupo

Metaes que não são precipitados de suas soluções pelo hydrogenio sulfurado nem pelo sulfureto de ammonio, mas que são precipitados <sup>2</sup> pelo *carbonato de ammonio*:

*Baryo, stroncio, calcio, magnesio.*

<sup>1</sup> O gaz ammoniac entra no numero dos corpos do primeiro grupo, porque possui como elles propriedades alcalinas.

<sup>2</sup> Entenda-se que os metaes são precipitados no estado de combinação, e não no estado de liberdade (salvo raras excepções), quando ás suas soluções se junta um oxydo, um acido ou um sal. Este estado de combinação em que elles são precipitados, constituindo o objecto da analyse chimica, é quanto basta para chegarmos a conhecê-los, sem nos ser necessario isolá-los.

## Terceiro grupo

Metaes que não são precipitados de suas soluções *acidias* pelo hydrogenio sulfurado, mas que são precipitados pelo *sulfureto de ammonio*:

*Nickel, cobalto, ferro, manganés, zinco, aluminio, chromio.*

## Quarto grupo

Metaes que são precipitados de suas soluções *acidias* pelo *hydrogenio sulfurado*, e cujos sulfuretos são *insolueis* no sulfureto de ammonio:

*Prata, mercurio, chumbo, bismutho, cobre, cadmio.*

## Quinto grupo

Metaes que são precipitados de suas soluções *acidias* pelo *hydrogenio sulfurado*, e cujos sulfuretos são *solueis* no sulfureto de ammonio:

*Estanho, antimonio, arsenico* <sup>1</sup>.

Os reagentes empregados para estabelecer a divisão dos radicaes basicos em cinco grupos, são, como se vê, o *acido sulphydrico*, o *sulfureto de ammonio* e o *carbonato de ammonio*; são por isso chamados *reagentes geraes*. Para acidular as soluções, quando se tracta da separação dos grupos, deve preferir-se o acido chlorhydrico, não só porque o acido sulphydrico precipita os metaes mais facilmente quando as suas soluções são aciduladas por este acido do que quando o são por um outro, mas porque o acido chlorhydrico precipita logo toda a prata, a maior parte do chumbo e todo o mercurio *no minimo*, evitando-se por conseguinte novos ensaios para conhecer em que estado de combinação se achava este metal.

---

<sup>1</sup> O arsenico é também classificado entre os metaes, porque se comporta com os reagentes geraes, como o estanho e o antimonio.

## PRIMEIRO GRUPO

(Metaes alcalinos)

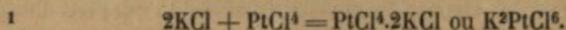
Potassio, sodio, (ammoniac)

## 1. Potassio (K)

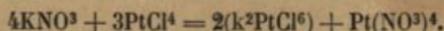
O hydrato de potassio ou potassa (KOH) é uma das bases mais energicas que se conhecem. Os seus saes são, em geral, muito soluveis na agua; o chloreto duplo de platina e potassio e o tartrato acido são todavia pouco soluveis na agua, e ambos são insoluveis no alcool concentrado.

1. O *chloreto de platina* ( $\text{PtCl}_4$ ) dá, nas soluções dos saes de potassio, precipitado amarello crystallino de chloreto duplo de platina e potassio ( $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$ )<sup>1</sup>, principalmente quando as soluções são aciduladas por acido chlorhydrico. Nas soluções muito diluidas a precipitação tem logar muito lentamente, e o sal duplo apresenta-se então em octaedros regulares perfeitamente formados, que se reconhecem ao microscopio. A adição do alcool e a agitação favorecem a formação do precipitado.

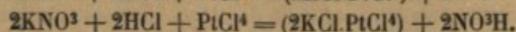
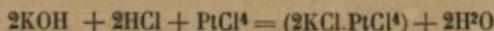
2. O *acido tartrico* ( $\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^6$  ou  $\text{H}^2\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^6$ ) produz, nas soluções convenientemente concentradas, precipitado branco granuloso



Se o sal de potassio não for o chloreto, o reagente é parcialmente decomposto cedendo o seu chloro ao potassio, com o qual se fórma subseqüentemente o sal duplo. Com o azotato de potassio, por exemplo, teremos a equação seguinte:



Convém, por tanto, quando o composto do potassio não for conhecido, junctar ao liquido algumas gottas de acido chlorhydrico antes de empregar o chloreto de platina; os acidos livres não prejudicam sensivelmente a reacção



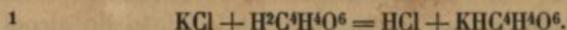
Se o sal de potassio é o iodeto, para que a reacção seja nitida é necessario expulsar primeiro o iodo, evaporando o liquido até á secura, aquecendo o residuo com acido sulfurico concentrado, e dissolvendo-o na agua depois de volatilizado o excesso do acido.

de tartrato acido de potassio ( $\text{KHC}^4\text{H}^4\text{O}^6$ )<sup>1</sup>, solúvel nos alcalis, nos acidos mineraes e na agua quente. A addição do alcool e a agitação favorecem a formação do precipitado, como na reacção antecedente.

3.º Os saes de potassio, introduzidos na chamma de ensaio<sup>2</sup> mediante um fio de platina com a extremidade dobrada em anel<sup>3</sup>, dão-lhe côr violeta, que uma pequenissima quantidade d'um sal de sodio pôde encobrir completamente. Neste caso é preciso observar a chamma através d'um meio capaz de absorver os raios amarelllos produzidos pelo sal de sodio. Os vidros córados de azul pelo oxydo de cobalto são muito proprios para esta experiencia.

## 2. Sodio (Na)

O hydrato de sodio ou soda ( $\text{NaOH}$ ) é, como a potassa, uma base muito energica, e os seus saes são em geral mais soluveis na agua do que os saes de potassio. Daqui resulta que os reagentes ordinarios dos saes de potassio não precipitam os saes de sodio<sup>4</sup>.



A substituição do acido tártrico pelo tartrato acido de sodio, recommendada por alguns analyistas para evitar a influencia do acido que é posto em liberdade sobre o precipitado que se forma, é de importancia muito secundaria, porque se introduz no liquido maior quantidade de agua com uma solução saturada de tartrato de sodio, do que com uma solução saturada de acido tártrico. — (O acido tártrico é solúvel em metade do seu peso de agua fria, em quanto que o tartrato acido de sodio é solúvel em doze partes de agua na mesma temperatura).

<sup>2</sup> Por abreviatura dá-se o nome de *chamma de ensaio* á chamma incolor que se obtém com a alampada de Bunsen e com o maçarico em uma chamma qualquer.

<sup>3</sup> Para fazer adherir o sal ao fio de platina é necessario humedecer o anel com agua, ou aquecel-o até á incandescencia, collocando-o depois em contacto com o sal.

<sup>4</sup> O *acido fluossilicico (hydrofluossilicico)* produz nas soluções concentradas dos saes de sodio, assim como nas dos saes de potassio, precipitado gelatinoso de fluoreto duplo de silicio e sodio, ou potassio: o primeiro é opaco e, por isso, visível, em quanto que o segundo é transparente, e só se torna bem visível depois da addição do alcool. Nas soluções diluidas d'estas duas especies de saes o reagenté não produz modificação alguma sensível, mas depois da addição do alcool concentrado manifesta-se em ambas ellas igual turvação.

O *antimoniato de potassio* produz precipitado branco granuloso de anti-

O caracter mais importante dos saes de sodio é a côr amarello-intensa, que dão á chamma, mesmo em presença dos outros alcalis fixos.

Os saes de sodio, assim como os de potassio, resistem á acção do calor; os que são formados por um acido organico, aquecidos a temperaturas um pouco elevadas, convertem-se em carbonatos, dando em geral um residuo negro de carvão. Os saes ammoniacaes, pelo contrario, são volateis e a maior parte d'elles decomponiveis pelo calor.

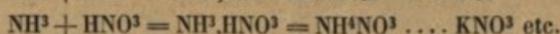
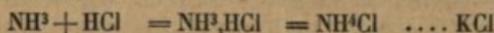
### 3. Ammoniaco (NH<sup>3</sup>)

O gaz ammoniaco (NH<sup>3</sup> ou AzH<sup>3</sup>) dissolve-se abundantemente na agua com producção de calor. Esta solução, a que se dá impropriamente o nome de *ammoniaco liquido*, reage sobre as tinturas côradas, e precipita, como a potassa e a soda, um grande numero de oxydos metallicos, mas não se comporta como uma verdadeira combinação; pela ebullicão, ou mesmo pela simples exposição ao ar, perde completamente o gaz. O ammoniaco combina-se directamente com os acidos, dando saes muito soluveis na agua <sup>1</sup>.

1. A *potassa*, a *soda* ou a *cal* causticas produzem nos saes

moniato de sodio: o emprego d'este reagente exige, porém, precauções que o tornam pouco recommendavel. Com effeito, se as soluções são muito diluidas, o precipitado não se produz; se contém um acido livre, ou outras bases além da soda ou da potassa, a precipitação tem lugar, mas então indica a decomposição do proprio reagente pelo acido livre, ou a existencia de bases differentes da soda.

<sup>1</sup> Os saes ammoniacaes apresentam muitas analogias com os saes alcalinos, quer nas suas fórmulas crystallinas, quer nas suas reacções. Estas analogias de propriedades conduziram á hypothese da analogia de composição, isto é, a admittir nos saes ammoniacaes a existencia d'um grupo, funcionando como um radical simples, comparavel ao potassio ou sodio.



O grupo (NH<sup>4</sup>), a que se dá o nome de *ammonio*, representa por conseguinte nos saes ammoniacaes o mesmo que o potassio (K) e o sodio (Na) representam nos saes correspondentes.

Nesta maneira de ver os saes ammoniacaes são os saes de ammonio; e a solução aquosa do gaz ammoniaco, apesar de não apresentar os caracteres

ammoniacaes desenvolvimento de gaz ammoniaco <sup>1</sup>, que se reconhece pelo seu cheiro caracteristico, pela acção que exerce sobre o papel de tornesol avermelhado pelos acidos, e pelos fumos brancos que produz quando se lhe approxima uma vareta de vidro humedecida com acido chlorhydrico.

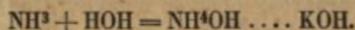
Póde-se ainda reconhecer uma pequenissima quantidade de ammoniaco aquecendo até á ebullição, em tubo de ensaio, a solução d'um sal ammoniacal com soda caustica, e recebendo os vapores sobre um papel levemente humedecido com uma solução fraca de sulfato de cobre ou de manganés. No primeiro caso obtém-se côr azul-clara; no segundo, amarello-escuro.

2. O *chloreto de platina* produz nas soluções dos saes ammoniacaes precipitado amarello de chloreto duplo de platina e ammonio ( $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ ) <sup>2</sup>.

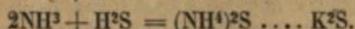
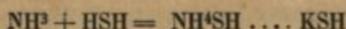
Tudo o mais que fica dicto com relação ao precipitado produzido por este reagente nos saes de potassio, tem applicação aos saes ammoniacaes.

São caracteristicas dos saes ammoniacaes a volatilisação pela acção do calor, e a acção que sobre elles exerce a potassa, a soda ou a cal. Distinguem-se ainda dos saes de potassio pela calcinação do precipitado produzido pelo chloreto de platina, que deixa residuo de platina metallica (esponja de platina), ou de platina e chloreto de potassio, conforme for devido a um sal ammoniacal ou a um sal de potassa.

d'uma verdadeira combinação, é o hydrato de ammonio ou *ammonia*, semelhante ao hydrato de potassio ou potassa.



Similhanamente



<sup>1</sup>  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{NH}_4\text{OH}$  ou  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$   
 $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaCl}_2 + 2\text{NH}_4\text{OH}$  ou  $2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

<sup>2</sup>  $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{PtCl}_4 = \text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$  ou  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ .

## Resumo das reacções do primeiro grupo

(Tab. I)

| Saes de | NaOH                | PtCl <sup>4</sup>                                                                                        | H <sup>2</sup> C <sup>4</sup> H <sup>4</sup> O <sup>6</sup>                                                           | Côr da chamma |
|---------|---------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| 1. K    | —                   | P. amarello,<br>(K <sup>2</sup> PtCl <sup>6</sup> ),<br>pouco solúvel na<br>agua, insolúvel<br>no alcool | P. branco,<br>(KHC <sup>4</sup> H <sup>4</sup> O <sup>6</sup> ),<br>solúvel nos aci-<br>dos, alcalis e<br>agua quente | violeta       |
| 2. Na   | —                   | —                                                                                                        | —                                                                                                                     | amarella      |
| 3. Am.  | Gaz NH <sup>3</sup> | P. amarello,<br>[(NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> PtCl <sup>6</sup> ],<br>que se comporta<br>como o de K  | —                                                                                                                     | —             |

Pelas reacções que ficam indicadas é facil conhecer num liquido a presença de qualquer dos corpos que compõem este grupo.

Aquecendo uma porção do liquido com potassa ou soda caustica <sup>1</sup> desenvolve-se o ammoniaco, que se reconhece pelos caracteres mencionados precedentemente (v. reacção 1).

Se não existe o ammoniaco, juncta-se a uma outra porção do liquido primitivo o chloreto de platina, que fará conhecer a presença d'um *sal de potassio* (reacção 1).

Se não existe o potassio, procura-se o sodio no liquido primitivo, evaporando algumas gottas até á seccura sobre uma lamina de platina, e introduzindo o residuo na chamma de ensaio.

<sup>1</sup> Com poucas excepções, os compostos do sodio podem ser empregados como reagentes em lugar dos do potassio. Em todo este livro serão indicados especialmente os compostos do sodio, devendo entender-se que os do potassio são igualmente applicaveis, e só se mencionarão os compostos do potassio quando, por qualquer circumstancia, merecerem a preferencia.

As denominações de *alcalis* e de *carbonatos alcalinos* designam collectivamente a potassa, a soda e o ammoniaco, assim como os seus carbonatos. As denominações de *alcalis fixos* e de *carbonatos alcalinos fixos* designam sómente a potassa e a soda, e os seus carbonatos.

## SEGUNDO GRUPO

(Metaes alcalino-terrosos)

Baryo, stroncio, calcio, magnesio

## 4. Bario (Ba)

O oxydo de baryo ou baryta ( $BaO$ ) combina-se energicamente com a agua formando o hydrato [ $BaO.H^2O = Ba(OH)^2$ ], corpo muito menos soluvel que os hydratos dos metaes alcalinos <sup>1</sup>. A solução aquosa (agua de baryta) apresenta reacção fortemente alcalina, e absorve com grande facilidade o acido carbonico do ar, formando carbonato que se precipita.

Os saes de baryo são pela maior parte insolueis na agua; os que são insolueis neste liquido dissolvem-se no acido chlorhydrico, excepto o sulfato e o fluosilicato. O chloreto e o azotato são soluveis na agua e insolueis no alcool absoluto.

1. O *ammoniac* <sup>2</sup> não precipita os saes de baryo; a *soda*, livre de carbonato, sómente os precipita em soluções concentradas, e o precipitado redissolve-se quando se lhe juncta maior quantidade de agua <sup>3</sup>.

2. Os *carbonatos alcalinos* [ $(NH^4)^2CO^3$  e  $Na^2CO^3$ ] <sup>4</sup> e o *phosphato de sodio* ( $Na^2HPO^4$ ) dão precipitados brancos de carbo-

<sup>1</sup> O hydrato de baryo, ou baryta hydratada, é soluvel em 20 p. de agua fria, e em 2 p. de agua fervente.

<sup>2</sup> O ammoniac empregado como reagente é a solução do gaz na agua, que eu representarei daqui em deante pela formula  $NH^4OH$  (v. pag. 7, nota).

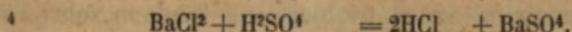
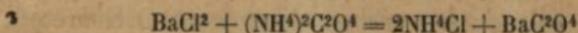
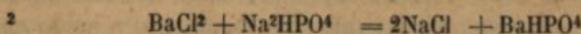
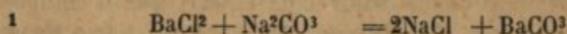
<sup>3</sup>  $BaCl^2 + 2NaOH = 2NaCl + Ba(OH)^2$ .

<sup>4</sup> O carbonato de ammonio do commercio é um sesquicarbonato, cuja composição é representada pela formula  $(NH^4)^4H^23CO^3$  ou [ $(NH^4)^2CO^3 + 2.NH^4HCO^3$ ]. Quando se emprega este composto para precipitar os diferentes metaes, póde o excesso do acido carbonico dar logar á formação de carbonatos soluveis, e impedir, por consequente, a precipitação. Para evitar este inconveniente juncta-se á solução do sal (4 p.: 4 de agua) uma parte de ammoniac, que o converte em carbonato neutro cuja composição poderá ser representada pela formula que acima se vê.

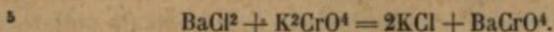
nato ( $\text{BaCO}^3$ )<sup>1</sup> e phosphato de baryo ( $\text{BaHPO}^4$ )<sup>2</sup>, soluveis nos acidos chlorhydrico, azotico e acetico. — O *oxalato de ammonio* [ $(\text{NH}^4)^2\text{C}^2\text{O}^4$ ] dá precipitado branco de oxalato de baryo ( $\text{BaC}^2\text{O}^4$ )<sup>3</sup>, solúvel nos acidos chlorhydrico e azotico, pouco solúvel no acido acetico.

3. O *acido sulfurico* ( $\text{H}^2\text{SO}^4$ ) e os *sulfatos soluveis* dão nas soluções dos saes de baryo, mesmo muito diluidas, precipitado branco de sulfato de baryo ( $\text{BaSO}^4$ )<sup>4</sup>, insolúvel nos alcalis e nos acidos chlorhydrico e azotico diluidos e frios, sensivelmente solúvel nos mesmos acidos concentrados ou ferventes. O sulfato de baryo recentemente precipitado não póde ser separado por filtração sem previa ebulição do liquido, porque atravessa constantemente os filtros.

4. O *chromato de potassio* ( $\text{K}^2\text{CrO}^4$ ) dá precipitado amarello de chromato de baryo ( $\text{BaCrO}^4$ )<sup>5</sup>, solúvel nos acidos chlorhydrico

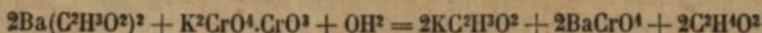


O sulfato de baryo não se decompõe quando se faz ferver com a solução do *carbonato* e *sulfato de sodio crystallizados* (mist. de partes eguaes); mas quando se ferve só com o *carbonato* por espaço de dez a quinze minutos, converte-se completamente em carbonato de baryo. A operação deve repetir-se duas ou tres vezes, renovando a solução do carbonato, e as filtrações devem ser feitas com o liquido ainda fervente, a fim de evitar que a reacção se dê em sentido inverso, regenerando o sulfato de baryo.



Quando em lugar do chromato neutro (chromato amarello) se emprega o chromato acido (chromato vermelho), a precipitação do baryo é incompleta, se este metal se acha em combinação com um acido mineral forte. Beilstein, Birnbaum, Classen e outros, parecendo ignorar o facto, preferem o emprego do chromato acido, e representam a reacção do seguinte modo:  $\text{BaCl}^2 + \text{K}^2\text{CrO}^4 \cdot \text{CrO}^3 + \text{OH}^2 = 2\text{KCl} + \text{BaCrO}^4 + \text{CrO}^4\text{H}^2$ . E como o acido chromico exerce acção solvente sobre o chromato de baryo, o facto da precipitação incompleta parece ficar satisfactoriamente explicado por esta equação.

Mas quando o baryo se acha no estado de acetato, ou de sal de um outro acido organico fraco, a precipitação pelo chromato acido é completa; e em taes casos a equação antecedente é inadmissivel. A reacção deve ser representada pela equação seguinte:



e azotico, insolúvel no ácido acético. A presença d'este último ácido na solução não impede, portanto, a precipitação do baryo pelo chromato de potássio.

5. O ácido fluossilícico ( $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{HF}$  ou  $\text{H}^2\text{SiF}_6$ ) dá precipitado branco, granuloso, de fluossilicato de baryo ( $\text{BaSiF}_6$ )<sup>1</sup>, insolúvel nos ácidos chlorhídrico e azotico, diluídos. A precipitação é completa e prompta quando se lhe adiciona o álcool.

6. Os compostos do baryo dão á chamma de ensaio cor *esverdeada* ou *verde-amarelada*. Em geral os compostos insolúveis só coram a chamma depois de humedecidos com ácido chlorhídrico.

São particularmente importantes para caracterisar os compostos do baryo as reacções do ácido sulfúrico ou dos sulfatos, e a do ácido fluossilícico.

### 5. Stroncio (Sr)

Os compostos do stroncio apresentam muitas analogias com os do baryo. O hydrato é menos solúvel na água<sup>2</sup> que o composto correspondente do baryo, e também menos solúvel a frio do que a quente. A solução é alcalina, e absorve facilmente o ácido carbonico, deixando depositar o carbonato insolúvel. O chloreto e o azotato são solúveis na água; o chloreto é também solúvel no álcool absoluto, mas o azotato é insolúvel neste liquido.

1. Os *alcalis*, os *carbonatos alcalinos*, o *phosphato de sodio*, e o *oxalato de ammonio* comportam-se com os saes de stroncio como com os do baryo<sup>3</sup>.

2. O *ácido sulfúrico* e os *sulfatos solúveis* dão precipitado branco de sulfato de stroncio<sup>4</sup>, que só apparece depois de algum tempo quando as soluções são diluídas. A solução do sulfato de calcio, que precipita immediatamente os saes de baryo; não precipita os de stroncio senão depois de algum tempo, ainda que as soluções sejam concentradas. A adição do álcool favorece a precipitação do sulfato.

1  $\text{BaCl}^2 + \text{H}^2\text{SiF}_6 = 2\text{HCl} + \text{BaSiF}_6$ .

<sup>2</sup> É solúvel em 50 p. de água fria e em 2,4 p. de água fervente.

<sup>3</sup> As reacções dos saes de stroncio representam-se exactamente como as dos saes de baryo.

<sup>4</sup> O sulfato de stroncio transforma-se completamente em carbonato pela ebullicão com o carbonato de sodio, assim como pela ebullicão com a *mistura de carbonato e sulfato de sodio* (v. a nota sobre o sulfato de baryo).

3. O *chromato acido de potassio*, nas soluções aquosas, ou o *chromato neutro*<sup>1</sup>, nas soluções aciduladas pelo acido acetico, e o *acido fluosilicico* não precipitam os saes de stroncio.

4. Os compostos de stroncio, nas mesmas condições que os do baryo (6), dão á chamma côr *vermelho-carmim*.

Os compostos do stroncio distinguem-se dos do baryo pela côr que dão á chamma; pela reacção do acido fluosilicico; pela decomposição do sulfato quando se ferve com a mistura do sulfato e carbonato alcalinos; e pela solubilidade do chloreto no alcool absoluto.

## 6. Calcio (Ca)

Os compostos do calcio apresentam ainda muitas analogias com os do baryo e do stroncio. O hydrato (cal hydratada, ou cal extincta) é menos solúvel na agua que os de baryo e stroncio, e tem a particularidade de se dissolver em maior quantidade na agua fria do que na agua quente<sup>2</sup>. A solução aquosa (agua de cal) é alcalina, e altera-se pelo contacto do ar como as soluções dos hydratos antecedentes. O hydrato simplesmente diluido na agua constitue o *leite de cal*. O chloreto e o azotato são soluveis na agua e no alcool absoluto.

1. Os *alcalis*, os *carbonatos alcalinos* e o *phosphato de sodio* comportam-se com os saes de calcio como com os de baryo e stroncio<sup>3</sup>.—O *oxalato de ammonio* precipita completamente os saes de calcio, mesmo quando as soluções são muito diluidas. O precipitado (oxalato de calcio) é branco, insolúvel na agua e no acido acetico, solúvel nos acidos chlorhydrico e azotico.

2. O *acido sulfurico* e os *sulfatos soluveis* dão precipitado

<sup>1</sup> Nas soluções aquosas, em que não ha um acido livre, o chromato neutro pôde formar precipitado amarello crystallino de chromato de stroncio, que se dissolve facilmente nos acidos, mesmo no acido acetico. A frio o precipitado não se fórma immediatamente, ainda que as soluções sejam muito concentradas, e nas soluções um pouco diluidas só apparece depois de algumas horas, apresentando-se então crystallino: mas, quando se aquece o liquido, a precipitação é prompta, posto que incompleta. As soluções muito diluidas não são precipitadas, ainda que se aqueça o liquido.

<sup>2</sup> O hydrato de calcio é solúvel em 778 p. de agua fria (a 15°), e em 1270 p. de agua fervente.

<sup>3</sup> As reacções dos saes de calcio representam-se como as dos saes de stroncio e baryo

branco de sulfato de calcio <sup>1</sup>, solúvel em grande quantidade de agua (500 p.), mais solúvel nos ácidos, e completamente insolúvel no álcool. Nas soluções muito diluídas não se forma precipitado, propriedade que distingue o calcio do bário e do strôncio.

3. Os *chromatos alcalinos* e o *ácido fluossilícico* não precipitam os saes de calcio.

4. Os compostos do calcio, nas mesmas condições que os do bário (6), dão á chamma côr rubro-amarellada, ou côr de rosa.

Os compostos do calcio differem dos do *bário*, porque o chloreto e o azotato são solúveis no álcool absoluto; porque não são precipitados pelos *chromatos alcalinos* nem pelo ácido fluossilícico, e porque o ácido sulfúrico e sulfatos solúveis não dão precipitado nas soluções diluídas. Differem dos do *strôncio* pela solubilidade do azotato no álcool absoluto, e porque uma solução calcarea, depois de tractada pelo ácido sulfúrico e filtrada, dá precipitado com o oxalato de ammonio, o que não tem logar com os saes do strôncio (nem com os do bário). — A côr que dão á chamma os compostos d'estes tres metaes (Ba=verde, Sr=carmim, Ca=rosa) são ainda caracteres distinctivos, quando a substancia que se analysa não é uma mistura.

## 7. Magnésio (Mg)

Os compostos do magnésio differem consideravelmente dos compostos dos outros metaes d'este grupo, sobretudo pela propriedade que possuem de formar com os saes ammoniacaes saes duplos solúveis. O oxydo de magnésio ou magnesia (MgO), assim como o hydrato, são insolúveis ou muito pouco solúveis na agua, facilmente solúveis nos ácidos.

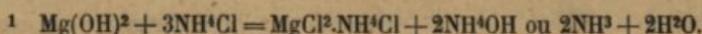
1. O *ammoniaco*, a *soda*, a *baryta* e a *cal* precipitam o magnésio no estado de hydrato  $[Mg(OH)^2]^2$ , principalmente quando se aquece o liquido, e o precipitado é solúvel nos saes ammo-

<sup>1</sup> O sulfato de calcio é facilmente decomposto pela ebullicão com o carbonato de sodio, e com a *mistura do carbonato e sulfato de sodio* (v. a nota sobre o sulfato de bário). Pela ebullicão com uma solução concentrada de sulfato de ammonio, o sulfato de calcio dissolve-se facilmente, e os de strôncio e bário ficam insolúveis.

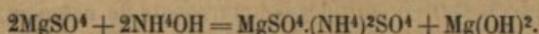
<sup>2</sup>  $MgCl^2 + Ba(OH)^2 = BaCl^2 + Mg(OH)^2.$

niacaes, especialmente no chloreto <sup>1</sup>. A precipitação pelo ammoniaco é sempre muito incompleta <sup>2</sup>, mesmo quando as soluções são neutras, e não tem logar quando são acidas ou quando contêm um sal ammoniacal em quantidade consideravel. A precipitação pelos alcalis fixos é tambem impedida pelos saes ammoniacaes; mas quando se emprega um excesso do reagente e se faz ferver o liquido, a precipitação effectua-se, sendo todavia mais ou menos incompleta quando o sal empregado é o chloreto ou o sulfato.

2. O carbonato de ammonio produz nas soluções concentradas precipitado branco gelatinoso, que se dissolve num grande excesso do precipitante e se deposita novamente no estado crystallino <sup>3</sup>, morosamente pelo simples repouso, e immediatamente pela acção do calor moderado. Nas soluções diluidas o precipitado só se produz quando se aquece o liquido, e desaparece quando se lhe juncta o chloreto de ammonio. — O carbonato de sodio produz precipitado branco de carbonato basico <sup>4</sup> (*magnesia*



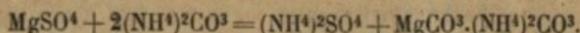
<sup>2</sup> O ammoniaco, decompondo parcialmente o sal de magnésio, precipita o hydrato, e apodera-se do acido para formar um sal ammoniacal, que se une ao sal de magnésio restante, dando origem a um sal duplo soluvel e indecomponivel por um excesso do reagente. Admitte-se geralmente que a quantidade do hydrato precipitado pelo ammoniaco representa exactamente metade do magnésio existente no sal, como se vê pela equação seguinte :



Esta exactidão na quantidade do hydrato que se precipita não está ainda sufficientemente demonstrada, nem provavelmente se realisa senão em condições especiaes difficeis de determinar.

<sup>3</sup> O sesquicarbonato de ammonio não precipita o magnésio nas soluções frias.

A reacção do carbonato neutro sobre os saes de magnésio é complexa e difficil de representar graphicamente em todas as suas phases. No entretanto, sendo o precipitado crystallino um sal duplo a que se dá a formula  $\text{MgCO}^3.(\text{NH}^4)^2\text{CO}^3$ , e sendo a precipitação do magnésio quasi completa em presença d'um excesso do carbonato de ammonio, como a experiencia mostra, a reacção que lhe dá origem pôde exprimir-se pela equação seguinte :

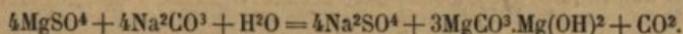


<sup>4</sup> A composição do carbonato basico varia com a temperatura do liquido e com a duração da ebullicão. Comtudo dá-se-lhe geralmente a formula  $3\text{MgCO}^3.\text{Mg}(\text{OH})^2 + 3\text{H}^2\text{O}$ , que representa uma combinação do carbonato

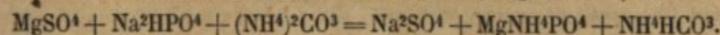
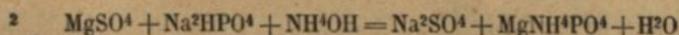
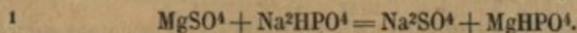
*alba*), solúvel no sal amoniac. A formação do precipitado é favorecida pela ebullicão do liquido, mas a presença dos saes amoniacaes impede-a completamente.

3. O *phosphato de sodio* produz nas soluções neutras e concentradas precipitado branco flocoso de phosphato de magnésio ( $\text{MgHPO}^4$ )<sup>1</sup>; nas soluções muito diluidas só se fórma quando se faz ferver o liquido, mas a precipitação do magnésio não é completa. Em presença do chloreto de ammonio e amoniac ou carbonato de ammonio, fórma-se precipitado crystallino de phosphato de ammonio e magnésio ( $\text{MgNH}^4\text{PO}^4$ )<sup>2</sup>, mesmo quando as soluções são muito diluidas<sup>3</sup>, facilmente solúvel nos acidos mineraes e no acido acetico, insolúvel ou muito pouco solúvel na agua amoniacal e nos saes amoniacaes.—O *oxalato de ammonio* dá precipitado branco de oxalato de magnésio<sup>4</sup>, mas sómente nas soluções muito concentradas e depois de muito tempo de repouso. O chloreto de ammonio impede a formação do precipitado.

neútro com o hydrato e agua, e a reacção que lhe dá origem póde exprimir-se pela equação seguinte :



Todos os metaes dos grupos que se seguem são precipitados pelos carbonatos alcalinos, e, com poucas excepções, os compostos que se formam são carbonatos mais ou menos basicos, ou misturas de carbonato e hydrato; muitos dos precipitados produzidos pelo carbonato de ammonio são solúveis num excesso do reagente, como acontece com os saes de magnésio. Esta generalidade de acção dos carbonatos alcalinos torna desnecessario fazer menção d'elles daqui em deante a proposito de cada metal.



<sup>3</sup> Quando as soluções são muito diluidas, o precipitado fórma-se lentamente. Neste caso, o attrito exercido com uma vareta de vidro contra as paredes do vaso em que se faz a reacção, favorece a formação do precipitado, que se manifesta primeiramente nos pontos que foram tocados pela vareta.

<sup>4</sup> Nas soluções diluidas fórman-se diferentes oxalatos duplos; nas concentradas fórma-se o oxalato neutro ( $\text{MgC}^2\text{O}^4 + 2\text{H}^2\text{O}$ ), sempre acompanhado de pequenas porções de oxalatos duplos.

4. Os *chromatos alcalinos*, o *acido sulfurico* e o *acido fluosilicico* não precipitam os saes de magnésio.

5. Os saes de magnésio não coram a chamma. Calcinados sobre o carvão com o auxilio do maçarico, humedecidos com uma gotta de nitrato de cobalto e calcinados de novo fortemente, apresentam côr de rosa pallida, ou côr de carne. Em eguaes circumstancias os compostos dos outros metaes d'este grupo dão massa mais ou menos escura, ou cinzenta.

A solubilidade dos compostos do magnésio nos saes ammoniacaes, a solubilidade do sulfato na agua, e a reacção com o maçarico são caracteres que distinguem o magnésio dos outros metaes d'este grupo.

Os oxydos dos metaes d'este grupo (*terras alcalinas*) correspondem á formula geral  $MO$ ; combinando-se com a agua, desenvolvem calor e produzem hydratos, que têm por formula  $MO.H^2O = M(OH)^2$ . A solubilidade d'estes compostos, menor que a dos alcalis, diminue desde o baryo até ao magnésio (o hydrato de magnésio é quasi insolúvel). — Os hydratos são, como os alcalis, bases energicas: azulam o papel vermelho de tornesol; decompõem completamente o sal ammoniaco por influencia do calor, desenvolvendo ammoniaco e formando chloretos; absorvem com facilidade o acido carbonico, e neutralisam perfeitamente os acidos — Os azotatos  $[M(NO^3)^2]$ , os chloretos  $(MCl^2)$  e seus congeneres são soluveis na agua, exceptuando, todavia, os fluoretos; alguns d'estes compostos são deliquescentes (chloreto de stroncio, chloreto e azotato de calcio, etc.). — Os carbonatos  $(MCO^3)$  e os phosphatos  $[MHPO^4 \text{ ou } M^3(PO^4)^2]$  são insolúveis na agua, mas dissolvem-se nos acidos: os primeiros decompõem-se, desenvolvendo acido carbonico; os segundos não se decompõem (apparentemente), e podem ser de novo precipitados por um alcali ou pelo sulfureto de ammonio. Neste ultimo caso estão tambem os oxalatos de baryo, stroncio e calcio  $(MC^2O^4)$ , o fluoreto de calcio, e outros compostos insolúveis, ou pouco soluveis na agua, mas soluveis nos acidos sem decomposição apparente. Os compostos alcalino-terrosos soluveis na agua são, portanto, precipitados pelos carbonatos e phosphatos alcalinos, mas não são precipitados pelo sulfureto de ammonio, porque os sulfuretos dos metaes terrosos  $(MS)$  são soluveis na agua; este reagente

dá, porém, precipitado nos líquidos em que existe um ácido, que pôde formar com os metais terrosos compostos insolúveis na água e nos álcalis (ácido phosphórico, oxalico, etc.)—Os sulfatos ( $\text{MSO}^4$ ) são diferentemente solúveis: o de bário pôde considerar-se como completamente insolúvel na água, e o de strôncio muito pouco solúvel; o de cálcio pouco solúvel na água, mas consideravelmente solúvel no ácido chlorhídrico, e facilmente solúvel numa solução concentrada e fervente de sulfato de amoníaco; o de magnésio facilmente solúvel na água. Estes sulfatos insolúveis ou pouco solúveis na água transformam-se em carbonatos quando se fervem com a solução de carbonato de sódio, ou com a mistura (em partes eguaes) de carbonato e sulfato; o sulfato de bário resiste, porém, á acção d'esta mistura.

## Resumo das reacções do segundo grupo

(Tab. II)

| Saes de | NaOH                                                                             | $(\text{NH}^4)^2\text{CO}^3$                                     | $\text{Na}^2\text{HPO}^4$                                                                            | $(\text{NH}^4)^2\text{C}^2\text{O}^4$                                                    | $\text{H}^2\text{SO}^4$                                                     | Côr da chamma                                        |
|---------|----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| 4. Ba   | <i>P. branco</i> ,<br>[ $\text{Ba}(\text{OH})^2$ ],<br>nas soluções concentradas | <i>P. branco</i> ,<br>( $\text{BaCO}^3$ ),<br>solúvel nos ácidos | <i>P. branco</i> ,<br>( $\text{BaHPO}^4$ ),<br>solúvel nos ácidos                                    | <i>P. branco</i> ,<br>( $\text{BaC}^2\text{O}^4$ ),<br>solúvel nos ácidos                | <i>P. branco</i> ,<br>( $\text{BaSO}^4$ ),<br>insolúvel nos ácidos diluídos | <i>esverdeada</i>                                    |
| 5. Sr   | Idem                                                                             | Idem                                                             | Idem                                                                                                 | Idem                                                                                     | Idem                                                                        | <i>carmin</i>                                        |
| 6. Ca   | Idem                                                                             | Idem                                                             | Idem                                                                                                 | Idem, mesmo nas soluções muito diluídas                                                  | Idem, solúvel no HCl e no $(\text{NH}^4)^2\text{SO}^4$ fervente             | <i>rosa</i>                                          |
| 7. Mg   | Idem, solúvel no $\text{NH}^4\text{Cl}$                                          | Idem, solúvel no $\text{NH}^4\text{Cl}$                          | Idem, em presença do $\text{NH}^4\text{OH}$ ,<br><i>P. crystallino</i><br>$\text{MgNH}^4\text{PO}^4$ | <i>P. branco</i> , só nas soluções muito concentradas, solúvel no $\text{NH}^4\text{Cl}$ | —                                                                           | (Com o sal de Co sobre o carvão residuo côr de rosa) |

$\text{NH}^4\text{OH}$  não precipita o Ba, Sr, nem Ca, mas o líquido alcalino absorve o  $\text{CO}^2$  do ar e forma precipitado de carbonatos; nos saes de Mg precipita o  $\text{Mg}(\text{OH})^2$ .

$\text{K}^2\text{CrO}^4$  e  $\text{H}^2\text{SiF}_6$  só precipitam o Ba; o primeiro também precipita o Sr, nas soluções neutras, mas não nas que contêm ácido acético livre.

Analyse da solução aquosa d'um sal de qualquer dos elementos do segundo grupo

Juncta-se a uma pequena porção da solução *sulfato de calcio* em excesso.

1. Se se fórma precipitado, a solução contém ..... **Bario ou Stroncio.**
2. Se não se fórma precipitado, a solução contém ..... **Calcio ou Magnésio.**
  - 1)  $\alpha$  Se o precipitado apparece immediatamente indica o ..... **baryo.**  
Verifica-se a sua existencia por meio do *acido fluossilicico* em nova porção do liquido primitivo (v. reacção 5).
  - $\beta$  Se o precipitado só apparece depois de algum tempo de repouso indica o ....., **stroncio.**  
Verifica-se a sua existencia pela *cór da chamma* (v. reacção 4).
  - 2)  $\alpha$  Se o sulfato de calcio não dá precipitado por espaço de dez ou doze minutos, juncta-se á solução primitiva um pouco diluida, *oxalato de ammonio*, que indicará a presença do.. **calcio.** (v. reacção 1).
  - $\beta$  Se o oxalato de ammonio não produz precipitado, a solução póde conter o ..... **magnésio.**  
Verifica-se a sua existencia por meio do *phosphato de sodio* com o ammoniaco e chloreto de ammonio, como se vê na reacção 3.

Com o fim de reduzir o problema analytico ao estado de simplicidade que fica indicado, na practica das analyses emprega-se ordinariamente o *carbonato de ammonio* (e junctamente o ammoniaco e chloreto de ammonio), que precipita o baryo, o stroncio e o calcio, e indica, por conseguinte, a existencia de qualquer d'estes corpos no liquido que se analysa.—Se o carbonato de

ammonio produz precipitado, segue-se o emprego do sulfato de calcio em nova porção do liquido primitivo, como acima fica dicto; se não produz precipitado, o emprego do sulfato de calcio é evidentemente inutil, e, neste caso, juncta-se ao liquido ammoniacal o *phosphato de sodio*, que denuncia a presença do magnésio. — Se nem o carbonato de ammonio nem o phosphato de sodio formam precipitado, o liquido só póde conter corpos do primeiro grupo, e estes reconhecem-se pelas reacções indicadas a pag. 8.

Algumas vezes emprega-se o phosphato de sodio (com ammoniaco e chloreto de ammonio) como meio indicador dos elementos do segundo grupo, dispensando-se o emprego do carbonato de ammonio.

---

### TERCEIRO GRUPO

(Grupo do ferro)

Nickel, cobalto, ferro, manganés, zinco, aluminio,  
chromio

#### S. Nickel (Ni)

Os compostos do nickel são verdes no estado hydratado, e geralmente amarellos no estado anhydro.

1. O *ammoniacó* produz nas soluções neutras pequeno precipitado, que se dissolve com facilidade quando se juncta o reagente em excesso, e fórma liquido azul<sup>1</sup>. Nas soluções que contêm ácidos livres ou saes ammoniacaes este reagente não dá precipitado:—A *soda* produz, na solução ammoniacal e nas soluções aquosas, precipitado verde-claro de hydrato de nickel

---

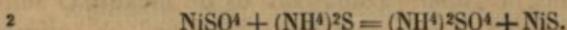
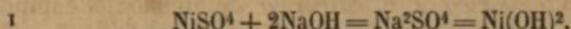
<sup>1</sup> A reacção do ammoniacó sobre os saes de nickel não é bastante simples, nem está sufficientemente esclarecida para se poder representar por uma equação. O mesmo se deve entender a respeito d'outros metaes, especialmente do cobalto, com o qual este reagente fórma numerosos compostos conhecidos com o nome de *cobaltaminas*.

..

[Ni(OH)<sup>2</sup>] <sup>1</sup>, insolúvel num excesso do reagente, solúvel nos saes ammoniacaes.

2. O sulfureto de ammonio [(NH<sup>4</sup>)<sup>2</sup>S] dá precipitado negro de sulfureto de nickel (NiS) <sup>2</sup>, insolúvel ou muito pouco solúvel no acido chlorhydrico e no acido acetico diluidos, facilmente solúvel no acido azotico e na agua regia—O acido sulfhydrico (H<sup>2</sup>S) não dá precipitado nas soluções acidas. Nas soluções neutras ou nas que contêm acetato de sodio, o nickel é parcialmente precipitado.

3. Os compostos do nickel, aquecidos sobre o carvão com carbonato de sodio na chamma do maçarico, reduzem-se a pó cinzento magnetico de nickel metallico <sup>3</sup>.—Aquecidos no fio de platina com o borax dão, na chamma exterior, perola transparente de côr vermelha mais ou menos violacea, ou escura, cuja intensidade diminue pelo arrefecimento; na chamma interior a perola é cinzenta e um pouco turva ou opaca, em consequencia da redução do nickel ao estado metallico; aquecidos com o sal de phosphoro, na chamma exterior ou interior, dão perola ver-



A precipitação completa do nickel apresenta algumas difficuldades, em consequencia da solubilidade do seu sulfureto no sulfureto de ammonio, e da facilidade com que o mesmo sulfureto se oxyda pelo contacto do ar. Se o sulfureto de ammonio foi empregado em excesso e contém ammoniaco livre, o liquido filtrado é escuro. Neste caso é necessario junctar ao liquido uma pequena porção de acido acetico, e ferver até que a côr escura tenha desaparecido.

Para evitar a acção do ar, que faria passar parte do sulfureto ao estado de sulfato, é necessario que a lavagem do precipitado se faça com agua misturada com uma certa quantidade de sulfureto e chloreto de ammonio, conservando-se o filtro sempre cheio do liquido lavador.

Segundo as experiencias de Fresenius, o chloreto de ammonio favorece a precipitação do sulfureto de nickel.

<sup>3</sup> O carbonato de sodio empregado nas reacções que se executam com o auxilio do maçarico é o carbonato secco ou anhydro, e designa-se ordinariamente com o simples nome de *soda*; convém, por tanto, não o confundir com a *soda caustica* ou hydrato de sodio, cujo emprego tem logar em solução aquosa.—Para obter o metal reduzido mistura-se o composto em que elle se acha com o carbonato de sodio, humedece-se a mistura com algumas gottas de agua e aquece-se fortemente sobre o carvão. Separando a escoria com fragmentos de carvão, e triturando-a com agua num pequeno almofariz de porcellana ou de agatha, obtem-se o metal em condições favoraveis para estudar as suas propriedades. A propriedade magnetica verifica-se na escoria triturada sem a addição da agua.

melho-escura, que pelo arrefecimento se torna amarella ou quasi incolor <sup>1</sup>.

### 9. Cobalto (Co)

Os saes de cobalto são geralmente vermelhos no estado hydratado, e azues quando estão anhydros, ou em soluções concentradas adicionadas de acido chlorhydrico.

1. O *ammoniac* produz nas soluções neutras precipitado azul de sal basico, que se dissolve num excesso de reagente e fórma liquido rubro-escuro. Nas soluções que contêm acidos livres em quantidade consideravel, ou saes ammoniacaeas, não se fórma precipitado, e o liquido adquire então côr mais intensa. — A *soda* produz egualmente precipitado azul de sal basico, que em contacto com o ar toma côr esverdeada, e pela ebullicão do liquido se transforma em protoxydo hidratado  $[\text{Co}(\text{OH})_2]$  <sup>2</sup> côr de rosa pallida, insolúvel num excesso do precipitante, solúvel nos saes ammoniacaeas, sobretudo no carbonato de ammonio. O accesso do ar torna muitas vezes a côr do precipitado mal definida.

2. O *acido sulphydrico* e o *sulfureto de ammonio* comportam-se com os saes de cobalto como com os de nickel. O sulfureto de cobalto  $(\text{CoS})$  <sup>3</sup> é completamente insolúvel no sulfureto de ammonio, insolúvel ou muito pouco solúvel nos acidos chlorhydrico e acetico diluidos, solúvel no acido azotico e na agua regia.

3. O *azotito de potassio*  $(\text{KNO}_2)$  produz, nas soluções aciduladas pelo acido acetico, precipitado amarello de azotito de cobalto e potassio <sup>4</sup>, pouco solúvel na agua fria, insolúvel nos saes de

<sup>1</sup> Fôrma-se a perola do borax ou do sal de phosphoro seguindo o processo que fica indicado a proposito dos saes de potassio (reacção 3, nota 2); e pelo mesmo processo se faz adherir ás perolas qualquer substancia que se quer examinar por este meio.

A chamma exterior, ou parte externa da chamma denomina-se *chamma de oxydção* ou *oxydante*; a interior ou parte interna da chamma, denomina-se *chamma de redução* ou *reductora*.

<sup>2</sup> A reacção da *soda* sobre os saes de cobalto resume-se finalmente na precipitação do oxydo hidratado, e pôde ser representada como nos saes de nickel.

<sup>3</sup> Representa-se exactamente como nos saes de nickel.

<sup>4</sup> Os chimicos não estão de accordo ácerca da composição d'este azotito duplo, que parece conter o cobalto no estado de combinação cobaltica,

potassio e no alcool a 80°, solúvel nos ácidos chlorhydrico e azotico auxiliados pelo calor. Quando as soluções são diluidas, o precipitado só apparece depois d'algum tempo. — Os saes de nickel tambem são precipitados por este reagente, mas é necessario que as soluções sejam muito concentradas.

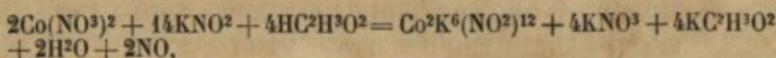
4. Os compostos do cobalto, aquecidos sobre o carvão com carbonato de sodio, comportam-se como os saes de nickel. — Aquecidos no fio de platina com o *borax*, ou com o *sal de phosphoro*, dão perola azul (escura, se o cobalto é empregado em quantidade um pouco grande), que não muda de côr quando se aquece na chamma externa ou interna. A reacção é muito sensível com a perola do borax; com a perola do sal de phosphoro a côr é menos intensa, com especialidade depois de arrefecer.

Os saes de cobalto distinguem-se dos saes de nickel pela côr das soluções, pela insolubilidade completa do seu sulfureto no sulfureto de ammonio, pela reacção do azotito, e finalmente pela côr da perola.

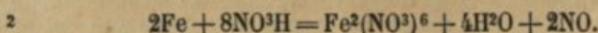
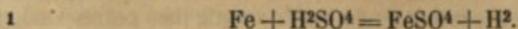
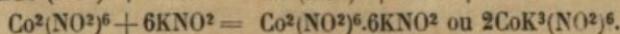
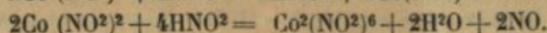
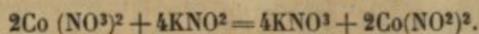
## 10. Ferro (Fe)

O ferro fórma duas ordens de compostos, que têm como representantes o oxydo *ferroso* FeO, e o oxydo *ferrico* Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup>. — Quando se dissolve o ferro no ácido chlorhydrico ou sulfurico diluidos, fórma-se um sal ferroso <sup>1</sup> e desenvolve-se hydrogenio; quando se dissolve no ácido azotico, fórma-se um sal ferrico <sup>2</sup>,

isto é, correspondente aos sesquioxydos. Strömeyer deu-lhe a formula Co<sup>2</sup>O(NO<sup>2</sup>)<sup>4</sup>.6KNO<sup>2</sup>, que Fresenius e Birnbaum adoptam; e Beilstein adopta a formula Co(OH)K<sup>3</sup>(NO<sup>2</sup>)<sup>5</sup>, que é metade da antecedente, com una molecula de agua. Erdemann deu-lhe a formula Co<sup>2</sup>(NO<sup>2</sup>)<sup>6</sup>.6KNO<sup>2</sup>, que, reduzida a metade [CoK<sup>3</sup>(NO<sup>2</sup>)<sup>6</sup>], é adoptada por Will, Kekulé, e outros chimicos allemães. A formula de Erdemann obtem-se pela equação seguinte:



que melhor se pôde comprehender pelas seguintes equações parciaes:



principalmente quando se faz intervir o calor, e desenvolve-se bioxydo de azote.

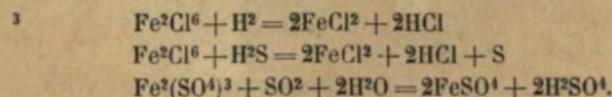
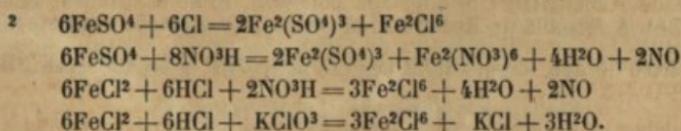
Os saes ferrosos transformam-se pouco a pouco em saes ferricos pela exposição ao ar <sup>1</sup>, e mais facilmente pela acção do chloro, do acido azotico, do chlorato de potassio e acido chlorhydrico, e d'outros agentes oxydantes <sup>2</sup>. Reciprocamente os saes ferricos transformam-se em saes ferrosos por influencia do hydrogenio nascente (ferro e acido chlorhydrico ou sulfurico), do hydrogenio sulfurado, do acido sulfuroso, e d'outros agentes reductores <sup>3</sup>. — Todas estas transformações se effectuam mais facilmente com o auxilio do calor do que á temperatura ordinaria.

a) *Saes ferrosos (saes no minimo)*. — As soluções d'estes saes têm côr verde-pallida, quando são concentradas, e a alteração que experimentam pelo contacto do ar é geralmente mais prompta do que a dos saes no estado solido.

1. Os *alcalis* produzem precipitado branco-esverdeado de hydrato ferroso  $[\text{Fe}(\text{OH})^2]$  <sup>4</sup>, que pelo contacto do ar passa promptamente ao verde-escuro e depois ao vermelho-escuro transformando-se em hydrato ferrico. Os saes ammoniacaes impedem parcialmente a precipitação pelos alcalis fixos, e completamente a precipitação pelo ammoniaco; mas, pelo contacto do ar, separam-se immediatamente flocos de oxydo ferrico.

2. O *sulfureto de ammonio* dá precipitado negro de sulfureto de ferro  $(\text{FeS})$  <sup>5</sup>, insolúvel num excesso do precipitante, facil-

<sup>1</sup> A acção do ar produz nas soluções neutras saes ferricos soluveis, e ao mesmo tempo saes basicos insolúveis, que se depositam com apparencia de pó amarello-avermelhado, de composição mais ou menos variavel segundo o gráo de concentração das soluções e o tempo da exposição ao ar.

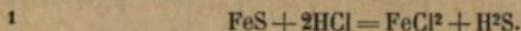


<sup>4</sup> <sup>5</sup> Estas reacções representam-se como as que lhes correspondem nos saes de nickel.

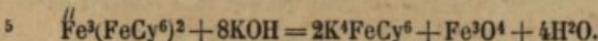
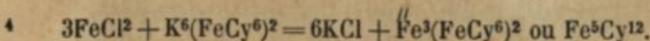
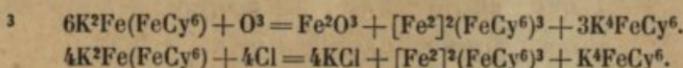
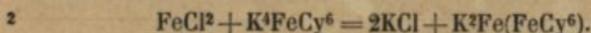
mente solúvel nos ácidos chlorhídrico <sup>1</sup> e azótico. Pelo contacto do ar o sulfureto oxyda-se facilmente, convertendo-se em sal básico de côr vermelho-escuro. Quando as soluções são muito diluídas, o sulfureto de ferro conserva-se por muito tempo em suspensão, dando ao líquido côr verde. — O *ácido sulphydrico* não produz precipitado nas soluções aciduladas por ácido chlorhídrico ou outro ácido mineral forte, e nas soluções neutras produz apenas leve turvação escura. Nas soluções que contêm um acetato alcalino fórma-se precipitado abundante de sulfureto de ferro, sendo todavia incompleta a precipitação por este reagente.

3. O *prussiato amarello* ou *ferrocyaneto de potássio* ( $K^4FeCy^6$ ) produz precipitado branco-azulado de ferro-cyaneto duplo de ferro e potássio [ $K^2Fe(FeCy^2)$ ]<sup>2</sup>, que se torna azul pela acção do ar, e mais rapidamente pela acção do chloro <sup>3</sup>. — O *prussiato vermelho* ou *ferricyaneto de potássio* [ $K^6(FeCy^6)^2 = K^6Fe^2Cy^{12}$ ] fórma precipitado azul-intenso de ferricyaneto ferroso ou *azul de Turnbull* [ $Fe^3(FeCy^6)^2 = Fe^5Cy^{12}$ ]<sup>4</sup>, insolúvel no ácido chlorhídrico e decomponível pela soda ou potassa <sup>5</sup>. As soluções muito diluídas são apenas coradas de azul pela adição do reagente.

4. Os compostos ferrosos, aquecidos sobre o carvão com o carbonato de sodio na chamma do maçarico, dão pó infusível magnético, similhantemente aos compostos do nickel e do cobalto. — Aquecidos no fio de platina com o *borax* ou com o *sal de phosphoro* formam, na chamma exterior, perolas de côr vermelha mais ou menos intensa em quanto quentes; na chamma interior, perolas de cor verde-pallida (verde-garrafa). Pelo arrefecimento estas



Quando se emprega o sulfureto amarello de ammonio, fórma-se uma certa quantidade de polysulfureto de ferro, que resiste á acção do ácido chlorhídrico diluído, similhantemente aos sulfuretos de nickel e cobalto.



côres desaparecem quasi completamente, com especialidade a da perola do sal de phosphoro. Os phenomenos de redução não são tão distinctos com a perola do sal de phosphoro como com a do borax.

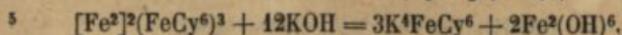
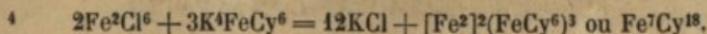
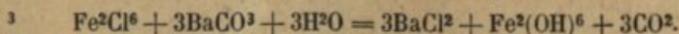
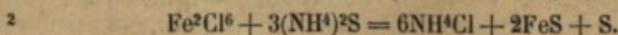
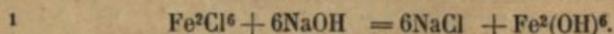
b) *Saes ferricos (saes no maximo)*.—As soluções ferricas são amarellas ou avermelhadas. A intensidade d'estas côres augmenta pela ebullição, em consequencia da formação de saes basicos, que se precipitam se as soluções são neutras: a precipitação é completa quando as soluções são diluidas e contém acetato de sodio.

1. Os *alcalis* produzem precipitado volumoso vermelho-escuro de hydrato ferrico  $[Fe^2O^3, 3H^2O = Fe^2(OH)^6]$  <sup>1</sup>, insolúvel num excesso do precipitante e nos saes ammoniacaes.

2. O *sulfureto de ammonio* comporta-se com os saes ferricos do mesmo modo que com os saes ferrosos; o precipitado de sulfureto de ferro contém enxofre livre <sup>2</sup>, que se separa quando se dissolve o sulfureto no acido chlorhydrico. — O *acido sulfhydrico* produz precipitado branco de enxofre, ou simplesmente turvação lactea, ao mesmo tempo que o sal ferrico é reduzido ao estado de sal ferroso, como acima fica dicto.

3. O *carbonato de baryo* ( $BaCO^3$ ), empregado em suspensão na agua, precipita completamente o ferro no estado de hydrato, mesmo á temperatura ordinaria, e desenvolve-se acido carbonico <sup>3</sup>. Este reagente não precipita os saes ferrosos, nem os de nickel, cobalto, manganés e zinco, se as soluções são frias, exceptuando todavia os sulfatos, que nas mesmas condições de temperatura são parcial ou totalmente precipitados.

4. O *ferrocyaneto de potassio* fórma precipitado azul-intenso de ferrocyaneto ferrico ou azul da Prussia  $(Fe^2)^2(FeCy^6)^3 = Fe^7Cy^{18}$  <sup>4</sup>, insolúvel no acido chlorhydrico e decomponível pela soda ou potassa <sup>5</sup>. — O *ferricyaneto de potassio* não produz precipitado; dá apenas á solução côr mais ou menos escura.



5. O *sulfocyanato de potassio* (KCyS) produz côr de sangue muito intensa, resultante da formação do sulfocyanato ferrico  $[\text{Fe}^2(\text{CyS})^6]^4$ , que desaparece quando se lhe juncta o acetato de sodio e reaparece com a addição do acido chlorhydrico. As soluções dos saes ferrosos, perfeitamente livres de saes ferricos, não apresentam modificação alguma pela addição d'este reagente.

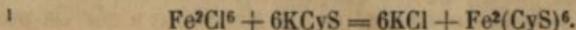
6. Os saes ferricos, aquecidos na chamma do maçarico sobre o carvão com a soda, e no fio de platina com o *borax* ou com o *sal de phosphoro*, comportam-se exactamente com os saes ferrosos.

Os saes ferricos distinguem-se facilmente dos saes ferrosos pelas reacções dos alcalis, dos prussiatos amarello e vermelho, e do sulfocyanato de potassio. Distinguem-se dos saes de *nickel* e *cobalto*, pela reacção do ammoniaco, que não precipita estes ultimos em presença dos saes ammoniacaes. Os saes ferrosos, pela facilidade com que se transformam em saes ferricos, não podem ser confundidos com os saes de nickel e de cobalto, porque o ammoniaco precipita completamente os saes ferricos em presença dos saes ammoniacaes.

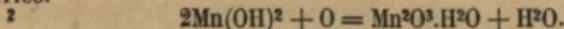
## II. Manganés )Mn)

Os saes mais estaveis do manganés são os que correspondem ao protoxydo, ou oxydo manganoso ( $\text{MnO}$ ); as suas soluções são completamente incolores, ou muito levemente rosadas.

1. Os *alcalis* produzem precipitado branco de hydrato manganoso  $[\text{Mn}(\text{OH})^2]$ , insolúvel no excesso do reagente; pelo contacto do ar escurece promptamente, convertendo-se em hydrato manganico ( $\text{Mn}^2\text{O}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$ )<sup>2</sup>. O chloreto de ammonio impede parcialmente a precipitação pelos alcalis fixos, e completamente a pre-



A reacção do sulfocyanato de potassio é d'uma sensibilidade extrema, e por isso pôde revelar a existencia de vestigios de saes ferricos, num liquido qualquer em que os outros reagentes d'estes saes não produzem phenomenos apreciaveis. Convém no entretanto advertir que o sulfocyanato produz tambem com o acido azotico uma côr vermelha, posto que menos intensa, que poderia fazer suppôr a presença de vestigios de ferro no liquido que se analysa. A côr vermelha desaparece quando se faz ferver o liquido, se é devida ao acido azotico, e não desaparece, se é devida a um sal ferrico.



cipitação pelo ammoniaco; mas pela acção do ar o liquido ammoniacal turva-se e escurece promptamente, deixando depositar o hydrato manganico.

2. O *sulfureto de ammonio* produz precipitado côr de carne de sulfureto manganoso ( $MnS$ )<sup>1</sup>, insolvel num excesso do precipitante, facilmente solvel nos acidos chlorhydrico e azotico diluidos, e mesmo no acido acetico; o contacto do ar faz escurecer o precipitado. — O *acido sulfydrico* não dá precipitado nas soluções que contêm um acido livre; na solução do acetato, ou nas soluções neutras adicionadas de acetato de sodio, dá apenas pequeno precipitado no fim d'algum tempo.

3. Os compostos do manganés, aquecidos sobre uma lamina de platina com carbonato de sodio e pequena quantidade de nitro, dão massa fusivel verde-azulada de manganato alcalino ( $Na^2MnO^4$ ). Esta reacção é extremamente sensivel. — Aquecidos no fio de platina com o *borax* ou com o *sal de phosphoro*, dão perolas de côr violeta, na chamma exterior, e perfeitamente incolores na chamma interior.

A côr da perola do sal de phosphoro é menos intensa do que a da perola do borax, e o seu desaparecimento na chamma interior tem logar com maior facilidade. Se a quantidade do composto de manganés é insufficiente para côrar a perola do borax ou do sal de phosphoro na chamma oxydante, um crystal de nitro, posto em contacto com as perolas ainda quentes, faz apparecer immediatamente a côr: a perola do sal de phosphoro apresenta então uma especie de espuma, que depois de fria tem a côr de rosa.

A côr do sulfureto de manganés e a sua facil solubilidade no acido acetico; a alteração rapida que o precipitado produzido pelos alcalis experimenta pelo contacto do ar; a côr verde-azulada que se obtem pela fusão na lamina de platina, e a côr da perola, são caracteres que distinguem perfeitamente o manganés de todos os outros metaes d'este grupo.

---

<sup>1</sup> A reacção do sulfureto de ammonio, assim como as dos alcalis, representam-se como as correspondentes dos saes de nickel.

## 12. Zinco (Zn)

O zinco dissolve-se nos ácidos chlorhídrico e sulfúrico diluídos, desenvolvendo hydrogenio e formando o chlorreto ( $ZnCl^2$ ) e o sulfato ( $ZnSO^4$ ), cujas soluções são perfeitamente incolores.

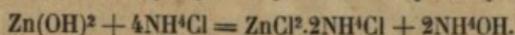
1. Os *alcalis* produzem precipitado branco volumoso de hydrato de zinco [ $Zn(OH)^2$ ], facilmente solúvel num excesso do precipitante e no chlorreto de ammonio<sup>1</sup>. Nas soluções ácidas, ou nas que contém sal ammoniaco em grande quantidade, o ammoniaco não produz precipitado.

2. O *sulfureto de ammonio* dá precipitado branco de sulfureto de zinco ( $ZnS$ )<sup>2</sup>, insolúvel num excesso do precipitante, nos alcalis e no ácido acético, facilmente solúvel nos ácidos chlorhídrico, azótico e sulfúrico diluídos. Se na solução existem vestígios de saes de ferro, a cor do precipitado é cinzenta ou denegrida. — O *ácido sulfhídrico* não dá precipitado nas soluções aciduladas por um ácido mineral forte; nas soluções neutras dos saes formados por um ácido mineral, o zinco é parcialmente precipitado no estado de sulfureto. Nas soluções alcalinas, ou na solução do acetato de zinco, neutra ou acidulada pelo ácido acético, e também nas soluções aciduladas por um ácido mineral forte adicionadas de acetato de sodio, o zinco é completamente precipitado pelo ácido sulfhídrico.

3. Os compostos do zinco, misturados com carbonato de sodio

<sup>1</sup> A solução do hydrato na potassa forma um composto salino (zincato de potássio), que tem por fórmula  $ZnO.K^2O$  ou  $Zn(OK)^2$ ; a reacção pôde ser representada pela equação seguinte:  $Zn(OH)^2 + 2KOH = Zn(OK)^2 + 2H^2O$ . O mesmo composto se forma também quando se aquece uma solução convenientemente concentrada de potassa com o zinco metálico, e desenvolve-se hydrogenio [ $Zn + 2KOH = Zn(OK)^2 + H^2$ ]. — A solução na soda e no ammoniaco forma, provavelmente, compostos analogos, posto que até hoje não tenham sido descriptos.

A solução no chlorreto de ammonio desenvolve ammoniaco e forma compostos duplos, similhantemente ao que tem logar com os saes de magnésio. Entre estes compostos menciona-se o chlorreto duplo que tem por fórmula  $ZnCl^2.2NH^4Cl$ , e cuja formação pôde representar-se pela equação seguinte:



<sup>2</sup> As reacções do sulfureto de ammonio e dos alcalis sobre os saes de zinco, representam-se exactamente como as que lhes correspondem nos saes de nickel.

e aquecidos sobre o carvão na chamma interior, depositam, em volta da mistura que se aquece, uma camada de oxydo de zinco <sup>1</sup>, amarella em quanto quente e branca depois do arrefecimento. O oxydo, assim como os outros compostos do zinco, humedecidos com a solução de azotato de cobalto e aquecidos fortemente na chamma exterior, adquirem côr verde <sup>2</sup>, que se manifesta principalmente depois do arrefecimento completo. — Aquecidos com o *borax* ou com o *sal phosphoro* na chamma exterior, dão perola transparente e incolor, que se torna opaca e branca pela addição d'uma quantidade consideravel do composto de zinco, amarellada em quanto quente e incolor depois de fria; na chamma interior a perola é cinzenta ao principio, e pela acção prolongada do calor torna-se incolor.

A solubilidade do oxydo nos alcalis fixos, a côr do sulfureto, e a reacção com o maçarico sobre o carvão distinguem perfeitamente o zinco dos outros metaes d'este grupo até aqui estudados.

### 13. Alumínio (Al)

O oxydo de aluminio ou alumina ( $Al^2O^3$ ) e o seu hydrato [ $Al^2O^3.3H^2O = Al^2(OH)^6$ ], são brancos, insolueis na agua, soluveis no acidos. A alumina fortemente calcinada, bem como a que se encontra no estado crystallino mais ou menos côrada por outros oxydos (*corindon, topazio oriental, rubin, saphira, esmeril, etc.*), é insolavel ou muito pouco soluvel nos acidos; mas pela fuzão com os hydratos ou carbonatos alcalinos fixos, ou com o sulfato acido de potassio, fórma compostos que os acidos dissolvem facilmente. — As soluções dos saes de aluminio são incolores.

1. Os *alcalis* dão precipitado branco volumoso de hydrato de aluminio [ $Al^2(OH)^6$ ]<sup>3</sup>, acompanhado algumas vezes de sal basico, insolavel ou muito pouco soluvel no ammoniaco, facilmente solu-

<sup>1</sup> O zinco metallico volatilisa-se pela acção do calor; o seu oxydo é fixo. Por influencia dos agentes reductores, os compostos do zinco são destruidos, e o metal, volatilizando-se no momento em que é posto em liberdade, oxyda-se na sua passagem pela chamma exterior, e deposita-se immediatamente sobre o carvão.

<sup>2</sup> Os compostos do estanho, tractados do mesmo modo pelo azotato de cobalto, dão côr verde-azulada; os do antimonio dão côr verde-escura.

<sup>3</sup>  $Al^2(SO^4)^3 + 6NH^4OH = 3(NH^4)^2SO^4 + Al^2(OH)^6$ .

vel nos alcalis fixos, formando aluminatos <sup>1</sup>. O chloreto de ammonio precipita novamente a alumina das suas soluções alcalinas <sup>2</sup>, sobre tudo quando se faz intervir o calor.

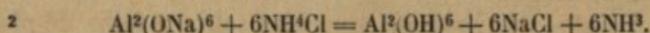
2. O *sulfureto de ammonio* precipita igualmente o hydrato de aluminio <sup>3</sup>, e desenvolve acido sulfhydrico, porque o aluminio não pôde formar sulfuretos por via húmida. Como o hydrato de aluminio é soluvel nos alcalis fixos, o sulfureto de ammonio não pôde produzir precipitado nas soluções alcalinas da alumina, em que o alcali existe em excesso. — O *acido sulfhydrico* não dá precipitado nas soluções neutras, mas nas soluções alcalinas pôde formar precipitado de hydrato de aluminio, se fôr empregado em grande excesso <sup>4</sup>.

3. O *carbonato de baryo* precipita completamente a alumina <sup>5</sup>, mesmo á temperatura ordinaria, e o acido carbonico desenvolve-se; o precipitado contém ordinariamente um sal basico de aluminio, segundo Fresenius.

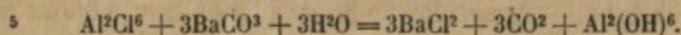
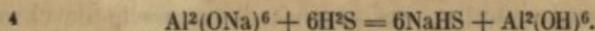
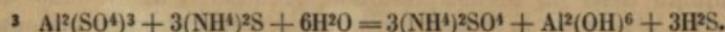
4. Os compostos de aluminio, calcinados sobre o carvão com o auxilio do maçarico, dão massa infusivel, que, humedecida com a solução de azotato de cobalto e novamente calcinada, toma côr azul-intensa <sup>6</sup>. — Aquecidos no fio de platina com o *barax* ou com o *sal de phosphoro* formam perola transparente e incolor.

A côr do precipitado produzido pelo sulfureto de ammonio

<sup>1</sup> Segundo H. Debray, o aluminato de sodio tem por formula  $2Al_2O_3 \cdot 3Na_2O$ ; mas Classen e Kekulé dão-lhe a formula  $Al^2(O_2Na)^6$ . A reacção que dá origem a este composto pôde representar-se pela equação seguinte:  $Al^2(OH)^6 + 6NaOH = Al^2(O_2Na)^6 + 6H_2O$ .



Em lugar do chloreto de ammonio pôde-se empregar o acido chlorhydrico até neutralisar o alcali, e depois junctar o ammoniaco ou o carbonato de ammonio até se manifestar reacção alcalina.



<sup>6</sup> Diferentes substancias que não contém alumina podem dar tambem côr azul mais ou menos intensa, quando se aquecem com o sal de cobalto. D'este numero são os saes fusiveis (phosphatos, boratos e silicatos alcalinos), e algumas substancias infusiveis ou difficilmente fusiveis, como a silica, os silicatos e phosphatos terrosos, etc.

distingue o alumínio dos quatro primeiros metaes d'este grupo; a solubilidade do mesmo precipitado na soda e insolubilidade no chloreto de ammonio, e a reacção com o sal de cobalto distinguem o alumínio do zinco, com o qual mais facilmente se poderia confundir.

#### 14. Chromio (Cr)

O oxydo de chromio ( $\text{Cr}^2\text{O}^3$ ) é um pó verde, insolúvel na agua e nos ácidos, sobretudo depois de calcinado; o hydrato  $[\text{Cr}^2(\text{OH})^6]$  é verde-azulado ou azul-cinza, facilmente solúvel nos ácidos. — As soluções dos saes de chromio são verdes ou violetas; estas ultimas tornam-se verdes pela acção do calor.

1. Os *alcalis* dão precipitado verde-azulado de hydrato de chromio  $[\text{Cr}^2(\text{OH})^6]$ , um pouco solúvel num excesso de ammoniaco, dando cor vinosa ao liquido, facilmente solúvel na potassa ou soda, formando liquido verde-esmeralda. Pela ebullicão mais ou menos prolongada, o liquido torna-se incolor em ambos os casos, e o oxydo de chromio, que se tinha dissolvido, precipita-se de novo completamente. O chloreto de ammonio precipita igualmente o oxydo de chromio da solução na potassa ou soda; o calor favorece esta precipitação.

2. O *sulfureto de ammonio* dá precipitado esverdeado de hydrato de chromio, desenvolvendo acido sulfhydrico, do mesmo modo que nos saes de aluminio. — O *acido sulfhydrico* não dá precipitado nas soluções neutras ou ácidas dos saes de chromio.

3. O *carbonato de baryo* precipita completamente o oxydo de chromio verde<sup>1</sup>, mesmo á temperatura ordinaria, mas sómente pelo contacto prolongado.

4. Os compostos do chromio, aquecidos sobre a folha de platina com carbonato de sodio e nitro, dão massa amarella de chromato alcalino ( $\text{Na}^2\text{CrO}^4$ ), que se dissolve na agua, formando um liquido mais ou menos amarello segundo a quantidade do chromato; o acetato de chumbo produz neste liquido, previamente acidulado pelo acido acetico, um precipitado amarello de chromato de chumbo. — Aquecidos no fio de platina com o *borax* ou

---

<sup>1</sup> As reacções do carbonato de baryo, do sulfureto de ammonio e dos alcalis podem ser representadas como as que lhes correspondem nos saes de aluminio.

com o *sal de phosphoro*, na chamma exterior ou interior, dão perola transparente de côr verde-pallida, que pelo arrefecimento adquire côr verde-esmeralda.

A côr das soluções dos saes de chromio, e a transformação d'estes em chromatos pela fusão com os carbonatos alcalinos, distinguem o chromio de todos os outros metaes d'este grupo.

Os oxydos, hydratos e sulfuretos dos metaes d'este grupo são insolueis na agua, soluveis nos acidos, e diversamente côrados. Os oxydos de nickel, cobalto, ferro (no minimo), manganés e zinco, têm por formula  $MO$ ; correspondem-lhe os hydratos da formula  $M(OH)^2$  insolueis na agua, e os chloretos ( $MCl^2$ ), azotatos [ $M(NO^3)^2$ ], sulfatos ( $MSO^4$ ), etc., soluveis. Estes metaes (com excepção do zinco) dão oxydos superiores, mas os seus saes são instaveis, e, por isso, não são tomados em consideração na analyse chimica, a não ser o acido permanganico ( $HMnO^4$ ), ou antes os permanganatos alcalinos ( $KMnO^4$ ). — Os oxydos de ferro (no maximo), aluminio e chromio correspondem á formula  $M^2O^3$ , e os seus hydratos á formula  $M^2(OH)^6$ ; os chloretos ( $M^2Cl^6$ ) e os sulfatos [ $M^2(SO^4)^3$ ] são soluveis na agua, exceptuando o chloreto de chromio anhydro, que é insoluel. Estes metaes não formam saes estaveis correspondentes ao oxydo  $MO$ , com excepção do ferro; o aluminio tem só um gráo de oxydação, e o chromio dá um oxydo acido ( $CrO^3$ ), cujos hydratos ( $H^2CrO^4$  e  $H^2Cr^2O^7$ ) não são conhecidos no estado livre, mas correspondem a saes bem caracterisados ( $K^2CrO^4$ ,  $K^2CrO^4.CrO^3$  ou  $K^2Cr^2O^7$ ). O acido sulfhydrico reduz os manganatos e os saes ferricos ao estado de saes correspondentes á formula  $MO$ , e os chromatos a saes da formula  $M^2O^3$ , fazendo perder ao liquido a côr primitiva e precipitando enxofre. D'aqui resulta que, na analyse systematica, o manganés e o ferro se encontram sempre no estado minimo, e o chromio no estado de sal chromicó. — Os sulfuretos dos metaes d'este grupo correspondem á formula geral  $MS$ ; os sulfuretos correspondentes á formula  $M^2S^3$  não podem formar-se por via humida.

Todos os metaes d'este grupo são precipitados pelo ammoniaco, mas em presença dos saes ammoniacaes só os saes ferricos, os saes de aluminio e os de chromio são precipitados completamente. Os saes correspondentes ao oxydo  $MO$  (ou ao chloreto  $MCl^2$ )

comportam-se, por conseguinte, com o ammoniaco e chloreto de ammonio como os saes de magnesio, formando compostos duplos em que o oxydo MO não é precipitado pelo ammoniaco. — Todos são precipitados pelos alcalis fixos, e o precipitado é insolúvel num excesso do precipitante, excepto no caso do zinco, aluminio e chromio, cujos hydratos se dissolvem com facilidade á temperatura ordinaria <sup>1</sup>; a precipitação é parcial ou totalmente impedida pela presença dos saes ammoniacaes, excepto nas soluções dos saes ferricos, saes de aluminio e de chromio. — Os oxydos da formula  $M^2O^3$  são completamente precipitados das suas soluções neutras, no estado de hydratos, pelo carbonato de baryo ou de calcio, á temperatura ordinaria e por um contacto prolongado; os acetatos e os formiatos alcalinos effectuam a mesma precipitação, mas só pela ebulição mais ou menos prolongada das soluções. Os oxydos da formula MO, nas mesmas condições que os antecedentes, não são precipitados pela ebulição com os acetatos alcalinos, nem pelo contacto com o carbonato de baryo, exceptuando, todavia, os sulfatos, que são precipitados por este ultimo reagente. — Se nas soluções dos diferentes metaes d'este grupo existem materias organicas fixas, como o assucar, os acidos tartrico, citrico, etc., a precipitação pelos alcalis e pelos carbonatos é sempre mais ou menos incompleta, e em alguns casos é totalmente impedida. Convém, portanto, destruir a materia organica; e este resultado consegue-se pela calcinação da substancia, fusão do residuo com o carbonato de sodio e nitro, e tractamento ulterior pelo acido chlorhydrico. Nas mesmas circumstancias, a precipitação pelo sulfureto de ammonio é sempre completa, postoque em alguns casos seja demorada.

Todos os metaes d'este grupo são precipitados pelo sulfureto de ammonio, o aluminio e o chromio no estado de hydratos, e os restantes metaes no estado de sulfuretos hydratados; o precipitado é insolúvel num excesso do precipitante, com excepção do sulfureto de nickel, que é um pouco solúvel. Os sulfuretos dos tres primeiros metaes são negros, o sulfureto de manganés é côr

<sup>1</sup> O chromio, precipitado pelos alcalis fixos em presença do zinco, do ferro e outros metaes, fórma compostos da formula  $MO.Cr^2O^3$ , que não se dissolvem num excesso do alcali. Em geral, os hydratos d'estes tres metaes acompanham-se mutuamente nas suas precipitações pelos alcalis, carbonato de baryo, etc.

de carne <sup>1</sup>, e o de zinco é branco e insolúvel na soda, enquanto que o hydrato de alumínio (branco) é solúvel neste reagente. São solúveis no ácido chlorhídrico diluído, excepto os sulfuretos de níquel e cobalto; insolúveis ou muito pouco solúveis no ácido acético, excepto o de manganés, que se dissolve muito facilmente neste ácido. — Quando a solução da substancia foi feita á custa d'um ácido, o precipitado produzido pelo sulfureto de ammonio póde conter não só os metaes d'este grupo, senão tambem os phosphatos e oxalatos das terras alcalinas, mencionados a pag. 16.

## Resumo das reacções do terceiro grupo

(Tab. III)

| Saes de | NaOH                                                                                                      | (NH <sup>4</sup> ) <sub>2</sub> S                                    | Acção do maçarico <sup>2</sup>                                           |
|---------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| 8. Ni   | P. <i>verde-claro</i><br>[Ni(OH) <sup>2</sup> ] insolúvel na NaOH                                         | P. <i>negro</i> ,<br>(NiS), pouco solúvel no HCl diluído             | Pó metallico magnetico.<br>Perola <i>vermelho-escura</i> (quasi incolor) |
| 9. Co   | P. <i>azul</i> ,<br>que pela ebullição toma côr de rosa<br>[Co(OH) <sup>2</sup> ], insolúvel na NaOH      | Idem                                                                 | Pó metallico magnetico.<br>Perola <i>azul</i> .                          |
| 10. {   | Fe<br>P. <i>esverdeado</i><br>[Fe(OH) <sup>2</sup> ], insolúvel na NaOH                                   | P. <i>negro</i> ,<br>(FeS), muito solúvel no HCl                     | Pó metallico magnetico.<br>Perola <i>amarellada</i> (quasi incolor)      |
|         | Fe <sup>2</sup><br>P. <i>vermelho-escuro</i> ,<br>[Fe <sup>2</sup> (OH) <sup>6</sup> ], insolúvel na NaOH | Idem                                                                 | Idem                                                                     |
| 11. Mn  | P. <i>branco</i> ,<br>[Mn(OH) <sup>2</sup> ], insolúvel na NaOH                                           | P. <i>côr de carne</i> ,<br>(MnS), solúvel no HCl e no ácido acético | Massa verde-azulada fusível (manganato).<br>Perola <i>rosa</i>           |

<sup>1</sup> Em presença do ammoniaco e sulfureto de ammonio em grande excesso, o sulfureto de manganés hydratado, côr de carne, póde tornar-se quasi anhydry, e tomar côr verde.

<sup>2</sup> Tractamento com o carbonato de sodio sobre o carvão; com o mesmo e nitro sobre a lamina de platina; perola do borax na chamma exterior.

| Saes de             | NaOH                                                                   | (NH <sup>4</sup> ) <sub>2</sub> S                                                                           | Ação do maçarico                                                               |
|---------------------|------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| 12. Zn              | P. branco, [Zn(OH) <sub>2</sub> ], solúvel na NaOH                     | P. branco, (ZnS), solúvel no HCl, insolúvel no ácido acético e na NaOH                                      | Com o sal de Co, massa verde infusível                                         |
| 13. Al <sup>3</sup> | P. branco, [Al <sup>3</sup> (OH) <sub>6</sub> ], solúvel na NaOH       | P. branco, [Al <sup>3</sup> (OH) <sub>6</sub> ], solúvel na NaOH                                            | Com o sal de Co, massa azul infusível                                          |
| 14. Cr <sup>2</sup> | P. verde-azulado [Cr <sup>2</sup> (OH) <sub>6</sub> ], solúvel na NaOH | P. esverdeado, [Cr <sup>2</sup> (OH) <sub>6</sub> ], solúvel na NaOH; pela ebullicão precipita-se novamente | Com soda e nitro na lamina de platina, massa amarella (chromato). Perola verde |

NH<sup>4</sup>OH precipita os diferentes metaes d'este grupo, completamente o Fe<sup>2</sup>, Al<sup>3</sup> e Cr<sup>2</sup>, e incompletamente os metaes restantes.

KNO<sub>3</sub> dá precipitado nos saes de cobalto.

K<sup>4</sup>FeCy<sub>6</sub> dá precipitado nos saes ferrosos (branco-azulado) e nos saes ferricos (azul); dá tambem precipitados nos saes de Ni, Co, Mn e Zn, mas as côres d'estes precipitados não são bem caracteristicas.

KCyS dá côr de sangue nos saes ferricos.

BaCO<sub>3</sub> dá precipitados de hydratos ferrico, aluminico e chromico.

### Analyse da solução aquosa d'um sal de qualquer dos elementos do terceiro grupo

Juncta-se a uma pequena porção da solução sal ammoniaco <sup>1</sup> e sulfureto de ammonio.

1. Se se fórma precipitado *negro*, a solução contém..... **Nikel, Cobalto ou Ferro.**

2. Se o precipitado é *côr de carne* <sup>2</sup>, indica o... **Manganés.**

<sup>1</sup> No caso especial que nos occupa, o sal ammoniaco tem por fim facilitar a precipitação dos sulfuretos, com especialidade do sulfureto de nikel.

<sup>2</sup> A presença de vestigios de ferro nas soluções pôde modificar as côres caracteristicas dos precipitados do manganés, zinco, aluminio e chromio, como já fica dieto a respeito do sulfureto de zinco, tornando-as cinzentas,

3. Se é *branco*, indica o . . . . . Zinco ou Aluminio.

4. Se é *esverdeado*, indica o . . . . . Chromio.

1)  $\alpha$  A *soda* produz no liquido primitivo precipitado *verde-claro*; o *ammoniac* produz leve turvação, que se redissolve num excesso do precipitante, formando liquido azul (v. reacção 1) . . . . . **nikel**.

$\beta$  A *soda* produz precipitado *azul*, que pela ebullicão toma a côr de rosa pallida; uma parcella d'este precipitado, aquecida no fio de platina com o borax, fórma perola azul (v. reacção 4) **cobalto**.

$\gamma$  A *soda* produz precipitado *esverdeado*, que pelo contacto do ar se torna vermelho-escuro; o *prussiato amarello* produz precipitado branco-azulado que depois se torna *azul* (v. reacção 3) . . . **ferro (min.)**  
A *soda* fórma precipitado volumoso *vermelho-escuro*; o *prussiato amarello* fórma precipitado azul-intenso, e o *sulfocyanato* produz côr de sangue intensa <sup>1</sup> (v. reacção 5) . . . **ferro (max.)**

2) A *soda* produz precipitado *branco*, que escurece pelo contacto do ar; uma parcella d'este precipitado, aquecida na lamina de platina com carbonato de sodio e nitro, produz massa fusivel *verde-azulada* (v. reacção 3) . . . . . **manganês**.

3)  $\alpha$  A *soda* produz precipitado *branco*, soluvel num excesso do precipitante. *Uma parte* da solução alcalina dá, com o acido sulphydrico (empregado em quantidade relativamente pequena), precipitado *branco* (v. reacção 2) . . . . . **zinco**.

$\beta$  A *outra parte* da solução alcalina, tractada por sal ammoniac, ou neutralisada por acido chlorhydrico

esverdeadas ou mal definidas. No caso em que o precipitado não é perfeitamente negro ou branco, é necessario, por tanto, abstrahir das côres que o sulfureto de ammonio produziu, e proseguir na execução das reacções com a *soda*, pela ordem que vai indicada (n.ºs 2, 3, 4).

<sup>1</sup> Se o sal de ferro é formado pela mistura do sal ferroso e sal ferrico, como é o caso mais ordinario, o *prussiato amarello* produz precipitado azul e o *sulfocyanato* a côr de sangue em ambos os casos que ficam indicados.

e adicionada de ammoniaco, produz precipitado branco (v. reacção 1)..... **aluminio.**

- 4) A *soda* produz precipitado verde, que se redissolve num excesso do precipitante dando liquido verde-esmeralda; pela ebullicão precipita-se novamente o oxydo verde (v. reacção 1)..... **chromio.**

---

## QUARTO GRUPO

(Grupo da prata)

Prata, mercurio, chumbo, bismutho, cobre, cadmio

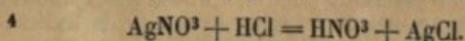
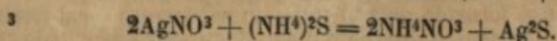
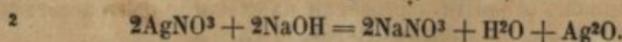
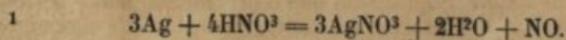
### 15. Prata (Ag)

A prata dissolve-se facilmente no acido azotico, desenvolvendo bioxydo de azote e formando azotato de prata<sup>1</sup>, cuja soluçãõ é incolor.

1. Os *alcalis* dão precipitado escuro de oxydo de prata ( $\text{Ag}^2\text{O}$ )<sup>2</sup>, insolvel na *soda*, solvel no ammoniaco e no acido azotico. Nas soluções que contêm acidos livres o ammoniaco não produz precipitado.

2. O *acido sulphydrico* e o *sulfureto de ammonio* formam precipitado negro de sulfureto de prata ( $\text{Ag}^2\text{S}$ )<sup>3</sup>, insolvel no sulfureto de ammonio, solvel no acido azotico.

3. O *acido chlorhydrico* e os *chloretos soluveis* formam precipitado branco de chloreto de prata ( $\text{AgCl}$ )<sup>4</sup>, que pela acçãõ da luz toma promptamente cõr violeta e depois negra, insolvel no



acido azotico, solúvel no ammoniaco; a addição do ácido azotico á solução ammoniacal faz reaparecer o precipitado. O chloreto de prata dissolve-se tambem no cyaneto de potassio; submettido á acção do calor, funde sem experimentar decomposição.

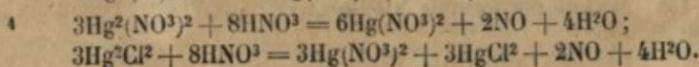
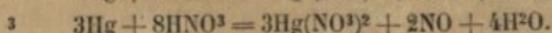
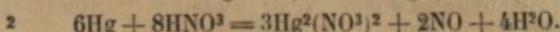
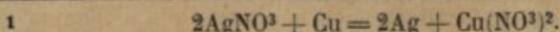
4. O brometo, iodeto e cyaneto de potassio dão tambem na solução do nitrato de prata precipitados de brometo (AgBr), iodeto (AgI) e cyaneto de prata (AgCy); o 1.º é levemente amarelado, o 2.º amarello-claro, e o 3.º branco. Todos estes compostos se dissolvem no cyaneto de potassio, formando cyanetos duplos (KCy.AgCy); todos são insolúveis no acido azotico diluido; todos resistem á acção do calor, excepto o cyaneto; todos são mais ou menos solúveis no ammoniaco (o iodeto é muito difficilmente solúvel). — Os arsenitos, arseniotos, chromatos, carbonatos, phosphatos, etc. produzem precipitados que apresentam côres differentes, muito solúveis no acido azotico e no ammoniaco. — As differentes reacções d'este n.º 4 serão novamente mencionadas e descriptas a proposito de cada acido em particular.

5. O cobre, o zinco e outros metaes precipitam a prata no estado metallico 1.

6. Os compostos da prata, aquecidos sobre o carvão com carbonato de sodio, na chamma interior do maçarico, dão globulos brancos, brilhantes e malleaveis de prata metallica.

## 16. Mercurio (Hg)

O mercurio fórma duas classes de compostos, correspondentes aos oxydos *mercuroso* (Hg<sup>2</sup>O) e *mercurio* (HgO). Quando se põe o acido azotico diluido e frio em contacto com o mercurio em excesso, obtem-se o azotato mercuroso [Hg<sup>2</sup>(NO<sup>3</sup>)<sup>2</sup>]<sup>2</sup>; quando se emprega o mesmo acido concentrado e fervente, ou a agua regia, obtem-se o azotato mercurio [Hg(NO<sup>3</sup>)<sup>2</sup>]<sup>3</sup>, ou o chloreto (HgCl<sup>2</sup>). Pela ebullicão com o acido azotico todos os saes mercuriosos se transformam em saes mercuricos 4.

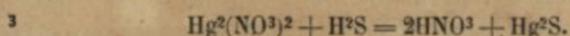
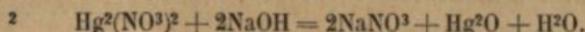
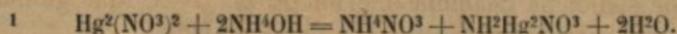


a) *Saes mercuriosos (saes no minimo)*. — Os saes mercuriosos e suas soluções são geralmente incolores; o azotato decompõe-se pela influencia da agua, dando um azotato basico amarello e insolúvel, que tem por formula  $[\text{Hg}^2(\text{NO}^3)^2.\text{Hg}^2\text{O}]$ , e um azotato acido solúvel.

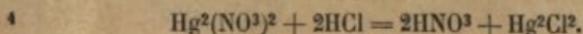
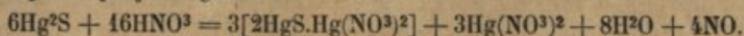
1. Os *alcalis* dão precipitados negros, insolúveis num excesso do precipitante. O precipitado produzido pelo ammoniaco é um composto amidado, que tem por formula  $(\text{NH}^2\text{Hg}^2\text{NO}^3)^1$ , se o sal empregado é o azotato; o precipitado produzido pela soda é o oxydo mercurioso  $(\text{Hg}^2\text{O})^2$ .

2. O *acido sulfhydrico* e o *sulfureto de ammonio* formam precipitado negro de sulfureto mercurioso  $(\text{Hg}^2\text{S}$  ou  $\text{HgS} + \text{Hg})^3$ , insolúvel no sulfureto de ammonio e no acido azotico, solúvel na agua regia.

3. O *acido chlorhydrico* e os *chloretos solúveis* formam precipitado branco de chloreto mercurioso  $(\text{Hg}^2\text{Cl}^2)^4$ , insolúvel nos acidos chlorhydrico e azotico frios, difficilmente solúvel nos mesmos acidos ferventes<sup>5</sup>, e facilmente solúvel na agua regia. O precipitado ennegrece pela addição dos *alcalis*<sup>6</sup>.

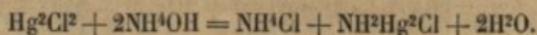


O sulfureto mercurioso é um corpo instavel, que se decompõe facilmente em sulfureto mercurico e mercurio metallico. O acido azotico fervente apodera-se do mercurio convertendo-o em azotato mercurico, metade do qual fica em solução, e a outra metade, unindo-se com o sulfureto mercurico, forma um composto branco insolúvel, que tem por formula  $2\text{HgS}.\text{Hg}(\text{NO}^3)^2$ . A reacção do acido azotico sobre o sulfureto mercurioso pôde ser representada pela equação seguinte:



<sup>5</sup> O acido chlorhydrico desdobra o chloreto mercurioso em chloreto mercurico e mercurio metallico, e a mesma alteração tem lugar pela ebullicão com os chloretos alcalinos, motivada pela tendencia que o chloreto mercurico tem para formar chloretos duplos; o acido azotico transforma-o em chloreto e azotato mercuricos, como acima fica representado.

<sup>6</sup> O ammoniaco produz um composto amidado, analogo ao que acima se mencionou, que tem por formula  $\text{NH}^2\text{Hg}^2\text{Cl}$ . A reacção é representada pela equação seguinte:



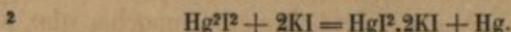
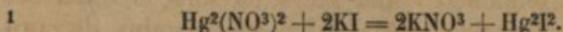
4. O iodeto de potassio fórma precipitado amarello-esverdeado de iodeto mercurioso ( $\text{Hg}^2\text{I}^2$ )<sup>1</sup>, que se decompõe quando se juncta um excesso do precipitante, separando mercurio metallico e formando iodeto duplo de mercurio e potassio ( $\text{HgI}^2 \cdot 2\text{KI}$ )<sup>2</sup>, que se dissolve.

b) Saes mercuricos (*saes no maximo*). — Os saes mercuricos dão geralmente soluções incolores. Alguns d'estes saes decompõem-se por influencia da agua, formando compostos basicos amarellos e insolueis: estão neste caso o azotato e o sulfato, que dão o azotato e o sulfato trimercuricos [ $\text{Hg}(\text{NO}^3)^2 \cdot 2\text{HgO}$  e  $\text{HgSO}^4 \cdot 2\text{HgO}$ ].

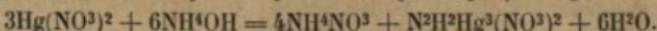
1. O ammoniaco produz precipitado branco (composto amidado)<sup>3</sup>. — A soda produz precipitado amarello de oxydo mercurico ( $\text{HgO}$ )<sup>4</sup>, insoluel num excesso do precipitante.

2. O acido sulphydrico e o sulfureto de ammonio formam precipitado negro de sulfureto mercurico ( $\text{HgS}$ )<sup>5</sup>, levemente soluel

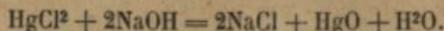
A soda transforma o mesmo chloreto em oxydo mercurioso e chloreto de sodio [ $\text{Hg}^2\text{Cl}^2 + 2\text{NaOH} = 2\text{NaCl} + \text{Hg}^2\text{O} + \text{H}^2\text{O}$ ].



<sup>3</sup> Se o sal mercurico é o chloreto, o precipitado tem por formula  $\text{NH}^2\text{HgCl}$ , e a reacção representa-se do seguinte modo:  $\text{HgCl}^2 + 2\text{NH}^4\text{OH} = \text{NH}^4\text{Cl} + \text{NH}^2\text{HgCl} + 2\text{H}^2\text{O}$ . Se é o azotato, o precipitado tem a formula  $\text{N}^2\text{H}^2\text{Hg}^3(\text{NO}^3)^2$ , e a reacção é representada pela equação seguinte:



<sup>4</sup> Quando se emprega o alcali em pequena quantidade, o precipitado é escuro ou avermelhado e compõe-se d'um sal basico, que um excesso do reagente converte em oxydo amarello:

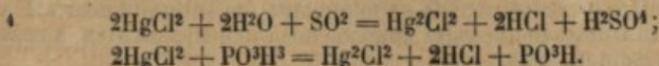
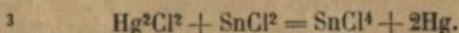
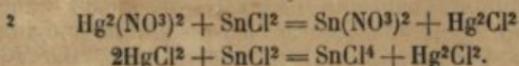
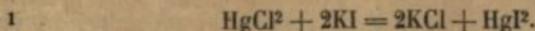


<sup>5</sup> Quando o reagente é empregado em pequena quantidade o precipitado é branco; augmentando a quantidade do reagente, o precipitado torna-se amarello, vermelho-escuro e, finalmente, negro. O precipitado branco é formado pela combinação do sal de mercurio com o sulfureto que a principio se formou, e a sua composição é representada por  $2\text{HgS} \cdot \text{HgCl}^2$ ,  $2\text{HgS} \cdot \text{Hg}(\text{NO}^3)^2$ , etc., conforme o sal mercurico empregado; á medida que o reagente augmenta, o precipitado vai mudando de composição, perdendo o sal mercurico e transformando-se totalmente em sulfureto negro. É com o hydrogenio sulfurado que estes phenomenos são bem sensiveis. A reacção final é representada pela equação seguinte:  $\text{HgCl}^2 + \text{H}^2\text{S} = 2\text{HCl} + \text{HgS}$ .

no sulfureto amarello de ammonio, insolúvel no ácido azótico, facilmente solúvel na água régia.

3. O ácido chlorhídrico não dá precipitado. — O iodeto de potássio dá precipitado vermelho-escarlate de iodeto mercurico ( $\text{HgI}^2$ )<sup>1</sup>, muito solúvel num excesso do precipitante, formando iodeto duplo de mercurio e potássio ( $\text{HgI}^2 \cdot 2\text{KI}$ ); o precipitado é também solúvel no sal mercurico, formando saes duplos, cuja composição não é bem definida.

4. Os saes mercuricos, assim como os saes mercurosos, são reduzidos ao estado metallico por influencia de diferentes agentes reductores. — O chloreto de estanho ( $\text{SnCl}^2$ ) produz precipitado branco de chloreto mercuroso ( $\text{Hg}^2\text{Cl}^2$ )<sup>2</sup>, que se reduz mais ou menos promptamente ao estado metallico<sup>3</sup> por influencia d'um excesso do sal de estanho, tomando côr cinzenta ou quasi negra. Decantando o liquido e fazendo ferver o precipitado com ácido chlorhídrico e uma nova quantidade do reagente, o mercurio reune-se em gottas no fundo do tubo em que se faz a reacção. A mesma redução tem logar por influencia d'outros reagentes, como o ácido sulfuroso<sup>4</sup>, o ácido phosphoroso, etc. — O ouro, o cobre, o zinco e outros metaes precipitam igualmente o mercurio no estado metallico. Uma gotta da solução d'um sal de mercurio levemente acida, posta sobre uma lamina de ouro ou de cobre bem limpa, produz immediatamente mancha, que, pelo atrito exercido com um pedaço de papel, adquire brilho argentino, e desaparece pela acção do calor. Todas as combinações do mercurio se decompõem quando se aquecem num tubo de vidro com carbonato de sodio secco; o mercurio metallico vem depositar-se na parte fria do tubo em gottas extremamente pequenas, que muitas vezes só se podem reconhecer com o auxilio d'uma lente, ou do atrito exercido com uma vareta de vidro sobre as paredes do tubo em que se acha o sublimado metallico.



As reacções com a soda, o acido chlorhydrico e o iodeto de potassio, distinguem os saes mercuriosos dos saes mercuricos. A côr negra que o ammoniaco faz tomar ao chloreto mercurioso, distingue este composto dos chloretos de prata e de chumbo. A insolubilidade dos sulfuretos de mercurio no acido azotico, distingue este metal de todos os outros d'este grupo.

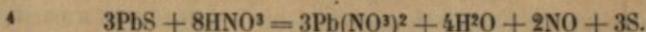
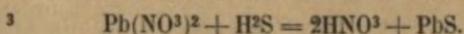
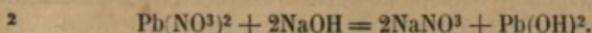
### 17. Chumbo (Pb)

O chumbo dissolve-se no acido azotico diluido formando azotato de chumbo <sup>1</sup>, cuja solução é incolor.

1. O *ammoniaco* produz precipitado branco, ordinariamente composto de sal basico de chumbo, insoluel num excesso de ammoniaco. Na solução do acetato de chumbo o precipitado só se fórma depois d'algum tempo, e compõe-se d'um acetato muito basico, ou de hydrato de chumbo (Rose). — A *soda* produz precipitado branco de hydrato de chumbo  $[Pb(OH)_2]$  <sup>2</sup>, soluel num excesso do precipitante, sobretudo com o auxilio do calor.

2. O *acido sulphydrico* e o *sulfureto de ammonio* formam precipitado negro de sulfureto de chumbo (PbS) <sup>3</sup>, insoluel no sulfureto de ammonio, soluel no acido azotico fervente. Se o acido azotico é diluido, forma-se azotato de chumbo <sup>4</sup>, quo fica em solução, e separa-se enxofre; mas se é concentrado (fumante), o sulfureto oxyda-se, e fórma sulfato de chumbo <sup>5</sup> insoluel.

3. O *acido chlorhydrico* e os *chloretos soluveis* formam preci-



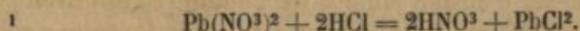
Nas soluções que contêm um grande excesso de acido chlorhydrico o precipitado produzido pelo acido sulphydrico é vermelho-escuro, e só se torna perfeitamente negro quando se emprega o reagente em grande excesso e se dilue muito o liquido. O precipitado obtido nestas condições é um chlorosulfureto, cuja composição é representada por alguns auctores pela formula  $PbCl_2 \cdot PbS$ , e por outros pela formula  $PbCl_2 \cdot 3PbS$ . Seja, porém, qual fôr a composição primitiva do precipitado, um excesso de acido sulphydrico effectua sempre a transformação completa em sulfureto negro de composição definida (PbS).

pitado branco de chloreto de chumbo ( $\text{PbCl}^2$ )<sup>1</sup>, solúvel na água fervente, depositando-se em agulhas crystallinas quando o líquido arrefece. O ammoniaco transforma o chloreto de chumbo em chloreto básico ou oxychloreto ( $\text{PbCl}^2.3\text{PbO}$ ), sem modificar visivelmente o seu aspecto. — O iodeto de potássio dá precipitado amarelo de iodeto de chumbo ( $\text{PbI}^2$ )<sup>2</sup>, solúvel num grande excesso do precipitante.

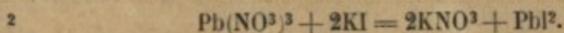
4. O ácido sulfúrico e os sulfatos solúveis dão precipitado branco de sulfato de chumbo ( $\text{PbSO}^4$ )<sup>3</sup>, quasi insolúvel na água e ainda menos solúvel no ácido sulfúrico diluído, solúvel no ácido chlorhydrico sufficientemente concentrado e fervente, e em certos saes ammoniacaes, com especialidade no acetato, e no tartrato básico de ammonio (solução ammoniacal de ácido tártrico). — O chromato de potássio fórma precipitado amarelo de chromato de chumbo ( $\text{PbCrO}^4$ )<sup>4</sup>, difficilmente solúvel no ácido azotico diluído, insolúvel no ácido acético, facilmente solúvel na soda caustica.

5. O zinco metálico precipita o chumbo das suas soluções salinas em laminas brilhantes (árvore de Saturno).

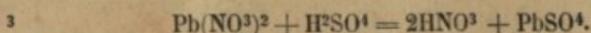
6. Os compostos de chumbo, aquecidos sobre o carvão com carbonato de sodio na chamma interior do maçarico, reduzem-se facilmente, dando globulos brilhantes e malleaveis de chumbo metálico, ao mesmo tempo que o carvão se cobre d'uma camada (*incrustação*) amarella ou avermelhada de oxydo de chumbo.



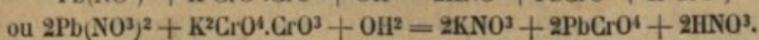
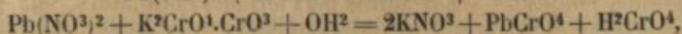
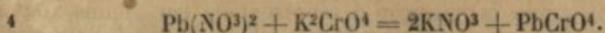
Nas soluções muito diluídas a precipitação não tem lugar.



A solução do iodeto de chumbo no excesso do precipitado produz diferentes iodetos duplos.



O sulfato de chumbo dissolvido no ácido chlorhydrico transforma-se em chloreto, que se deposita no estado crystallino quando o líquido arrefece. A solução do mesmo sulfato no sal ammoniacal dá precipitado negro com o sulfureto de ammonio, e amarelo com o chromato de potássio. — A solubilidade do sulfato de chumbo nos reagentes que ficam mencionados, e a acção instantanea que o sulfureto de ammonio exerce sobre elle ennegrecendo-o, distinguem este composto dos sulfatos terrosos.



A acção do ammoniaco sobre o chloreto de chumbo distingue este composto do chloreto de prata e do chloreto mercurioso. As reacções do acido sulfurico e do maçarico são ainda caracteristicas dos compostos do chumbo.

### 18. Bismutho (Bi)

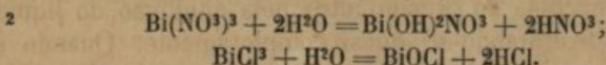
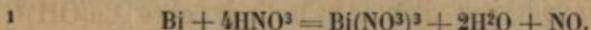
O bismutho dissolve-se facilmente no acido azotico e na agua regia, formando azotato  $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3]^1$  ou chloreto ( $\text{BiCl}_3$ ), cujas soluções são incolores.

1. A *agua* produz precipitado branco de sal basico <sup>2</sup>, solúvel nos acidos chlorhydrico e azotico, insolúvel no acido tartarico; a presença d'um grande excesso de qualquer d'estes dois acidos póde, por tanto, impedir completamente a precipitação.

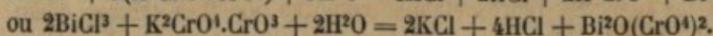
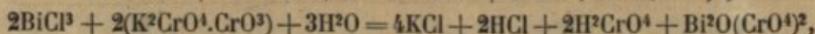
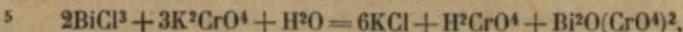
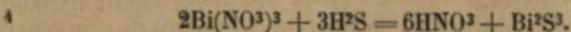
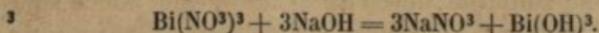
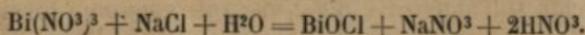
2. Os *alcalis* formam precipitado branco de hydrato de bismutho  $[\text{Bi}(\text{OH})_3]^3$ , insolúvel num excesso do precipitante.

3. O *acido sulfhydrico* e o *sulfureto de ammonio* formam precipitado escuro ou negro de sulfureto de bismutho ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ )<sup>4</sup>, insolúvel no sulfureto de ammonio e no acido azotico diluido, solúvel no mesmo acido concentrado e quente.

4. O *chromato de potassio* fórma precipitado amarello de chromato de bismutho  $[\text{Bi}_2\text{O}(\text{CrO}_4)_2]^5$ , facilmente solúvel no acido azotico, *insolúvel na soda caustica*.



Eliminando o excesso do acido livre pela evaporação do liquido até um pequeno volume, a precipitação pela agua póde considerar-se completa, se a solução é chlorhydrica. Quando a solução é azotica, a precipitação pela agua é favorecida pela adição do chloreto de sodio, e o precipitado é o chloreto  $\text{BiOCl}$ :



5. O *zinco* precipita o bismutho de suas soluções salinas no estado metallico esponjoso e negro.

6. Os compostos do bismutho, aquecidos sobre o carvão com carbonato de sodio na chamma interior do maçarico, reduzem-se facilmente, dando globulos quebradiços de bismutho metallico, e ao mesmo tempo incrustação alaranjada em quanto quente e amarella depois de fria.

A precipitação dos saes de bismutho pela agua e a reacção com o maçarico, distinguem o bismutho dos outros metaes d'este grupo estudados até aqui. O bismutho distingue-se ainda da *prata* pela côr e insolubilidade do precipitado produzido pelo ammoniaco; do *mercurio* pela solubilidade do sulfureto no acido azotico; do *chumbo* pela insolubilidade do chromato na soda caustica.

### 19. Cobre (Cu)

O cobre dissolve-se facilmente no acido azotico, desenvolvendo bioxydo de azote e formando azotato cuprico<sup>1</sup>. Os saes de cobre são geralmente brancos no estado anhydro, e as suas soluções são azues ou verdes.

1. O *ammoniaco* fórma precipitado azul-esverdeado de sal basico, que se dissolve facilmente num excesso do precipitante, produzindo liquido azul-intenso. Este reagente não dá precipitado nas soluções que encerram um excesso de acido livre. — A *soda* fórma precipitado azul-claro de hydrato de cobre  $[\text{Cu}(\text{OH})_2]$ <sup>2</sup>, insolúvel num excesso do precipitante; pela ebullicão do liquido ennegrece, deshydratando-se quasi completamente. Quando se juncta acido tartrico á solução d'um sal de cobre, a soda produz côr azul-intensa e não dá precipitado; fazendo então ferver o liquido com assucar (glucosa), obtem-se precipitado vermelho de oxydo cuproso.

2. O *acido sulfhydrico* e o *sulfureto de ammonio* formam precipitado negro de sulfureto de cobre  $(\text{CuS})$ <sup>3</sup>, um pouco solúvel no sulfureto de ammonio, insolúvel nos sulfuretos de potassio e de sodio, e no acido sulfurico, solúvel no cyaneto de potassio e no acido azotico fervente e concentrado. Se as soluções contêm

---

<sup>1, 2, 3</sup> Estas reacções representam-se como as que lhes correspondem nos saes de chumbo.

grande excesso de acido mineral concentrado, a precipitação pelo acido sulphydrico só tem logar depois da addição de grande quantidade de agua.

3. O *ferrocyaneto de potassio* fórma precipitado vermelho-escuro de ferrocyaneto de cobre ( $\text{Cu}^2\text{FeCy}^6$ )<sup>1</sup>, insolúvel nos acidos diluidos, solúvel no ammoniaco, decomponível pela potassa com separação de oxydo de cobre hydratado. Nas soluções muito diluidas produz-se apenas côr vermelha, mas em todo o caso a reacção é muito sensível.

4. O *zinco* ou o *ferro* metallicos precipitam o cobre de suas soluções salinas levemente aciduladas pelo acido chlorhydrico.

5. Os compostos do cobre, aquecidos sobre o carvão com carbonato de sodio na chamma interior do maçarico, dão o cobre metallico, que se reconhece facilmente pela sua côr vermelha, quando se tritura com agua num almofariz de agatha a massa fundida misturada com o carvão. — Aquecidos isoladamente na extremidade d'um fio de platina dão á chamma de ensaio côr verde-esmeralda, e em alguns casos côr azul. — Aquecidos com o *borax* ou com o *sal de phosphoro* na chamma exterior, formam perolas verdes em quanto quentes, e mais ou menos azuladas depois do arrefecimento; na chamma interior as perolas são vermelhas e opacas depois do arrefecimento. Com pequenas quantidades de cobre e com a addição do oxydo de estanho, obtem-se perolas transparentes de côr vermelho-rubim, quando se aquecem lentamente e alternativamente na chamma de oxydación e de redução (Reacção sensibilissima).

A côr das soluções dos saes de cobre, as reacções do ammoniaco, do prussiato amarello e do maçarico distinguem o cobre de todos os outros metaes d'este grupo.

## 20. Cadmio (Cd)

O cadmio dissolve-se nos acidos chlorhydrico e sulfurico, formando chloreto e sulfato ao mesmo tempo que se desenvolve hydrogenio<sup>2</sup>; o acido azotico dissolve-o mais facilmente, for-

1  $2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_4\text{FeCy}_6 = 4\text{KNO}_3 + \text{Cu}_2\text{FeCy}_6$ .

2  $\text{Cd} + 2\text{HCl} = \text{CdCl}_2 + 2\text{H}$ .

mando azotato e desenvolvendo bioxydo de azote <sup>1</sup>. As soluções dos saes de cadmio são incolores.

1. Os *alcalis* dão precipitado branco de hydrato de cadmio  $[Cd(OH)_2]^2$ , insolúvel na soda solúvel no ammoniaco.

2. O *acido sulphydrico* e o *sulfureto de ammonio* dão precipitado amarello de sulfureto de cadmio  $(CdS)^3$ , insolúvel no sulfureto de ammonio, no cyaneto de potassio e nos acidos chlorhydryco e azotico diluidos, facilmente solúvel nos mesmos acidos concentrados e ferventes, e no acido sulfurico egualmente fervente e diluido. O acido sulphydrico dá precipitado nas soluções neutras, alcalinas ou acidas; mas quando o acido livre existe em grande excesso, a precipitação só tem logar depois da addição de grande quantidade de agua.

3. O *zinco* metallico precipita o cadmio de suas soluções no estado de escamas crystallinas.

4. Os compostos do cadmio, aquecidos com carbonato de sodio na chamma interior do maçarico, formam sobre o carvão uma camada de oxydo de cadmio amarello-alaranjado, visível principalmente depois do arrefecimento, mas não dão globulos metallicos.

A côr do sulfureto de cadmio distingue este metal de todos os outros do mesmo grupo. O cadmio distingue-se ainda da *prata* e do *mercurio* (no min.), porque não é precipitado pelo acido chlorhydryco; do *mercurio* (no max.), pela reacção da soda; do *chumbo*, porque não é precipitado pelo acido sulfurico; do *bismutho*, porque não é precipitado pela agua, etc. A reacção com o maçarico é ainda um caracter distinctivo dos compostos do cadmio.

Os metaes d'este grupo são insolúveis ou muito pouco solúveis nos acidos chlorhydryco e sulfurico diluidos, excepto o cadmio, que se dissolve nestes acidos com desenvolvimento de hydrogenio. Todos, pelo contrario, se dissolvem facilmente no acido azotico, e as soluções são incolores, excepto a do azotato de cobre e d'outros saes d'este metal, que são azues ou verdes. A agua decompõe alguns saes neutros dos metaes d'este grupo,

---

<sup>1</sup>, <sup>2</sup>, <sup>3</sup> Representam-se como as que lhes correspondem nos saes de chumbo.

especialmente os do bismutho, transformando-os em saes basicos insolueis na agua, soluveis no acido chlorhydrico. O cobre e o mercurio formam duas ordens de saes, que correspondem ás formulas  $M^2O$  e  $MO$ , mas os de cobre correspondentes á formula  $M^2O$  são, em geral, instaveis. O mercurio e a prata formam oxydos anhydros, correspondendo o d'este ultimo metal á formula  $M^2O$ , e não formam hydratos; os outros metaes formam hydratos correspondentes á formula  $M(OH)^2$ , excepto o bismutho, que fórma o hydrato  $Bi(OH)^3$ .

Todos os metaes d'este grupo são precipitados pelo zinco metallico. Todos são precipitados pelo ammoniaco: a prata no estado de oxydo anhydro; o bismutho e o cadmio no estado de hydratos; o chumbo e o cobre no estado de saes basicos; o mercurio no estado de compostos amidados. São soluveis num excesso do reagente os precipitados da prata, cobre e cadmio, e insolueis os precipitados do mercurio, chumbo e bismutho. — Todos são precipitados completamente pelo acido sulfhydrico, mesmo em soluções acidas, comtanto que o acido livre exista apenas em pequeno excesso. Os sulfuretos são negros, excepto o sulfureto de cadmio, que é amarello; soluveis no acido azotico fervente e concentrado, excepto o de mercurio; insolueis no cyaneto de potassio, excepto o de cobre. — Os chloretos de prata, mercurio (no min.) e chumbo são insolueis na agua (o chloreto de chumbo é pouco solúvel na agua fria, muito solúvel na agua fervente); o primeiro dissolve-se no ammoniaco, o segundo não se dissolve mas ennegrece, o terceiro não se dissolve nem ennegrece.

As restantes analogias e diferenças que os compostos dos metaes d'este grupo apresentam podem ver-se mais claramente na tabella seguinte:

## Resumo das reacções do quarto grupo

(Tab. IV)

| Saes de | NaOH                                                                        | H <sup>2</sup> S                                                                 | KI                                                                      | Acção do maçarico                              |
|---------|-----------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| 15. Ag  | P. <i>escuro</i> , (Ag <sup>2</sup> O), insolúvel na NaOH                   | P. <i>negro</i> , (Ag <sup>2</sup> S), solúvel no HNO <sup>3</sup>               | P. <i>amarellado</i> , (AgI), pouco solúvel no NH <sup>4</sup> OH       | Globulos brancos mal-leaveis                   |
| 16.     | Hg <sup>I</sup><br>P. <i>negro</i> , (Hg <sup>2</sup> O), insolúvel na NaOH | P. <i>negro</i> , (Hg <sup>2</sup> S), insolúvel no HNO <sup>3</sup>             | P. <i>esverdeado</i> , (Hg <sup>2</sup> I <sup>2</sup> ), solúvel no KI | —                                              |
|         | Hg <sup>II</sup><br>P. <i>amarello</i> , (HgO), insolúvel na NaOH           | P. <i>branco</i> , depois negro (HgS), insolúvel no HNO <sup>3</sup>             | P. <i>vermelho-es-carlate</i> , (HgI <sup>2</sup> ), solúvel no KI      | —                                              |
| 17. Pb  | P. <i>branco</i> , [Pb(OH) <sup>2</sup> ], solúvel na NaOH                  | P. <i>negro</i> , (PbS), solúvel no HNO <sup>3</sup>                             | P. <i>amarello</i> , (PbI <sup>2</sup> ) solúvel no KI                  | Globulos mal-leaveis e in-crustação            |
| 18. Bi  | P. <i>branco</i> , [Bi(OH) <sup>3</sup> ], insolúvel na NaOH                | P. <i>negro</i> , (Bi <sup>2</sup> S <sup>3</sup> ), solúvel no HNO <sup>3</sup> | —                                                                       | Globulos que-bradiços e in-crustação           |
| 19. Cu  | P. <i>azul-claro</i> , [Cu(OH) <sup>2</sup> ], ennegrece pela ebullicão     | P. <i>negro</i> , (CuS) solúvel no HNO <sup>3</sup>                              | —                                                                       | Palhetas ver-melhas de co-bre metallico        |
| 20. Cd. | P. <i>branco</i> , [Cd(OH) <sup>2</sup> ], insolúvel na NaOH                | P. <i>amarello</i> , (CdS) solúvel nos acidos                                    | —                                                                       | Incrustação alaranjada sem globulos metallicos |

NH<sup>4</sup>OH precipita os diferentes metaes d'este grupo no estado de oxydos anhydros (Ag), de hydratos (Bi e Cd), de saes basicos (Pb e Cu), ou de compostos amidados (Hg<sup>I</sup> e Hg<sup>II</sup>).

Zn precipita no estado de liberdade, todos os metaes d'este grupo.

HCl precipita Ag, Hg<sup>I</sup> e Pb.

H<sup>2</sup>O precipita o Bi, solúvel no HCl, insolúvel no acido tartrico.

$H^2SO^4$  precipita o Pb, solúvel no tartrato básico de amoníaco.

$K^2CrO^4$  precipita Ag (vermelho), Pb e Bi (amarelos); o primeiro solúvel no  $NH^4OH$ , o segundo solúvel na NaOH, o terceiro insolúvel neste último reagente.

$SnCl^2$  reduz os sais de mercúrio ao estado metálico.

Os compostos do mercúrio são voláteis.

Os compostos do cobre dão com o borax perola verde, e coram a chama de verde ou azul.

### Analyse da solução aquosa d'um sal de qualquer dos elementos do quarto grupo

Juncta-se *ácido chlorhydrico* a uma pequena porção da solução.

1. Se se fórma precipitado *branco*, indica a . . . . . Prata, Mercurio (min.) ou Chumbo.  
Se não se fórma precipitado, juncta-se *ácido sulfhydrico* ao líquido ácido, ou a nova porção da solução primitiva.
2. Se se fórma precipitado *negro*, indica o Mercurio (max.), Chumbo (peq. quant.), Bismutho ou Cobre.
3. Se o precipitado é *amarello*, a solução contém . . . Cadmio.
  - 1)  $\alpha$  O precipitado branco *dissolve-se* no amoníaco e reapparece pela adição do ácido azótico, se é devido á . . . . . prata.  
Verifica-se a sua existencia por meio do *chromato de potassio*, que dará no líquido primitivo precipitado vermelho, solúvel no amoníaco e no ácido azótico.
  - 3) Se o precipitado é insolúvel no amoníaco e *ennegrece* pela acção d'este reagente, indica o *mercurio* (min.).  
Verificação pelo *iodeto de potassio* (reacção 4) e pelo *chloreto estannoso* ou pelo *cobre metálico* (reacção 4).
  - 7) Se o precipitado não se dissolve no amoníaco nem *ennegrece*, deve dissolver-se na água fervente, indicando o . . . . . chumbo.  
Verificação pelo *ácido sulfurico* e pelo *chromato de potassio* (reacção 4).
- 2)  $\alpha$  O precipitado negro obtido pelo ácido sulfhydrico é in-

- soluvel* no acido azotico fervente (perfeitamente livre de acido chlorhydrico), se é devido ao . . . **mercurio**.
- Verificação pela *soda* no liquido primitivo (reacção 1), pelo *iodeto de potassio*, pelo cobre metallico, etc.
- β Se o precipitado se dissolve no acido azotico o liquido primitivo, tractado pelo *acido sulfurico diluido*, forma precipitado branco soluvel no tartrato basico de ammoniaco (reacção 4), indicando o . . . . **chumbo**.
- γ Se o acido sulfurico diluido não faz conhecer o chumbo, o *ammoniaco*, poderá formar precipitado branco insoluvel num excesso do precipitante; e este precipitado, dissolvido na menor quantidade possível de acido chlorhydrico, dará com a agua liquido leitoso (reacção 1), caracterisando o . . . . . **bismutho**.
- δ Se o ammoniaco não deu precipitado, o liquido deve ser azul, e neste caso, depois de acidulado pelo acido chlorhydrico, o *prussiato amarello* dará precipitado vermelho-escuro (reacção 3), mostrando a presença do . . . . . **cobre**.
- 3) A côr amarello do precipitado produzido pelo acido sulfurico e a sua insolubilidade no sulfureto de ammonio mostram com evidencia a presença do **cadmio**.

---

## QUINTO GRUPO

(Grupo do arsenico)

**Estanho, antimonio, arsenico**

### 21. Estanho (Sn)

O estanho dissolve-se no acido chlorhydrico fervente e concentrado, formando chloreto estannoso ou protochloreto ( $\text{SnCl}^2$ )<sup>1</sup>, e na agua regia, formando o chloreto estannico ou bichloreto ( $\text{SnCl}^4$ ). O acido azotico oxyda facilmente o estanho, sobretudo

---

<sup>1</sup>  $\text{Sn} + 2\text{HCl} = \text{SnCl}^2 + \text{H}^2$ .

com o auxilio do calor, transformando-o em oxydo hydratado ou acido meta-estannico, modificação polymerica do acido estannico ( $H^2SnO^3$ )<sup>1</sup>, insolúvel num excesso de acido azotico.

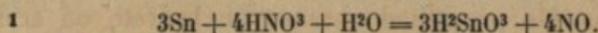
a) Saes estannosas (*saes no minimo*). — O mais importante d'estes compostos é o chloreto; a sua solução é incolor.

1. Os *alcalis* formam precipitado branco de hydrato estannoso  $[Sn(OH)^2]$ <sup>2</sup>, facilmente solúvel na soda, insolúvel no ammoniaco.

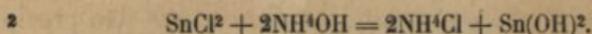
2. O *acido sulfhydrico* e o *sulfureto de ammonio* dão precipitado escuro de sulfureto estannoso ( $SnS$ )<sup>3</sup>, pouco solúvel no sulfureto de ammonio incolor, facilmente solúvel no sulfureto amarello, formando um sulfureto duplo  $[SnS^3(NH^4)^2]$ <sup>4</sup>; o acido chlorhydrico decompõe este sulfureto e precipita o sulfureto estannico amarello ( $SnS^2$ ).

3. O *chloreto mercurico* produz, na solução do chloreto estannoso ou outras soluções adicionadas de acido chlorhydrico, precipitado branco de chloreto mercurioso (calomelanos)<sup>5</sup> que ennegrece reduzindo-se ao estado metallico, se o sal de estanho predomina.

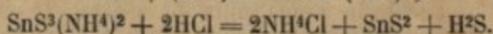
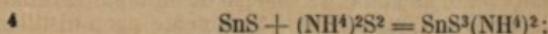
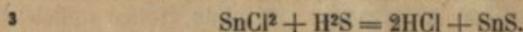
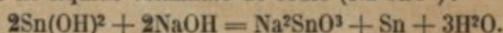
4. O *chloreto de ouro* ( $AuCl^3$ ) dá precipitado escuro ou purpura



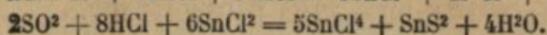
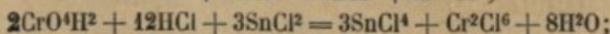
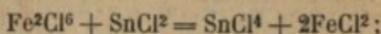
O acido meta-estannico é representado pela formula  $H^2Sn^5O^{11} + 4H^2O = 5H^2SnO^3$ .



A solução alcalina, submettida á ebullição, deixa depositar estanho metallico, ficando no liquido estannato de sodio ( $Na^2SnO^3$ ):



<sup>5</sup> O chloreto de estanho ( $SnCl^2$ ) é um poderoso agente reductor: reduz o chloreto mercurico ao estado de chloreto mercurioso e mesmo ao estado metallico (v. reacções do mercurio); os saes ferricos ao estado de saes ferrosos; o acido chromico, o acido sulfuroso em presença do acido chlorhydrico, etc.



(*purpura de Cassius*)<sup>1</sup>, de composição mal definida. Se a solução do sal de estanho é muito diluída, o reagente produz apenas cor mais ou menos intensa, mas em todo o caso a reacção é muito sensível.

5. O *zinco metallico*, introduzido na solução do chloreto estannoso acidulada pelo acido chlorhydrico, precipita o estanho no estado metallico, cinzento e esponjoso.

6. Os compostos estannosos, aquecidos sobre o carvão com carbonato de sodio, ou com carbonato de sodio e cyaneto de potassio, dão globulos metallicos malleaveis, e ao mesmo tempo uma pequenissima incrustação amarellada em quanto quente e branca depois do arrefecimento. Ordinariamente o metal reduzido só se póde reconhecer quando se tritura o residuo da operação num almofariz de agatha, como fica dicto a pag. 20, nota 2. — Aquecidos no fio de platina com o borax e pequenissima quantidade d'um sal de cobre, dão perola transparente cor de rubim, que denuncia quantidades excessivamente pequenas de estanho (v. saes de cobre, reacção 5).

b) *Saes estannicos (saes no maximo)*. — Os compostos estannicos soluveis são pouco numerosos; o seu representante é o chloreto ( $\text{SnCl}^4$ ).

1. Os *alcalis* dão precipitado branco de hydrato ou acido estannico ( $\text{SnO}^2 \cdot \text{H}^2\text{O} = \text{H}^2\text{SnO}^3$ )<sup>2</sup>, solúvel no acido chlorhydrico e num excesso de soda, pouco solúvel no ammoniano.

2. O *acido sulphydrico* e o *sulfureto de ammonio* dão precipi-

<sup>1</sup> Com o chloreto estannoso puro o precipitado é denegrido ou um pouco violaceo; com a mistura do chloreto estannoso e um sal estannico produz-se a cor purpura perfeitamente distincta. O processo mais seguro para obter este resultado consiste em junctar uma gotta de acido azotico sufficientemente concentrado, a uma ou duas gottas da solução do chloreto estannoso contido em um tubo de ensaio, e junctar immediatamente agua distillada até encher o tubo; a adição d'uma gotta do chloreto de ouro ao liquido assim preparado, produz então a cor purpura, ficando o liquido transparente. — O acido azotico transforma o chloreto estannoso em chloreto estannico ( $4\text{SnCl}^2 + 9\text{HCl} + \text{HNO}^3 = 4\text{SnCl}^4 + \text{NH}^4\text{Cl} + 3\text{H}^2\text{O}$ ); se esta transformação é completa, o chloreto de ouro não produz modificação alguma apparente.

Não obstante a composição problematica da purpura de Cassius, alguns chimicos dão-lhe a formula  $\text{Au}^2\text{Sn}^3\text{O}^7 + 4\text{H}^2\text{O}$ , e representam a reacção pela equação seguinte:  $2\text{SnCl}^2 + \text{SnCl}^4 + 2\text{AuCl}^3 + 11\text{H}^2\text{O} = (\text{Au}^2\text{Sn}^3\text{O}^7 + 4\text{H}^2\text{O}) + 14\text{HCl}$ .

<sup>2</sup>  $\text{SnCl}^4 + 4\text{NaOH} = 4\text{NaCl} + \text{H}^2\text{SnO}^3 + \text{H}^2\text{O}$ .

tado amarello-pallido de sulfureto estannico ( $\text{SnS}^2$ )<sup>1</sup>, facilmente solúvel no sulfureto de ammonio, nos alcalis fixos e no acido chlorhydrico, pouco solúvel no ammoniaco. — O *chloreto mercurico* e o *chloreto de ouro* não precipitam os saes estannicos.

3. O *zinco metallico* precipita o estanho da mesma maneira que nos saes estannosos.

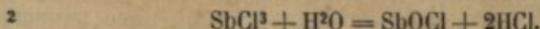
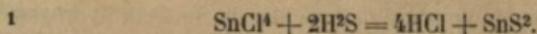
4. Com o carbonato de sodio sobre o carvão e com o borax no fio de platina os compostos estannicos comportam-se exactamente como os compostos estannosos.

A côr do sulfureto estannico e a sua solubilidade no sulfureto de ammonio, bem como as reacções dos chloretos de mercurio e de ouro, distinguem facilmente os compostos estannicos dos compostos estannosos.

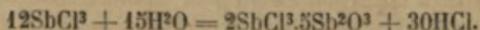
## 22. Antimonio (Sb)

O antimonio não se dissolve no acido chlorhydrico, mas dissolve-se na agua regia, formando o chloreto  $\text{SbCl}^3$  ou o chloreto  $\text{SbCl}^5$ , segundo a concentração do reagente. O acido azotico transforma o antimonio em diferentes compostos oxygenados, quasi completamente insolúveis num excesso do acido azotico, solúveis no acido chlorhydrico.

1. A *agua* decompõe o chloreto de antimonio, dando precipitado branco de oxychloreto ( $\text{SbOCl}$ )<sup>2</sup>, que antigamente se denominava *pó de Algaroth*, solúvel numa quantidade relativamente grande de acido chlorhydrico e no acido tartrico. A presença d'este ultimo acido impede, por conseguinte, a precipitação pela agua e distingue as soluções do antimonio das do bismutho, que



Alguns chimicos dão ao precipitado produzido pela agua na solução do trichloreto de antimonio a formula  $2\text{SbCl}^3.5\text{Sb}^2\text{O}^3$ , e representam a reacção do modo seguinte:

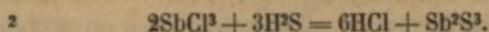
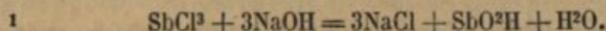


Seja, porém, qual fôr a composição do oxychloreto, a precipitação é sempre incompleta, em consequencia da solubilidade do precipitado no acido chlorhydrico, o qual, como se vê pelas equações precedentes, se forma no momento da reacção da agua.

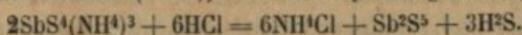
mesmo em presença do ácido tártrico precipitam pela adição da água.

2. Os *alcalis* formam precipitado branco volumoso de oxido de antimonio hidratado ( $\text{SbO}^2\text{H}$ )<sup>1</sup>, solúvel na soda, insolúvel no ammoniaco.

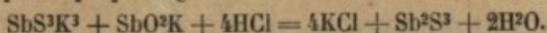
3. O *ácido sulfúrico* e o *sulfureto de ammonio* dão precipitado amarello-alaranjado de sulfureto de antimonio ( $\text{Sb}^2\text{S}^3$ )<sup>2</sup>, muito solúvel no sulfureto amarello de ammonio e nos *alcalis* fixos<sup>3</sup>, pouco solúvel no ammoniaco. O ácido chlorhídrico fervente e concentrado dissolve o sulfureto de antimonio, desenvolvendo ácido sulfúrico e formando chloreto de antimonio. A precipitação do antimonio é apenas parcial quando as soluções são neutras ou alcalinas, mas é completa quando contém um ácido livre, comtanto que este não seja em grande excesso.



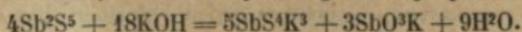
<sup>3</sup> Quando o sulfureto se dissolve no sulfureto amarello de ammonio, fórma o sulfureto duplo (sulfo antimoniato)  $\text{SbS}^4(\text{NH}^4)^3$ . Como o sulfureto amarello de ammonio é um polysulfureto, a formação do sulfureto duplo pôde ser representada pela equação seguinte:  $\text{Sb}^2\text{S}^3 + 2\text{S} + 3(\text{NH}^4)^2\text{S} = 2\text{SbS}^4(\text{NH}^4)^3$ . O ácido chlorhídrico decompõe este sulfureto duplo precipitando o pentasulfureto ( $\text{Sb}^2\text{S}^5$ ), como se vê pela seguinte equação:



Quando o sulfureto ( $\text{Sb}^2\text{S}^3$ ) se dissolve nos *alcalis* fixos, fórma-se um sulfo-antimonito e ao mesmo tempo um antimonito alcalino, como se vê pela equação seguinte (Will, *analyse chimica*):  $\text{Sb}^2\text{S}^3 + 4\text{KOH} = \text{SbS}^3\text{K}^3 + \text{SbO}^2\text{K} + 2\text{H}^2\text{O}$ . Por meio do ácido chlorhídrico pôde-se precipitar de novo, no estado de sulfureto, a totalidade do antimonio existente na solução alcalina, como se vê pela equação seguinte:



Se o sal de antimonio empregado é o chloreto  $\text{SbCl}^3$ , o hydrogenio sulfurado precipita o pentasulfureto  $\text{Sb}^2\text{S}^5$ , composto muito semelhante ao trisulfureto. Este sulfureto dissolve-se no ácido chlorhídrico fervente, formando o trichloreto e separando enxofre ( $\text{Sb}^2\text{S}^3 + 6\text{HCl} = 2\text{SbCl}^3 + 3\text{H}^2\text{S} + 2\text{S}$ ); nos sulfuretos alcalinos, formando sulfo-antimoniatos ( $\text{Sb}^2\text{S}^5 + 3\text{Na}^2\text{S} = 2\text{SbS}^4\text{Na}^3$ ); e nos *alcalis*, formando sulfo-antimoniatos e ao mesmo tempo antimoniatos alcalinos, como se vê pela seguinte equação:



Nestas soluções alcalinas o ácido chlorhídrico precipita novamente a totalidade do pentasulfureto de antimonio, por uma reacção analogá á que acima fica representada.

4. O zinco precipita o antimonio metallico em pó negro, nas soluções que não contêm acido azotico livre. Se a experiencia se faz em uma capsula ou uma folha de platina, o antimonio adhere a este metal formando mancha negra, que não desapparece pela acção do acido chlorhydrico <sup>1</sup>.

5. Os compostos do antimonio, aquecidos sobre o carvão com carbonato de sodio ou com cyaneto de potassio, na chamma interior do maçarico, dão globulos quebradiços de antimonio metallico, ao mesmo tempo que o carvão se cobre d'uma camada branca de oxydo de antimonio, que facilmente se volatilisa pela acção do calor. Os globulos metallicos fortemente aquecidos conservam-se incandescentes por algum tempo, produzindo fumos brancos que se elevam verticalmente; depois do arrefecimento, os globulos apresentam-se ordinariamente cobertos de agulhas crystallinas de oxydo de antimonio ( $Sb^2O^3$ ).

A côr alaranjada do sulfureto de antimonio, a mancha negra que os compostos d'este metal produzem sobre a lamina de platina, e a reacção com o maçarico, distinguem o antimonio do estanho.

### 23. Arsenico (As)

O arsenico é insolavel no acido chlorhydrico e no acido sulfurico diluido. O acido azotico oxyda o arsenico, produzindo o *acido arsenioso* ou o *acido arsenico*, segundo o gráu de concentração do reagente empregado, a temperatura e o tempo do contacto dos dois corpos. A agua regia, o acido chlorhydrico adicionado de chlorato de potassio, ou a fusão com o nitro produzem igualmente o acido arsenico.

a) **Acido arsenioso (arsenitos).** — O acido arsenioso ( $As^2O^3$ ) é pouco solavel na agua fria <sup>2</sup>, consideravelmente solavel no acido

---

<sup>1</sup> A reacção é muito sensivel e caracteristica, por isso que se produz com as soluções do antimonio, ainda que sejam muito diluidas, e não se produz com as de estanho. Para effectuar esta experiencia basta deitar sobre uma folha de platina uma gotta da solução. junctar-lhe uma gotta de acido chlorhydrico e depois um pequeno fragmento de zinco; a reacção começa immediatamente, e o antimonio separado da combinação adhere fortemente á platina.

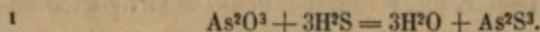
<sup>2</sup> O acido arsenioso é solavel em 50 p. de agua fria, e em 10 a 12 p. de agua fervente (pouco mais ou menos).

chlorhydrico, nos alcalis e nos carbonatos alcalinos. O hydrato  $H^3AsO^3$  não é conhecido, mas são conhecidos os compostos salinos que lhe correspondem. — Os arsenitos alcalinos são soluveis na agua; os outros são insolueis neste liquido, mas dissolvem-se no acido chlorhydrico.

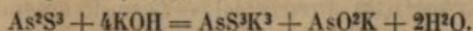
1. O *acido sulphydrico* produz apenas côr amarella na solução aquosa do acido arsenioso; mas, se se lhe juncta acido chlorhydrico, obtem-se immediatamente precipitado amarello de sulfureto de arsenico ( $As^2S^3$ )<sup>1</sup>, insoluel no acido chlorhydrico, facilmente soluvel no acido azotico fervente, nos alcalis e nos sulfuretos alcalinos<sup>2</sup>. As soluções chlorhydricas dos arsenitos insolueis na agua são igualmente precipitadas pelo acido sulphydrico; as soluções aquosas dos arsenitos alcalinos só são precipitadas por este reagente, quando se lhes juncta acido chlorhydrico. — O *sulfureto de ammonio* produz tambem o sulfureto amarello de arsenico, mas este composto fica em solução, e só se precipita quando se lhe juncta o acido chlorhydrico ou um outro acido.

2. O *azotato de prata*, na solução aquosa do acido arsenioso adicionado de algumas gottas de ammoniaco, ou na solução d'um arsenito neutro, fórma precipitado amarello de arsenito de prata ( $Ag^3AsO^3$ )<sup>3</sup>, soluvel no acido azotico, no ammoniaco e nos saes ammoniacaes.

b) Acido arsenico (*arseniatos*).—O acino arsenico ( $H^3AsO^4$ )

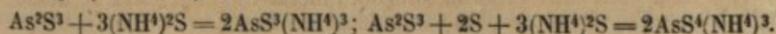


<sup>2</sup> A solução do sulfureto de arsenico feita nos alcalis contém um sulfuro-arsenito e ao mesmo tempo um arsenito alcalino ou meta-arsenito, como se vé pela equação seguinte (Will, loc. cit.):

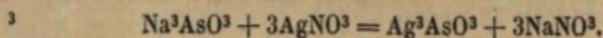


Por uma reacção analoga á que tem logar com os compostos correspondentes do antimonio, o acido chlorhydrico precipita novamente o sulfureto de arsenico.

A solução do mesmo sulfureto de arsenico feita num sulfureto alcalino incolor (protosulfureto), contém um sulfuro-arsenito; feita num sulfureto amarello (polysulfureto), contém um sulfuro-arseniato:



O acido chlorhydrico decompõe estes sulfuro-saes, precipitando, no primeiro caso o sulfureto  $As^2S^3$ , e no segundo o sulfureto  $As^2S^5$ .

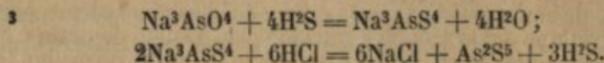
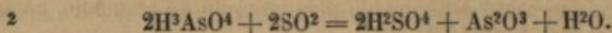
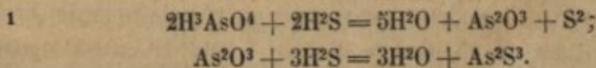


assim como o seu anhydrido ( $\text{As}^2\text{O}^3$ ) são muito soluveis na agua, e a solução apresenta reacção fortemente acida.— Os arseniatos alcalinos são todos soluveis na agua; os outros são pela maior parte insolúveis ou muito difficilmente soluveis neste liquido, mas dissolvem-se no acido chlorhydrico ou azotico.

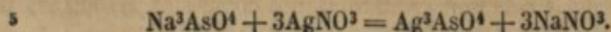
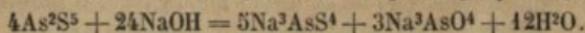
1. O *acido sulphydrico*, na solução aquosa do acido arsenico, ou nas soluções dos arseniatos aciduladas pelo acido chlorhydrico, reduz primeiramente o acido arsenico ao estado de acido arsenioso, fórma um deposito de enxofre, e depois precipita o sulfureto amarello de arsenico ( $\text{As}^2\text{S}^3$ )<sup>1</sup>. Esta reacção tem lugar muito lentamente á temperatura ordinaria, mais promptamente á temperatura de 60° a 70°, e rapidamente depois de se ter aquecido a solução arsenical com acido sulfuroso<sup>2</sup>, ou com sulfito de sodio e acido chlorhydrico.— Nas soluções dos arseniatos alcalinos, em que não ha um acido livre, o acido sulphydrico fórma um sulfo-arseniato solúvel, que se decompõe quando se lhe juncta acido chlorhydrico e precipita o sulfureto de arsenico  $\text{As}^2\text{S}^5$ , ao mesmo tempo que o acido sulphydrico se desenvolve<sup>3</sup>. O mesmo resultado se obtém, quando se põe um arseniato qualquer em contacto com o sulfureto de ammonio. Os dois precipitados obtidos por meio do acido sulphydrico ( $\text{As}^2\text{S}^3 + \text{S}^2$  e  $\text{As}^2\text{S}^5$ ) são insolúveis no acido chlorhydrico, soluveis no acido azotico fervente, nos alcalis e nos sulfuretos alcalinos, como já fica dicto a proposito do acido arsenioso<sup>4</sup>.

2. O *azotato de prata* dá nas soluções neutras dos arseniatos precipitado vermelho-escuro de arseniato de prata ( $\text{Ag}^3\text{AsO}^4$ )<sup>5</sup>, solúvel no acido azotico e no ammoniaco.

3. O *sulfato de magnésio*, misturado com o chloreto de ammonio



<sup>4</sup> A solução do sulfureto nos alcalis contém um sulfo-arseniato, ao mesmo tempo que um arseniato alcalino, como se vê pela equação seguinte:



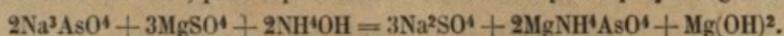
e ammoniaco, dá nas soluções aquosas dos arseniatos um precipitado branco e crystallino de arseniato de ammonio e magnésio ( $MgNH^4AsO^4$ )<sup>1</sup>, insolúvel na agua ammoniacal.—O acido arsenioso não é precipitado pela mistura do sulfato de magnésio, ammoniaco e chloreto de ammonio.

4. O zinco metallico separa o arsenico das suas soluções aciduladas pelo acido chlorhydrico ou sulfurico em flocos escuros, ao mesmo tempo que uma parte d'este elemento se desenvolve no estado de hydrogenio arseniado<sup>2</sup>. Se a experiencia se faz em uma lamina ou capsula de platina, o arsenico posto em liberdade não adhire a este metal, como acontece com o antimonio.

5. Os compostos arsenicaes, aquecidos na chamma interior do maçarico sobre o carvão, isoladamente ou misturados com o carbonato de sodio, produzem cheiro *alliáceo*. Aquecidos em um tubo de vidro com carbonato de sodio e cyaneto de potassio, formam na parte fria do tubo um anel brilhante de arsenico metallico.

O acido arsenico distingue-se do acido arsenioso pela difficuldade com que é precipitado pelo acido sulphydrico, pela reacção do azotato de prata, e pela do sulfato de magnésio em presença do ammoniaco e chloreto de ammonio, a qual permite a separação completa dos dois acidos. A insolubilidade dos sulfuretos arsenicaes no acido chlorhydrico distingue immediatamente o arsenico dos outros corpos do mesmo grupo. A solubilidade dos mesmos sulfuretos no sulfureto de ammonio distingue estes compostos do sulfureto de cadmio, com que têm maior similitude.

<sup>1</sup> Com o arseniato  $Na^2HAsO^4$ , correspondente ao phosphato ordinario de sodio, a reacção representa-se como fica indicado a pag. 15, nota 2; com o arseniato  $Na^3AsO^4$ , póde representar-se como se vê pela equação seguinte:



Este ultimo composto é dissolvido pelo chloreto de ammonio, como fica representado a pag. 14, nota 1.

O arseniato de ammonio e magnésio differe do phosphato correspondente, porque, dissolvido no acido azotico e tractado pelo azotato de prata e depois por uma gotta de ammoniaco, fórma o arseniato de prata vermelho-escuro, em quanto que o phosphato de prata é amarello; dissolvido no acido chlorhydrico e tractado pelo acido sulphydrico em excesso, dá, com o auxilio do calor, precipitado amarello de sulfureto de arsenico, o que não tem logar com o phosphato.

<sup>2</sup> D'esta propriedade importantissima dos compostos arsenicaes tractaremos em outra parte d'este livro.

A volatilidade dos compostos arsenicaes, a sua redução facil, junctamente com o cheiro alliáceo que produzem, são caracteres que distinguem o arsenico de todos os corpos estudados até aqui.

Os elementos que compõem este grupo occupam, no estudo da analyse chimica, o logar entre os metaes e os metalloides, ou entre as bases e os acidos. Todos formam com o oxygenio compostos que possuem propriedades distinctamente acidas; o estanho e o antimonio formam, além d'isto, oxydos basicos; o antimonio e o arsenico formam com o hydrogenio compostos gazosos, inflammaveis e dotados de propriedades reductoras, como se verá na terceira parte d'este livro.—Todos os compostos do estanho, antimonio e arsenico passam ao gráu superior de oxydação quando se fundem com o carbonato de sodio e nitro, transformando-se em acidos que ficam em combinação com os alcalis; pelo contrario, todos se reduzem ao estado metallico pela fusão com o carbonato de sodio e cyaneto de potassio. O estanho e o arsenico formam duas ordens de compostos perfeitamente distinctos; o antimonio fórma egualmente duas ordens de compostos, mas as differenças que estes apresentam são pouco importantes para serem tomadas em consideração num livro elementar de analyse chimica.

Todos os elementos d'este grupo são precipitados completamente pelo acido sulphydrico, se as soluções são aciduladas por um acido mineral, e os sulfuretos são amarellos, excepto o de estanho no minimo; insolueis nos acidos diluidos, soluveis no acido chlorhydrico fervente e concentrado, excepto os do arsenico. Todos estes sulfuretos se dissolvem facilmente nos alcalis e nos sulfuretos alcalinos, principalmente quando estes ultimos contém um excesso de enxofre (polysulfuretos), formando compostos duplos que facilmente se decompõem pela addição de um acido, como já fica dicto em outra parte d'este livro. Se o sulfureto alcalino contém um polysulfureto, a addição do acido precipita o sulfureto metallico misturado com enxofre, e este pôde tornar duvidosa a côr do precipitado.—A solubilidade dos sulfuretos do quinto grupo nos sulfuretos alcalinos é uma propriedade importante, por meio da qual se podem separar facilmente os elementos d'este grupo dos elementos dos grupos antecedentes.

## Resumo das reacções do quinto grupo

(Tab. V)

| Saes de                                                                                              | NaOH                                                           | H <sup>2</sup> S                                                                                              | AgNO <sup>3</sup>                                                                                           | Acção do maçarico                                |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| 21. $\left. \begin{array}{l} \text{Sn}^{\text{II}} \\ \text{Sn}^{\text{IV}} \end{array} \right\}$    | P. branco, [Sn(OH) <sup>2</sup> ], solúvel na NaOH             | P. escuro, (SnS), solúvel no (NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> S <sup>2</sup>                                   | —                                                                                                           | Globulos mal-leaveis e incrustação pouco visível |
|                                                                                                      | P. branco, (H <sup>2</sup> SnO <sup>3</sup> ), solúvel na NaOH | P. amarello, (SnS <sup>2</sup> ), solúvel no (NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> S <sup>2</sup>                   | —                                                                                                           | Idem                                             |
| 22. Sb                                                                                               | P. branco, (SbO <sup>2</sup> H), solúvel na NaOH               | P. alaranjado, (Sb <sup>2</sup> S <sup>3</sup> ), solúvel no (NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> S <sup>2</sup>   | —                                                                                                           | Globulos quebradiços e incrustação branca        |
| 23. $\left. \begin{array}{l} \text{As}^{\text{2O}^3} \\ \text{H}^3\text{AsO}^4 \end{array} \right\}$ | —                                                              | P. amarello, (As <sup>2</sup> S <sup>3</sup> ), solúvel no (NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> S                  | P. amarello, (Ag <sup>3</sup> AsO <sup>3</sup> ), solúvel no NH <sup>4</sup> OH e no HNO <sup>3</sup>       | Cheiro alliáceo                                  |
|                                                                                                      | —                                                              | P. amarello, (As <sup>2</sup> S <sup>3</sup> + S <sup>2</sup> ), solúvel no (NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> S | P. vermelho-escuro, (Ag <sup>3</sup> AsO <sup>4</sup> ) solúvel no NH <sup>4</sup> OH e no HNO <sup>3</sup> | Idem                                             |

NH<sup>4</sup>OH precipita Sn e Sb.

HgCl<sup>2</sup> é reduzido pelo chloreto estannoso, precipitando mercurio metallico.

AuCl<sup>3</sup> precipita o chloreto estannoso, formando a *purpura de Cassius*.

H<sup>2</sup>O precipita o Sb.

MgSO<sup>4</sup>, com ammoniaco e chloreto de ammonio, precipita o H<sup>3</sup>AsO<sup>4</sup>.

Zn precipita Sn, Sb e As.

Analyse da solução aquosa d'um sal de qualquer dos elementos do quinto grupo

Juncta-se *acido sulphydrico* a uma pequena porção da solução previamente acidulada pelo acido chlorhydrico, e aquece-se brandamente por algum tempo, junctando de novo acido sulphy-

drico, de maneira que o cheiro d'este reagente seja bastante pronunciado.

1. Se se fórma precipitado *escuro*<sup>1</sup>, indica o **Estanho** (min.)

2. Se o precipitado é *amarello*, indica o **Estanho** (max.) ou **Arsenico**

3. Se é *alaranjado*, indica o ..... **Antimonio**.

1) O *chloreto mercurico* em nova porção da solução primitiva produz precipitado branco (reacção 3), que mostra a presença do .. estanho (min.)

2)  $\alpha$  Junta-se *ammoniac* a uma outra porção do liquido primitivo; se se fórma precipitado, o sulfureto amarello era devido ao estanho (max.)  
Verifica-se por meio da perola do borax (reacção 6, pag. 53).

3) Se o *ammoniac* não produziu precipitado, o sulfureto amarello só podia ser formado pelo **arsenico**.  
Os acidos do arsenico distinguem-se facilmente pelas reacções que ficam resumidas a pag. 59.

3) No caso do sulfureto de côr alaranjada, o liquido primitivo, com o zinco metallico sobre uma lamina de platina (reacção 4, pag. 56), mostra a presença do ..... **antimonio**.

---

<sup>1</sup> O *ouro* e a *platina* são tambem precipitados pelo acido sulphydrico, e os seus sulfuretos são negros e dissolvem-se no sulfureto amarello de ammonio. O *primeiro* d'estes metaes reconhece-se pela côr amarella das suas soluções, e pelo *chloreto estannoso*, que produz o precipitado *purpura de Cassius*, mencionado a pag. 53, ou pelo sulfato ferroso, que precipita o ouro no estado metallico em pó negro. O *segundo* reconhece-se pela côr vermelha das soluções, e pelo precipitado amarello que o *chloreto de ammonio* produz, comó fica dicto a pag. 7.

---

## II

## Reacções dos acidos

Os generos salinos, ou os acidos mais importantes da chimica mineral, podem ser classificados em tres grupos, se se tomar em consideração a maneira como elles se comportam com o *chloreto* (o *azotato* ou o *acetato*) de *baryo* e com o *azotato* de *prata*.

Existem differentes acidos que o *chloreto* de *baryo* precipita, se as suas soluções são neutras, taes são os acidos do arsenico, o acido chromico, o acido carbonico, o acido sulfurico (mesmo em solução acida), o acido phosphorico, o acido borico, o acido oxalico, o acido silicico, etc. Existem outros acidos que não são precipitados pelo *chloreto* de *baryo*, quer as soluções sejam acidas ou neutras, mas que são precipitados pelo *azotato* de *prata*, taes são os acidos *chlorhydrico*, *bromhydrico*, *iodhydrico*, *cyanhydrico* e *sulphydrico*. O *azotato* de *prata* precipita egualmente quasi todos os acidos que o *chloreto* de *baryo* precipita nas soluções neutras, mas estes precipitados dissolvem-se no acido *azotico* diluido, ao mesmo tempo que os precipitados formados nas soluções dos *chloretos*, *brometos*, etc., são insolueis neste acido.

Existem, finalmente, alguns acidos que não são precipitados pelo *chloreto* de *baryo* nem pelo *azotato* de *prata*, taes são os acidos *azotico* e *chlorico*.

D'aqui resulta a divisão dos principaes acidos mineraes nos tres grupos seguintes:

## Primeiro grupo

Acidos que não são precipitados pelo *chloreto* de *baryo*, nem pelo *azotato* de *prata*:

*Acido azotico, acido chlorico.*

### Segundo grupo

Acidos que não são precipitados pelo chloreto de baryo, mas que são precipitados pelo *azotato de prata*:

*Acidos chlorhydrico, bromhydrico, iodhydrico, cyanhydrico, sulfhydrico.*

### Terceiro grupo

Acidos que, em soluções neutras, são precipitados pelo *chloreto de baryo*:

*Acidos arsenioso e arsenico, acido chromico, acido carbonico, acido sulfurico, acido phosphorico, acido borico, acido oxalico, acido silicico.*

---

## PRIMEIRO GRUPO

### Acido azotico, acido chlorico

#### 24. Acido azotico ( $\text{HAzO}^3$ ou $\text{HNO}^3$ )

##### (Azotatos)

Os azotatos neutros são todos soluveis na agua; alguns decompõem-se por influencia d'este liquido e formam azotatos basicos insoluveis, como, por exemplo, o azotato de bismutho (v. pag. 44). — Todos os azotatos se decompõem por influencia do calor mais ou menos intenso: os azotatos alcalinos transformam-se primeiramente em azotitos, desenvolvendo oxygenio, e depois transformam-se em oxydos, desenvolvendo oxygenio e azote (o azotato de ammonio desdobra-se em protoxydo de azote e agua:  $\text{NH}^4.\text{NO}^3 = \text{N}^2\text{O} + 2\text{H}^2\text{O}$ ); os outros azotatos desenvolvem vapores nitrosos (*rutilantes*) e deixam um residuo metallico (por exemplo o azotato de prata), ou um oxydo, cuja composição varia com a

natureza do metal. — Aquecidos com materias organicas ou postos sobre carvões incandescentes *deflagram*, isto é, decompõem-se rapidamente, activando a combustão do carvão; o residuo d'esta deflagração é um oxydo ou um carbonato, e, se o azotato empregado era alcalino, dissolve-se na agua, apresentando reacção basica sobre o papel vermelho de tornesol. — Aquecidos com acido sulfurico concentrado e cobre metallico, desenvolvem vapores rutilantes.

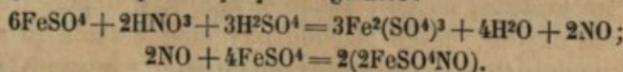
As soluções dos azotatos, misturadas com igual volume de acido sulfurico concentrado, córam de escuro um crystal de sulfato ferroso. Em lugar do sulfato ferroso solido póde empregar-se a solução aquosa; neste caso, se a addição da solução do sal ferroso se faz com precaução, obtém-se no ponto de contacto dos dois liquidos uma zona escura <sup>1</sup>.

## 25. Acido chlorico (HClO<sup>3</sup>)

(Chloratos)

Todos os chloratos são soluveis na agua. — Todos são decompostos pelo calor, dando oxygenio e um residuo de chloreto metallico, que se reconhece pelo azotato de prata; alguns desenvolvem tambem o chloro, e deixam residuo de oxydo metallico. Postos sobre carvões incandescentes deflagram com maior

<sup>1</sup> Esta reacção do sulfato ferroso é uma das mais proprias para denunciar a existencia de pequenas quantidades de acido azotico, livre ou combinado — quando se tem o cuidado de evitar a acção do calor, produzido pela addição do acido sulfurico. — O acido azotico, posto em liberdade pelo acido sulfurico, é decomposto pelo sal ferroso, que passa em parte ao estado de sal ferrico; e o oxydo de azote, resultante da decomposição, combina-se com o sal ferroso que se acha ainda no liquido, produzindo um composto pouco estavel, que o calor destróe facilmente. É essencial, por conseguinte, deixar arrefecer completamente o liquido a que se junctou o acido sulfurico, antes de junctar os corpos que devem produzir o phenomeno. A reacção é representada pelas equações seguintes:



Se a addição do acido sulfurico á solução do azotato produz precipitado — se o liquido contém, por exemplo, azotato de baryo, — é necessario deixar repousar o precipitado, e separar o liquido antes de junctar o sal ferroso.

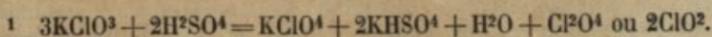
violencia que os azotatos; o residuo não dá reacção alcalina, como acontece algumas vezes com estes ultimos saes. Tractados por acido sulfurico concentrado, córam-se de amarello e desenvolvem um gaz esverdeado (acido hypochlorico), que por uma pequena elevação de temperatura detona violentamente <sup>1</sup>—Aquecidos com acido chlorhydrico, desenvolvem gaz amarello-esverdeado (chloro ou mistura de chloro e de acido hypochlorico) <sup>2</sup>.

O azotato de prata não dá precipitado nas soluções dos chloratos.

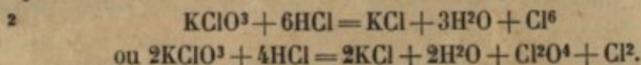
A reacção do acido sulfurico e sulfato ferroso nas soluções dos azotatos, e a reacção do azotato de prata no residuo da calcinação dos chloratos, além da côr amarella que o acido sulfurico produz nestes ultimos, são caracteres que distinguem perfeitamente estes dois generos salinos.

Se se tracta de conhecer os dois acidos, em presença um do outro, é necessario junctar carbonato de sodio em excesso, calcinar moderadamente para decompôr o chlorato em chloreto, e no residuo tractado por agua e dividido em duas partes buscar o chloro por meio do azotato de prata, e o acido azotico por meio do acido sulfurico e sulfato ferroso.

É evidente que, para conhecer o acido chlorico por meio da calcinação e tractamento do residuo pelo azotato de prata, é preciso que não haja chloretos em presença. Se o chlorato se acha misturado com um chloreto, é necessario precipitar este ultimo pelo azotato de prata, precipitar o excesso de prata pela soda pura ou pelo carbonato de sodio igualmente puro, evaporar e calcinar, e no residuo, tractado por agua e acidulado por acido azotico, buscar o chloro pelo azotato de prata.



É essencial empregar sómente pequena quantidade de chlorato e evitar a acção do calor.



## SEGUNDO GRUPO

Acidos chlorhydrico, bromhydrico, iodhydrico,  
cyanhydrico, sulfhydrico

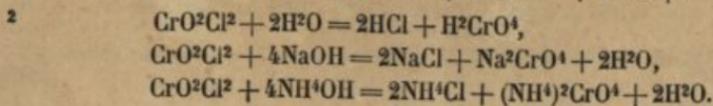
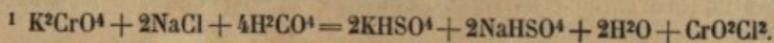
## 26. Acido chlorhydrico (HCl)

(Chloretos)

Os chloretos metallicos são quasi todos soluveis na agua: são pouco soluveis o chloreto de chumbo e o chloreto cuproso, e insolueis o chloreto de prata, o chloreto mercurioso, o chloreto de chromio anhydro e alguns chloretos basicos. Os chloretos insolueis na agua, fundidos com carbonato de sodio, transformam-se em chloreto soluvel; os chloretos basicos insolueis na agua são soluveis nos acidos.

1. O *azotato de prata* produz precipitado branco de chloreto de prata, insoluel no acido azotico diluido, soluvel no ammoniaco (v. reacções da prata, pag. 37). Este chloreto, submettido á acção do calor, funde sem experimentar decomposição, e pelo arrefecimento converte-se em massa cornea, que se reduz facilmente por influencia do hydrogenio nascente (zinco e acido chlorhydrico ou sulfurico), dando a prata metallica pura.

2. Os chloretos metallicos seccos, misturados com *chromato de potassio* e aquecidos com *acido sulfurico concentrado*, desenvolvem um gaz vermelho-escuro (acido chlorochromico= $\text{CrO}^2\text{Cl}^2$ )<sup>1</sup>, que se condensa em gottas nas paredes do vaso em que se faz a reacção, e dissolve-se na agua, na soda ou no ammoniaco, produzindo liquido amarello, em que se póde reconhecer o chloro e o acido chromico<sup>2</sup>. Os brometos e os iodetos não dão este resultado.



3. Os chloretos, aquecidos com bioxydo de manganés e acido sulfurico concentrado, desenvolvem chloro<sup>1</sup>, que se reconhece pela côr esverdeada, o cheiro irritante e a côr que produz no papel impregnado de amido e iodeto de potassio.

## 27. Acido bromhydrico (HBr)

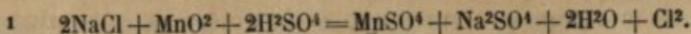
### (Brometos)

Os brometos metallicos têm grande analogia com os chloretos: grande numero d'estes compostos são soluveis na agua, e os que são insoluveis neste liquido, fundidos com carbonato de sodio, convertem-se em brometo solúvel.

1. O *azotato de prata* produz precipitado levemente amarelado de brometo de prata, insolúvel no acido azotico diluido, pouco solúvel no ammoniaco; pela acção da luz torna-se violeta.

2. A *agua de chloro* decompõe os brometos pondo o bromo em liberdade, o qual córa o liquido de amarello mais ou menos avermelhado, segundo a quantidade que se tornou livre. Agitando o liquido com ether, este apodera-se do bromo e fórma á superficie do liquido uma camada vermelha<sup>2</sup>.

3. Os brometos, aquecidos com acido sulfurico e bioxydo de manganés, produzem vapores vermelhos de bromo, que córa de amarello o papel impregnado de amido<sup>3</sup>.



<sup>2</sup> Em logar do ether, emprega-se com vantagem o chloroformio ou o sulfureto de carbonio, que se apoderam igualmente do bromo e se depositam no fundo do liquido com a côr amarella ou avermelhada.

Um excesso d'agua de chloro fórma o chloreto de bromo e faz desapparecer a côr do liquido. Convém, por tanto, junctar á solução o sulfureto de carbonio ou o chloroformio, e depois a agua de chloro, gotta a gotta, agitando ao mesmo tempo o liquido.

<sup>3</sup> Para fazer esta experiencia, humedece-se uma tira de papel com um cozimento de amido, apulverisa-se com amido secco, e colloca-se na abertura do tubo em que se aquece a mistura do brometo com o bioxydo de manganés e acido sulfurico.

## 28. Acido iodhydrico (HI)

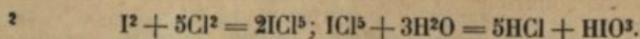
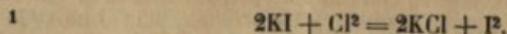
(Iodetos)

Os iodetos metallicos insolueis na agua são em maior numero que os chloretos e brometos. Os iodetos insolueis convertem-se em iodetos alcalinos soluveis, da mesma maneira que os chloretos e brometos. Muitos d'estes compostos apresentam côres caracteristicas, como os de mercurio, chumbo, etc.

1. O *azotato de prata* produz, nas soluções dos iodetos, precipitado amarellado de iodeto de prata, insoluel no acido azotico diluido, quasi insoluel no ammoniaco. Pela acção d'este ultimo reagente, o iodeto de prata torna-se quasi branco; pela acção da luz torna-se negro.

2. A *agua de chloro* decompõe os iodetos e põe em liberdade o iodo<sup>1</sup>, que córa de azul o amido; o *acido azotico vermelho fumante*, a *mistura* d'este acido com o *acido sulfurico*, o *azotito de potassio* com o *acido sulfurico* produzem o mesmo effeito. Para fazer esta reacção, que é extremamente sensivel, juncta-se á solução do iodeto pequena porção de cozimento de amido bastante diluido, e depois, por meio de uma vareta de vidro, algumas gottas de agua de chloro, da mistura do acido azotico e sulfurico, ou da solução do azotito ao liquido previamente acidulado pelo acido sulfurico: a côr azul manifesta-se immediatamente. Um excesso d'agua de chloro fórma o chloreto de iodo<sup>2</sup>, que não córa o amido.

Em lugar do amido emprega-se o chloroformio, a benzina ou o sulfureto de carbonio, e agita-se depois de junctar a agua de chloro, ou o acido azotico. O iodo, posto em liberdade, córa de violeta o chloroformio ou o sulfureto de carbonio, que se deposita no fundo do tubo. Ainda n'este caso é necessario evitar um excesso de chloro, e para isso basta deixar reagir, sobre a su-



Do mesmo modo se pôde representar a acção do chloro sobre os brometos.

perficie do liquido que contém o iodeto, o gaz que se desenvolve d'um frasco destapado, contendo a solução aquosa do chloro.

3. Os iodetos aquecidos com acido sulfurico concentrado, ou com acido sulfurico e bioxydo de manganés, desenvolvem vapores violetes de iodo. O meio mais seguro de reconhecer pequenas quantidades de vapores de iodo, consiste em suspender no interior do tubo em que se faz a reacção uma tira de papel impregnada de amido, que se cõra de azul.

## 29. Acido cyanhydrico (HCy = HCN)

(Cyanetos)

Os cyanetos dos metaes alcalinos e alcalinos terrosos, e o cyaneto de mercurio são soluveis na agua; os outros são pela maior parte insolúveis: as soluções têm o cheiro do acido cyanhydrico e reacção alcalina.

1. O *azotato de prata* produz, nas soluções aquosas dos cyanetos alcalinos ou do acido cyanhydrico, precipitado branco de cyaneto de prata, insolúvel no acido azotico diluido, soluvel no ammoniaco, mais facilmente soluvel no cyaneto de potassio. Este precipitado, tractado por acido chlorhydrico, manifesta o cheiro do acido cyanhydrico; propriedade que o distingue facilmente do chloreto, brometo e iodeto de prata. O calor decompõe o cyaneto de prata, dando residuo de prata metallica, em quanto que o chloreto e brometo de prata fundem sem se decompôr.

2. O *sulfato de ferro* ordinario fórma nas soluções dos cyanetos alcalinos, e na do acido cyanhydrico depois da addição da potassa ou soda caustica, precipitado avermelhado, que se modifica promptamente, apresentando cõr verde-azulada ou mal definida; aquecendo brandamente, e junctando acido chlorhydrico, dissolvem-se os oxydos de ferro e o precipitado fica de cõr azul-intensa (*azul da Prussia*)<sup>1</sup>. Se o liquido contém apenas vestigios

---

<sup>1</sup> Funda-se nesta reacção o methodo de Lassaigne empregado para reconhecer o azote nas substancias organicas. Consiste o methodo em aquecer as materias azotadas num tubo de vidro com um fragmento de potassio ou sodio até á temperatura rubra, traetar pela agua o residuo carbonoso, que contem cyaneto alcalino, junctar ao liquido o sal ferroso-ferrico (mist. de sulfato ferroso e sulfato ou chloreto ferrico, ou sulfato de ferro ordinario

de acido cyanhydrico, apresenta sómente côr esverdeada quando se juncta o acido chlorhydrico, mas depois de algum tempo deixa depositar flocos azues. (X)

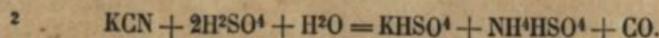
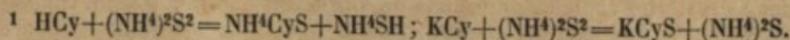
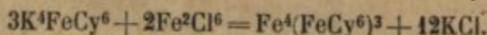
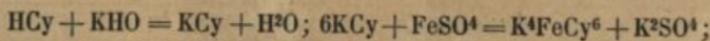
3. Uma reacção ainda mais sensivel consiste em transformar o acido cyanhydrico em sulfocyanato alcalino. Para este fim evapora-se, em banho-maria até á seccura num vidro de relógio, o liquido que contém o acido cyanhydrico (ou um cyaneto) com *sulfureto amarello de ammonio*; o residuo, que contém o sulfocyanato alcalino <sup>1</sup>, dissolvido em pequena quantidade de agua e acidulado por uma gotta de acido chlorhydrico, dá com o *perchloro de ferro* a côr de sangue intensa, já mencionada a proposito dos saes ferricos (pag. 26).

O cyaneto de mercurio não se presta a nenhuma das reacções precedentes. Para conhecer o cyanogenio no cyaneto de mercurio é necessario precipitar primeiramente o mercurio pelo acido sulfhydrico, que põe o acido cyanhydrico em liberdade, ou por meio do acido chlorhydrico e ferro metallico. Nesta solução, que contém ferro, pôde reconhecer-se o cyanogenio pela addição da potassa, chloreto ferrico, e finalmente acido chlorhydrico, como fica indicado.

Todos os cyanetos metallicos se decompõem quando se aquecem com acido chlorhydrico concentrado, desenvolvendo acido cyanhydrico, liquido muito volatil com cheiro semelhante ao que desenvolvem as amendoas amargas, e altamente venenoso. Todos se decompõem quando se aquecem e evaporam com o acido sulfurico concentrado, produzindo oxydo de carbonio, sulfato acido de ammonio, e um sulfato do metal existente no cyaneto <sup>2</sup>. É o meio mais conveniente para a decomposição (e determinação dos metaes) de todos os cyanetos, tanto soluveis como insoluveis.

alterado pela acção do ar), e, finalmente acido chlorhydrico em excesso, que deixa o azul da Prussia.

A formação d'este ultimo composto comprehende-se facilmente pelas equações seguintes:



Todos os cyanetos salidos, solueis ou insolueis na agua, sendo aquecidos com cada caustica e addicionados de sal ferroso-ferrico, dão pelo HCl a côr azul?

### 30. Acido sulfhydrico ( $H^2S$ )

(Sulfuretos)

Os sulfuretos alcalinos e alcalino-terrosos são soluveis na agua, e as soluções têm reacção alcalina; os outros são insolueis na agua, soluveis no acido chlorhydrico, acido azotico, ou agua regia. Os sulfuretos de ferro, manganés e zinco dissolvem-se no acido chlorhydrico diluido, formando chloretos e desenvolvendo acido sulfhydrico; os de nickel e cobalto só se dissolvem no acido concentrado e fervente.— Todos os sulfuretos são decompostos pelo acido azotico fervente e concentrado, pela agua regia, ou pelo acido chlorhydrico e chlorato de potassio, dando sulfatos ou chloretos, e muitas vezes um deposito de enxofre. Pela acção do acido azotico, os sulfuretos de estanho e antimonio transformam-se em oxydos insolueis, o de chumbo em sulfato egualmente insoluel. — Os sulfuretos insolueis, fundidos com carbonato de sodio numa capsula de porcellana, deixam residuo, que humedecido com agua ennegrece a prata metallica, e com o acido chlorhydrico desenvolve cheiro semelhante a o dos ovos chocos, caracteristico do acido sulfhydrico; os sulfuretos soluveis não carecem da fusão com a soda para darem estes resultados.

1. As soluções aquosas dos protosulfuretos são incolores; por influencia do ar tomam côr amarella ou avermelhada, em consequencia da formação de polysulfuretos. Por influencia dos acidos, estas soluções precipitam enxofre e desenvolvem hydrogenio sulfurado, que se reconhece facilmente pelo cheiro caracteristico, e pela acção que exerce sobre um papel humedecido com a solução de acetato de chumbo.

2. O *acetato de chumbo* produz, nas soluções aquosas dos sulfuretos metallicos e na do acido sulfhydrico, precipitado negro de sulfureto de chumbo (v. saes de chumbo, pag. 42).

Analyse d'uma solução aquosa, em que existe um acido pertencente ao segundo grupo

Juncta-se acido chlorhydrico a uma pequena porção da solução.

1) Os sulfuretos fazem effervescencia; o gaz que se desenvolve tem cheiro fetido e ennegrece o papel de acetato de chumbo, caracterisando o... acido sulfhydrico.

2) Se no liquido existe o acido cyanhydrico ou um cyaneto, manifesta-se ordinariamente o cheiro de amendoas amargas quando se juncta o acido chlorhydrico. Neste caso tracta-se o liquido primitivo pela soda caustica e algumas gottas da solução do sulfato ferroso-ferrico, aquece-se brandamente e juncta-se acido chlorhydrico; se fica precipitado azul, ou sómente liquido esverdeado (reacção 2), é prova segura da presença do cyanogenio.

Acidula-se uma nova porção do liquido primitivo com acido azotico e juncta-se *azotato de prata*.

Se se fórma precipitado *branco amarellado*, a solução contém um *iodeto* ou um *brometo*. Se o precipitado é perfeitamente *branco*, indica um *chloreto* ou um *cyaneto*.

Juncta-se a este precipitado ammoniacco em excesso:

3) Sendo o *iodeto*, não se dissolve sensivelmente no ammoniacco, e torna-se quasi branco pela acção d'este reagente. O liquido primitivo dá com a agua de chloro e o amido a côr azul (reacção 2), caracteristica do... iodo.

4) Sendo o *brometo*, difficilmente se dissolve no ammoniacco; e o liquido primitivo tractado pela agua de chloro, e agitado com ether ou com o chloroformio (reacção 2), faz conhecer a presença do... bromo.

5) Se é o *chloreto*, dissolve-se facilmente no ammoniacco; e o liquido primitivo não muda de côr pela agua de chloro, nem dá precipitado azul pelo sal ferroso-ferrico, d'onde se conclue a presença do... chloro.

(Se o precipitado é devido a um *cyaneto*, o liquido primitivo tractado pelo sal ferroso-ferrico, como acima fica dicto, dá o azul da Prussia, indicando o *cyanogenio*).

## TERCEIRO GRUPO

Acidos arsenioso e arsenico, acido chromico, acido carbonico,  
acido sulfurico, acido phosphorico, acido borico,  
acido oxalico, acido silicico

Acidos arsenioso e arsenico (v. n.º 23)

### 31. Acido chromico ( $\text{CrO}^3$ ou $\text{H}^2\text{CrO}^4$ )

(*Chromatos*)

Os chromatos alcalinos, assim como os de stroncio, calcio e magnésio, são soluveis na agua; os outros são quasi todos insolúveis ou difficilmente soluveis neste liquido. Por meio da fusão com o carbonato de sodio e nitro, os chromatos insolúveis na agua transformam-se em chromatos alcalinos soluveis. As suas soluções são amarellas (chromatos neutros) ou vermelhas (chromatos acidos); as soluções amarellas tornam-se vermelhas quando se lhes juncta um acido, que transforma os chromatos neutros em chromatos acidos <sup>1</sup>.

Os chromatos, aquecidos com acido chlorhydrico concentrado, desenvolvem chloro e transformam-se em saes de chromio, por cujo motivo as suas soluções tomam côr verde <sup>2</sup>, e podem então dar todas as reações que ficam mencionadas a pag. 31. Esta transformação tem logar mais facilmente quando ao liquido acido se juncta o alcool, que passa ao estado de aldehyde e de acido acetico <sup>3</sup>; o acido oxalico, que se converte em acido carbonico <sup>4</sup>; o acido sulfuroso, que passa ao estado de acido sulfurico; o acido

1  $2\text{K}^2\text{CrO}^4 + 2\text{HCl} = 2\text{KCl} + \text{H}^2\text{O} + \text{K}^2\text{CrO}^4.\text{CrO}^3$  ou  $\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$ .

2  $2\text{K}^2\text{CrO}^4 + 16\text{HCl} = 8\text{H}^2\text{O} + 4\text{KCl} + \text{Cr}^2\text{Cl}^6 + \text{Cl}^6$ .

3  $\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7 + 8\text{HCl} + 3\text{C}^2\text{H}^6\text{O} = 2\text{KCl} + \text{Cr}^2\text{Cl}^6 + 7\text{H}^2\text{O} + 3\text{C}^2\text{H}^4\text{O}$ ;  
 $\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7 + 8\text{HCl} + 2\text{C}^2\text{H}^6\text{O} = 2\text{KCl} + \text{Cr}^2\text{Cl}^6 + 6\text{H}^2\text{O} + \text{C}^2\text{H}^4\text{O} + \text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$ .

4  $\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7 + 8\text{HCl} + 3\text{H}^2\text{C}^2\text{O}^4 = 2\text{KCl} + \text{Cr}^2\text{Cl}^6 + 7\text{H}^2\text{O} + 6\text{CO}^2$ .

tartrico, o assucar, etc. A mesma transformação tem ainda logar por influencia do hydrogenio sulfurado, que produz deposito de enxofre <sup>1</sup>, e pelo sulfureto de ammonio, que, empregado em excesso e auxiliado pela ebullicão do liquido, produz precipitado verde de hydrato de chromio <sup>2</sup> misturado de enxofre.

1. O *chloreto de baryo* produz, nas soluções aquosas dos chromatos, precipitado amarello de chromato de baryo, solavel nos acidos chlorhydrico e azotico, insolavel no acido acetico (v. reacções do baryo, pag. 10).

2. O *azotato de prata* produz precipitado vermelho-escuro de chromato de prata ( $\text{Ag}^2\text{CrO}^4$ ) <sup>3</sup>, solavel no acido azotico e no ammoniaco.

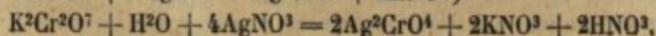
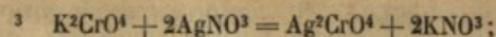
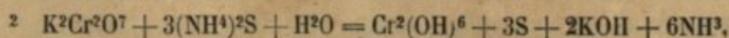
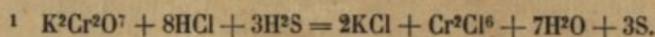
3. O *acetato de chumbo* [ $\text{Pb}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2$ ] fórma precipitado amarello de chromato de chumbo ( $\text{PbCrO}^4$ ), facilmente solavel na soda, difficilmente solavel no acido azotico diluido, insolavel no acido acetico (v. reacções do chumbo, pag. 43).

### 32. Acido carbonico ( $\text{CO}^2$ )

(Carbonatos)

Os carbonatos alcalinos são soluveis na agua, e as suas soluções têm reacção alcalina. Os carbonatos neutros dos outros metaes são todos insolueis na agua, e só entram em solução por influencia do acido carbonico, formando carbonatos acidos; pela exposição ao ar ou pela acção do calor, estas soluções turvam-se deixando depositar o carbonato neutro insolavel, e desenvolvem acido carbonico.

1. O *acido chlorhydrico* e outros acidos mineraes fortes decompõem todos os carbonatos, produzindo *effervescencia*. O gaz que se desenvolve (anhydrido carbonico) é incolor e quasi inodoro, córa de vermelho o papel azul de tornesol e apaga os corpos em



combustão; turva a agua de cal e a agua de baryta, produzindo precipitados brancos de carbonatos de calcio e de baryo.

2. O *choreto de baryo* dá, nas soluções dos carbonatos neutros, precipitado branco de carbonato de baryo; nas soluções dos bicarbonatos o precipitado só se fórma quando se ferve o liquido, sobretudo se as soluções são diluidas. — O *chloreto de calcio* produz o mesmo resultado.

Os carbonatos alcalinos e o carbonato de baryo resistem á acção do calor; os de stroncio e calcio perdem o anhydrido carbonico por influencia de temperaturas elevadas, e os dos outros metaes decompõem-se facilmente.

### 33. Acido sulfurico ( $H^2SO^4$ )

(*Sulfatos*)

Os sulfatos são quasi todos soluveis na agua: é pouco solúvel neste liquido o sulfato de cálcio, é ainda menos solúvel o sulfato de stroncio, e póde considerar-se como completamente insolúvel o sulfato de baryo. O sulfato de chumbo é insolúvel na agua, solúvel no tartrato basico de ammonio; e existem alguns sulfatos basicos que são tambem insolúveis na agua, mas que se dissolvem nos acidos. — Os sulfatos insolúveis na agua, fervidos com uma solução de carbonato de sodio, ou fundidos com o carbonato de sodio secco, transformam-se em sulfato de sodio solúvel. Todos os sulfatos de base metallica são insolúveis no alcool concentrado.

1. O *chloreto de baryo* dá, nas soluções dos sulfatos, precipitado branco de sulfato de baryo, insolúvel nos acidos chlorhydrico e azotico diluidos (v. reacções do baryo, pag. 10).

2. O *acetato de chumbo* produz precipitado branco de sulfato de chumbo, solúvel no tartrato basico de ammonio (v. reacções do chumbo, pag. 43).

3. Os sulfatos, aquecidos com carbonato de sodio sobre o carvão na chamma interior do maçarico, deixam residuo de sulfureto de sodio, que humedecido com agua ennegrece a prata metallica<sup>1</sup>;

<sup>1</sup> Para fazer esta experiencia convém empregar a chamma d'uma vela ou d'uma alampada de alcool, em logar da chamma do gaz de iluminação, que contém ordinariamente compostos sulfurosos e pode formar com o carbonato de sodio o sulfureto, que ennegrece a prata.

humedecido com acido chlorhydrico desenvolve hydrogenio sulfurado, que facilmente se pôde reconhecer pelo cheiro particular e caracteristico, e pela acção que exerce sobre o papel impregnado de acetato de chumbo.

### 34. Acido phosphorico ( $\text{H}^3\text{PO}^4$ )

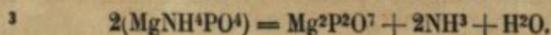
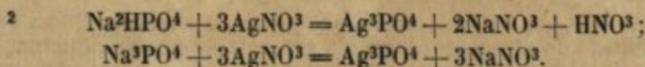
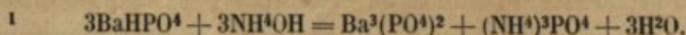
(*Phosphatos*)

Os phosphatos alcalinos são soluveis na agua; os phosphatos dos outros metaes são insolueis ou muito difficilmente soluveis na agua, facilmente soluveis no acido chlorhydrico e no acido azotico. A neutralisação das soluções acidas, por um alcali ou por um carbonato alcalino, precipita novamente os phosphatos inalterados.

1. O *chloreto de baryo* produz, nas soluções aquosas dos phosphatos, precipitado branco de phosphato de baryo, solúvel nos acidos chlorhydrico, azotico e acetico (v. reacções do baryo, pag. 9). Pela addição do ammoniaco á solução acida, precipita-se novamente o phosphato <sup>1</sup>. — O *chloreto de calcio* comporta-se similhantemente.

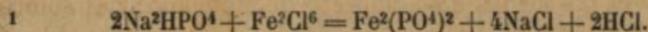
2. O *azotato de prata* fórma precipitado amarello-claro de phosphato de prata ( $\text{Ag}^3\text{PO}^4$ ) <sup>2</sup>, solúvel no acido azotico e no ammoniaco. O liquido que contém o precipitado apresenta reacção acida, se o phosphato empregado corresponde á formula  $\text{M}^2\text{HPO}^4$ , e é neutro se o phosphato corresponde á formula  $\text{M}^3\text{PO}^4$ .

3. O *sulfato de magnesio* (misturado com ammoniaco e chloreto de ammonio) produz, nas soluções aquosas dos phosphatos, precipitado crystallino branco de phosphato duplo de magnesio e ammonio, solúvel nos acidos, insolúvel na agua ammoniacal e nos saes ammoniacaes (v. reacções do magnesio, pag. 15). Pela calcinação este phosphato duplo perde ammoniaco e agua, e transforma-se em pyro-phosphato <sup>3</sup>.

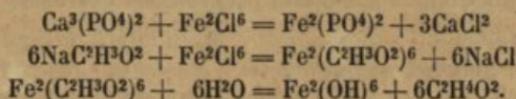


4. O *chloreto ferrico* produz, nas soluções aquosas dos phosphatos, precipitado branco-amarellado gelatinoso de phosphato ferrico  $[\text{Fe}^2(\text{PO}^4)^2]$  <sup>1</sup>, solúvel num excesso do precipitante e no acido chlorhydrico, insolúvel no acido acetico. Na solução chlorhydrica dos phosphatos terrosos e de outros phosphatos insolúveis na agua, uma gotta da solução do chloreto ferrico produz tambem precipitado de phosphato ferrico, se antes do emprego d'este reagente se juncta acetato de sodio em quantidade consideravel, o qual substitue o acido chlorhydrico livre pelo acido acetico, em que o precipitado é insolúvel. Esta reacção é empregada para precipitar completamente o acido phosphorico, todas as vezes que se tracta de reconhecer a presença das terras alcalinas nos phosphatos insolúveis <sup>2</sup>.

5. O *molybdato de ammonio* produz, nas soluções dos phosphatos aciduladas pelo acido azotico, precipitado amarello de phosphomolybdato de ammonio, de composição mal definida, insolúvel na agua e nos acidos diluidos (em presença d'um excesso de molybdato de ammonio), facilmente solúvel no ammoniaco. Para que a precipitação seja completa é necessario que o reagente seja empregado em grande excesso relativamente á quantidade



<sup>2</sup> Junctando á solução chlorhydrica d'um phosphato, depois de neutralizado o excesso do acido livre pelo ammoniaco ou pelo carbonato de sodio, acetato de sodio e chloreto ferrico até que o liquido se apresente vermelho, e aquecendo até á ebulição, obtém-se precipitado vermelho-escuro, que contém todo o acido phosphorico primitivamente existente no liquido, e todo o oxydo de ferro proveniente da decomposição do acetato ferrico por effeito da ebulição; no liquido separado d'este precipitado, perfeitamente incolor e privado do acido phosphorico e do ferro, ficam as terras alcalinas no estado de chloretos.



Quando os metaes dos phosphatos formam sulfuretos insolúveis, pôde separar-se o acido phosphorico, diluindo os phosphatos na agua e tractando-os pelo acido sulfhydrico ou pelo sulfureto de ammonio: os metaes passam ao estado de sulfuretos e o acido phosphorico fica no liquido no estado de liberdade ou no estado de phosphato de ammonio, e pôde ser precipitado pelo sulfato de magnésio, como fica dicto na reacção antecedente.

O acido phosphorico pôde ainda ser separado das terras alcalinas por

do acido phosphorico existente na solução <sup>1</sup>. A temperatura vizinha de 40° favorece a reacção; mais elevada é prejudicial.

Os arseniatos comportam-se d'um modo muito semelhante aos phosphatos com os reagentes que ficam mencionados. Torna-se, por isso, necessario eliminar o acido arsenico por meio do hydrogenio sulfurado, antes de concluir que os phenomenos acima referidos são realmente devidos ao acido phosphorico.

### 35. Acido borico ( $H^3BoO^3$ )

(*Boratos*)

Os boratos alcalinos dissolvem-se facilmente na agua, e as soluções apresentam reacção alcalina; os outros boratos são difficilmente soluveis na agua, mas não existe nenhum completamente insolavel neste liquido, d'onde resulta que o acido borico não póde ser precipitado completamente por nenhum reagente salino.

1. O *chloreto de baryo* produz, nas soluções concentradas dos boratos alcalinos, precipitado branco de borato de baryo, facilmente soluvel nos acidos e no chloreto de ammonio; nas soluções muito diluidas não se fórma precipitado. — O *azotato de prata*

meio da digestão da solução chlorhydrica pouco acida dos phosphatos com carbonato de baryo em excesso: as bases ficam no liquido no estado de chloretos, junctamente com chloreto de baryo, e o acido phosphorico fica todo no residuo insolavel associado ao excesso do carbonato de baryo. A alumina e o oxydo ferrico são tambem precipitados conjunctamente pelo carbonato de baryo.

<sup>1</sup> Esta reacção é a mais apropriada para reconhecer o acido phosphorico, mesmo em pequenissimas quantidades, nos mineraes, nas terras, nas cinzas, nos depositos das aguas, etc., bem como para a determinação d'este acido em presença da alumina, do oxydo ferrico e de outras bases. Para este fim dissolve-se a substancia no acido azotico, juncta-se-lhe a solução do molybdato de ammonio em grande excesso, aquece-se brandamente por algum tempo, filtra-se, lava-se o precipitado com o molybdato de ammonio, dissolve-se no ammoniaco e precipita-se pelo sulfato de magnésio, como acima fica dicto.

Com o acido arsenico, o molybdato de ammonio dá precipitado amarello, mas sómente com o auxilio do calor; com o acido silicico, o liquido toma cor amarella quando se aquece, mas não se fórma precipitado.

dá egualmente precipitado branco, solúvel no ácido azotico e no ammoniaco <sup>1</sup>.

2. O *papel de curcuma*, molhado na solução de um borato acidulada pelo ácido chlorhydrico, ou na solução aquosa do ácido bórico, adquire côr vermelho-escuro, ou côr de rosa, a qual só se manifesta depois de secco o papel a calor brando; a reacção é muito sensível <sup>2</sup>.

3. Os boratos, humedecidos com o ácido sulfurico sufficientemente concentrado e aquecidos na extremidade d'um fio de platina, dão á chamma côr verde, que ordinariamente é fugitiva; para que ella reapareça é necessario humedecer novamente a substancia com o ácido sulfurico, mas em todo o caso a reacção é muito sensível.

Os boratos alcalinos, fundidos com diferentes oxydos metallicos produzem saes duplos de aspecto vitreo, que apresentam côres caracteristicas, propriedade que motiva o seu emprego nos ensaios com o maçarico (v. os saes de cobalto, manganés, chromio, etc.).

### 36. Acido oxalico ( $H^2C^2O^4$ )

(*Oxalatos*)

Os oxalatos alcalinos são soluveis na agua; os outros oxalatos são insolúveis neste liquido, ou difficilmente soluveis, mas dissolvem-se nos ácidos mineraes. — Os oxalatos alcalino-ferrosos, fervidos com uma solução concentrada de carbonato de sodio,

<sup>1</sup> Se as soluções são diluidas, o precipitado contém oxydo de prata (segundo Rose), e, neste caso, é amarelado ou escuro. Na solução concentrada do borato de ammonio, o azotato de prata fórma precipitado branco, mas na solução diluida a precipitação por este reagente não tem lugar.

<sup>2</sup> A côr caracteristica do ácido bórico produzida no papel de curcuma torna-se denegrida ou azul-escuro quando se humedece o papel com a solução de carbonato de sodio, mas regenera-se por influencia do ácido chlorhydrico. Estas mudanças não têm lugar com a côr que algumas outras substancias podem produzir sobre o mesmo papel, taes como a solução concentrada do chloreto ferrico, as dos carbonatos alcalinos, etc. A côr mais ou menos avermelhada que estes ulimos produzem manifesta-se immediatamente, e desaparece pela addição do ácido chlorhydrico diluido; a côr produzida pelo ácido bórico só se manifesta depois de secco o papel, e não se modifica pela acção do ácido chlorhydrico diluido.

transformam-se em carbonatos insolúveis e em oxalato de sodio solúvel; os outros oxalatos podem ser decompostos pelo sulfureto de ammonio ou pelo hydrogenio sulfurado, que precipitam os sulfuretos metallicos e deixam no liquido o oxalato de ammonio ou o acido oxalico livre.

1. O *chloreto de baryo* produz, nas soluções aquosas dos oxalatos, precipitado branco de oxalato de baryo, solúvel nos acidos chlorhydrico e azotico, pouco solúvel no acido acetico (v. reacções do baryo, pag. 10). Pela addição do ammoniaco á solução acida, o oxalato precipita-se inalterado. — O *chloreto de calcio* e outros compostos calcareos solúveis formam precipitado branco de oxalato de calcio, solúvel nos acidos chlorhydrico e azotico, insolúvel no acido acetico; a precipitação tem logar mesmo nas soluções muito diluidas (v. reacções do calcio, pag. 12). A addição do ammoniaco á solução acida precipita novamente o oxalato de calcio, como fica dicto com referencia ao oxalato de baryo; e a mesma precipitação tem logar pela addição do acetato de sodio.

2. Os oxalatos, misturados com bioxydo de manganés em pó fino e pequena quantidade de agua, decompõem-se quando se lhes junctam algumas gottas de acido sulfurico, e desenvolvem acido carbonico produzindo effervescencia<sup>1</sup>. Evidentemente o bioxydo de manganés deve estar completamente livre de carbonatos.

Os oxalatos são todos decompostos pelo calor: no residuo da calcinação fica um carbonato, um oxydo ou um metal. Os oxalatos alcalinos e alcalino-terrosos convertem-se em carbonatos; o oxalato de magnésio e muitos outros deixam no residuo um oxydo; o oxalato de cobre deixa no residuo o cobre metallico, etc.

### 37. Acido silicico (SiO<sup>2</sup>)

(*Silicatos*)

Os silicatos alcalinos são solúveis na agua; os outros silicatos são insolúveis neste liquido e, em grande parte, indecomponíveis pelos acidos, mas todos são decompostos pela fusão com um excesso de carbonato alcalino.

---

<sup>1</sup>  $MnO^2 + H^2C^2O^4 + H^2SO^4 = MnSO^4 + 2H^2O + 2CO^2.$

1. O *acido chlorhydrico* e outros acidos mineraes decompõem os silicatos alcalinos, pondo em liberdade o acido silicico (*silica*), que se precipita parcialmente no estado de hydrato gelatinoso, se as soluções são concentradas; se são diluidas, ou se o acido é empregado repentinamente em grande quantidade, a silica fica toda em solução. Pela evaporação do liquido acido até á seccura, a silica torna-se pulverulenta e insolúvel na agua e nos acidos (excepto no acido fluorhydrico), soluvel nos alcalis e nos carbonatos alcalinos fixos<sup>1</sup>, principalmente por influencia da temperatura da ebulição ou da fusão com estes reagentes. — O *chloreto de ammonio*, ou o *carbonato*, precipitam egualmente a silica hydratada no estado gelatinoso ou floccoso, ao mesmo tempo que o ammoniaco se desenvolve (porque não póde formar saes com o acido silicico); o calor favorece a formação do precipitado.

2. O *chloreto de baryo* e outros saes alcalino-terrosos dão, nas soluções dos silicatos alcalinos, precipitados que, em grande parte, se dissolvem nos acidos mineraes diluidos e se decompõem pelos mesmos acidos concentrados, pondo a silica em liberdade.

3. A silica reconhece-se facilmente por meio do maçarico, em virtude da sua insolubilidade na perola do sal de phosphoro. Quando se empregam os silicatos, as bases são dissolvidas pelo sal de phosphoro, e a silica, posta em liberdade, nada na perola em massa irregular (*esqueleto da silica*), mais visivel em quanto a perola está ainda rubra do que depois do arrefecimento.

Analyse d'uma solução aquosa, em que existe um acido  
pertencente ao terceiro grupo

1) Os acidos *arsenioso* e *arsenico* acham-se na analyse das bases; distinguem-se um do outro pelo azotato de prata e pelo sulfato de magnésio.

2) O *acido chromico* reconhece-se pela côr amarella ou vermelha da solução, pela mudança de côr que tem logar quando se

---

<sup>1</sup> Em consequencia da solubildade da silica nos alcalis e nos carbonatos alcalinos, é necessario evitar o emprego dos vasos de vidro e de porcellana, substituindo-os por vasos de platina, quando se opera com liquidos que contém estes reagentes.

ferve com alcool a solução acidulada com um acido mineral, e pela precipitação por meio do acetato de chumbo ou do azotato de prata.

3) O *acido carbonico* reconhece-se pela effervescencia que se produz quando se tracta a solução por um acido; o gaz turva a agua de cal, e apaga os corpos em combustão.

4) Juncta-se *chloreto de baryo* a uma parte da solução acidulada pelo acido chlorhydrico. Se se fórma precipitado branco, indica o..... acido sulfurico.

5) Se o chloreto de baryo não deu precipitado, juncta-se a outra porção da solução acidulada pelo acido azotico *molybdato de ammonio* em excesso, que deve produzir precipitado amarello (pag. 78), indicando o..... acido phosphorico.

6) Acidula-se nova porção da solução primitiva com acido chlorhydrico, e ensaia-se com o *papel de curcuma*, que deve apresentar côr de rosa depois de secco a calor brando (reacção 2), se existe o..... acido borico.

7) Neutralisa-se a solução pelo ammoniaco e juncta-se *chloreto de calcio*, que fórma precipitado branco insolavel no acido acetico, indicando o..... acido oxalico. Este precipitado, depois de secco e moderadamente calcinado, dissolve-se no acido chlorhydrico produzindo effervescencia.

8) O *acido silicico* reconhece-se na substancia primitiva por meio da perola do sal de phosphoro (reacção 3). Evaporando até á secco a solução do silicato acidulada por um acido mineral, tractando o residuo por acido chlorhydrico e em seguida por agua, a silica fica insolavel e póde reconhecer-se pela reacção com o maçarico.

Analyse d'um sal solúvel na agua.

Juncta-se HCl a uma pequena porção

|                                                                                                                                                                               |                                                                    |                                                                                                 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Precipitado branco                                                                                                                                                            | Se o HCl não deu precipitado, juncta-se H <sup>2</sup> S em grande |                                                                                                 |
| Ag, Hg', Pb.                                                                                                                                                                  | Precipitado                                                        |                                                                                                 |
| —                                                                                                                                                                             |                                                                    |                                                                                                 |
| Distincção pelo NH <sup>4</sup> OH.                                                                                                                                           | } Hg''                                                             | ..... NaOH fórma precipitado amarello; KI precipitado escarlate; reacção com o cobre metallico. |
| Ag — dissolve-se.                                                                                                                                                             |                                                                    | } Pb                                                                                            |
| Hg — ennegrece.                                                                                                                                                               | } negro <sup>2</sup>                                               |                                                                                                 |
| Pb — não se dissolve nem ennegrece <sup>1</sup> .                                                                                                                             |                                                                    | } insolúvel no (NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> S                                                |
| —                                                                                                                                                                             | } Cu                                                               |                                                                                                 |
| Verificações na solução original.                                                                                                                                             |                                                                    | } Cd                                                                                            |
| Ag) — K <sup>2</sup> CrO <sup>4</sup> dá precipitado vermelho, muito solúvel no NH <sup>4</sup> OH e no HNO <sup>3</sup> .                                                    | } As                                                               |                                                                                                 |
| Hg) — SnCl <sup>2</sup> precipita o mercurio metallico; reacção com o cobre metallico.                                                                                        |                                                                    | } amarello                                                                                      |
| Pb) — H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> dá precipitado branco, solúvel no tartrato basico de ammonio, e o K <sup>2</sup> CrO <sup>4</sup> dá nesta solução precipitado amarello. | } Sn <sup>iv</sup>                                                 |                                                                                                 |
|                                                                                                                                                                               |                                                                    | } solúvel no (NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> S                                                  |
|                                                                                                                                                                               | } Sb                                                               |                                                                                                 |

<sup>1</sup> Nas soluções concentradas dos silicatos alcalinos pôde formar-se precipitado gelatinoso, não se fórma precipitado (pag. 82, n.º 1).

<sup>2</sup> O precipitado pôde tambem ser branco (enxofre) ou vermelho-escuro. Veja-se a acção os saes ferricos (pag. 25, reacção 2) e os chromatos (pag. 75, nota 1).

<sup>3</sup> O ammoniaco pôde formar immediatamente um precipitado, mas este não deve

<sup>4</sup> O precipitado branco pôde tambem ser formado pelo acido silicico. Verifica-se a

Investigação da base (*resumo*)

da solução contida em um tubo de ensaio

(Tab. VI)

excesso ao liquido acido, e aquece-se brandamente por algum tempo

Se o H<sup>2</sup>S não deu precipitado, neutralisa-se o liquido pelo ammoniaco<sup>3</sup> e juncta-se (NH<sup>4</sup>)<sup>2</sup>S.

|             |                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                               |                                                                                                                |
|-------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Precipitado |                                                                                                                                          | Se o (NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> S não deu precipitado, juncta-se a outra porção da solução primitiva chloreto de ammonio, ammoniaco e Na <sup>2</sup> HPO <sup>4</sup> . |                                                                                                                |
| Ni          | ..... NaOH forma precipitado verde-claro; NH <sup>4</sup> OH leve turvação, e liquido azul.                                              | Precipitado branco                                                                                                                                                            |                                                                                                                |
| Co          | <i>negro</i> .. NaOH precipitado azul, que pela ebullicão toma côr de rosa pallida; reacção com a perola do borax.                       |                                                                                                                                                                               |                                                                                                                |
| Fe          | ..... NaOH precipitado verde-sujo, ou vermelho-escuro; reacção com o K <sup>4</sup> FeCy <sup>6</sup> e com o KCyS.                      | Ba—CaSO <sup>4</sup> precipita rapidamente; H <sup>2</sup> SiF <sup>6</sup> também precipita; a chamma côra-se de amarello-esverdeado.                                        | Se o Na <sup>2</sup> HPO <sup>4</sup> não deu precipitado, o liquido primitivo só pôde conter os alcalis.      |
| Mn          | <i>côr de carne</i> } NaOH precipitado branco, escurecendo pelo contacto do ar; reacção com o nitro e carbonato de sodio.                | Sr—CaSO <sup>4</sup> precipita lentamente; H <sup>2</sup> SiF <sup>6</sup> não precipita; a chamma côra-se de vermelho-carmim.                                                | Reconhe-se neste liquido o K—pelo chloreto de platina.                                                         |
| Zn          | ..... NaOH precipitado branco, solavel no excesso do reagente; H <sup>2</sup> S dá neste liquido alcalino precipitado branco.            | Ca—CaSO <sup>4</sup> não precipita. (NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> C <sup>2</sup> O <sup>4</sup> dá precipitado, insolavel no acido acetico.                                 | Na—pela côr da chamma.                                                                                         |
| Al          | ..... NaOH precipitado branco, solavel num excesso do reagente. NH <sup>4</sup> Cl dá neste liquido alcalino precipitado branco.         | Mg—Se não existe o Ba, Sr ou Ca, o precipitado obtido pelo Na <sup>2</sup> HPO <sup>4</sup> indica exclusivamente o magnesio.                                                 | NH <sup>3</sup> —pelo cheiro e reacção alcalina, e pelos fumos brancos que se formam pela approximação do HCl. |
| Cr          | <i>verde</i> .. NaOH precipitado verde, que se dissolve formando liquido verde-esmeralda; a ebullicão precipita novamente o oxydo verde. | (Para pôr o ammoniaco em liberdade, aquece-se a combinação ammoniacal com a soda caustica).                                                                                   |                                                                                                                |

noso de silica hydratada. Diluindo a solução com agua e junctando o acido repentina-do H<sup>2</sup>S sobre os saes mercuricos (pag. 40, nota 5), os saes de chumbo (pag. 42, nota 5),

obstar ao emprego do sulfureto de ammonio.

presença d'este corpo como fica dicto a pag. 83, n.º 8; a base fica no liquido filtrado.

Analyse d'um sal soluvel na agua. Investigaçãõ do acido (*resumo*)

Antes de proceder á investigaçãõ do acido d'um sal, convém recordar quaes sãõ os elementos ou os acidos que podem formar, com o metal já determinado, compostos insoluveis na agua, a fim de excluir immediatamente um certo numero de compostos e diminuir, por conseguinte, o numero das operações. Uma soluçãõ aquosa em que se achou a prata, ou o mercurio no minimo, nãõ pôde conter o chloro, o bromo ou o iodo, porque os compostos que estes elementos formam com aquelles metaes sãõ insoluveis na agua. Pela mesma razãõ seria superfluo procurar o acido sulfurico num liquido em que se achou o baryo, ou o acido phosphorico, o acido oxalico e alguns outros acidos do terceiro grupo, numa soluçãõ neutra em que se achou o calcio.

Para facilitar a determinaçãõ do genero d'um sal, resumirei aqui o que ha de mais importante com relaçãõ á solubidade dos differentes compostos na agua e nos acidos (chlorhydrico, azotico ou na agua regia). Os corpos pouco soluveis na agua, como o chloreto de Pb, os sulfatos de Ca, Ag, H'g, etc., vãõ contados como insoluveis; os insoluveis na agua e nos acidos vãõ entre ( ).

*Sãõ soluveis na agua:*

- 1) Os oxydos alcalinos e os de Ba, Sr e Ca (pouco soluvel).  
 Todos os outros sãõ soluveis nos acidos (excepto os de Al, Cr e Sn fortemente calcinados).  
 Os *azotatos neutros* e os *chloratos*, excepto os *azotatos basicos*, como por exemplo o de Bi, que se dissolvem nos acidos.
- 2) Os *chloretos*, *brometos* e *iodetos*, exceptuando os de Hg', Pb, Bi, Sb, e o HgI<sup>2</sup>; (Cr<sup>2</sup>Cl<sup>6</sup> anhydro, AgCl, AgBr, AgI).  
 Os *cyanetos* alcalinos e alcalinos-terrosos, e o de Hg''. Os outros sãõ insoluveis na agua, soluveis nos acidos; (AgCy).  
 Os *sulfuretos* alcalinos e alcalino-terrosos. Todos os outros se dissolvem nos acidos; (S).

3) Os *arsenitos* e *arseniatos* alcalinos. Todos os outros são solúveis nos ácidos.

Os *chromatos* alcalinos, e os de Ca, Mg, Fe<sup>2</sup>, Mn, Zn e C'u.

Os outros dissolvem-se nos ácidos.

Os *sulfatos*, exceptuando os de Ca, Cr, Ag, Hg', Hg'' básico, Pb e Sb; (Ba, Sr).

Os *carbonatos*, *phosphatos*, *boratos*, *oxalatos* e *silicatos* alcalinos. Todos os outros são insolúveis na água, solúveis nos ácidos.

Os ácidos *arsenioso*, *arsenico*, *chromico*, *phosphorico*, *borico* e *oxalico*. (O carvão, a sílica e muitos silicatos naturais são insolúveis nos ácidos).

1. Na investigação das bases reconhecem-se os ácidos *carbônico*, *sulfídrico*, *arsenioso*, *arsenico* e *chromico*.

Quando se juncta o ácido chlorhídrico á solução do sal, pôde produzir-se effervescencia <sup>1</sup> devida a um gaz que turva a água de cal, indicando o ..... ácido carbônico, ou que apresenta o cheiro dos ovos chocos e ennegrece o papel de acetato de chumbo, indicando o .... ácido sulfídrico.

Quando nesta ordem de experiencias o ácido sulfídrico faz reconhecer a presença do arsenico, o azotato de prata distingue facilmente os ..... ácidos arsenioso e arsenico.

Se o liquido primitivo era amarello ou vermelho, e o ácido sulfídrico lhe faz tomar a côr verde, turvando ao mesmo tempo, é evidente a presença do ..... ácido chromico, a qual se verifica ainda por meio do acetato de chumbo ou de azotato de prata.

2. Por meio do *chloreto de baryo*, que se juncta a uma pequena porção da solução acidulada pelo ácido chlorhídrico <sup>2</sup>, reconhece-se o ..... ácido sulfurico.

<sup>1</sup> O ácido chlorhídrico pôde também formar precipitado gelatinoso, denunciando a presença do *ácido silícico*; o qual se reconhece por meio da perola do sal de phosphoro depois de evaporado o liquido, como se disse a pag. 83. Este mesmo ácido pôde ainda apparecer no precipitado produzido pelo sulfureto de ammonio, e reconhece-se pelo mesmo processo (tab. vi).

<sup>2</sup> Quando na investigação das bases se achou a prata ou o mercurio no minimo, é necessario acidular a solução com o ácido azotico e empregar o azotato de baryo.

Por meio do *papel de curcuma*, que se molha em outra porção da solução acidulada pelo acido chlorhydrico e se secca a calor brando, reconhece-se a presença do . . . . acido bórico.

Se os ensaios precedentes não fizeram reconhecer nenhum dos acidos que ficam mencionados, juncta-se *chloreto* ou *sulfato de calcio* a uma nova porção da solução primitiva e, se esta fica limpida e apresenta reacção acida, neutralisa-se pelo ammoniaco.

Se se fórma precipitado branco solúvel no acido acetico, indica a presença do . . . . . acido phosphorico <sup>1</sup>, a qual se verifica por meio do molybdato de ammonio (pag. 78), ou do sulfato de magnésio, ammoniaco e chloreto de ammonio na solução primitiva.

Se o precipitado é insolúvel no acido acetico, mostra a presença do . . . . . acido oxalico; o sal primitivo, misturado com o bioxydo de manganés e acido sulfurico sufficientemente concentrado, desenvolve acido carbonico.

3. Juncta-se *azotato de prata* a uma porção do liquido primitivo previamente acidulado com acido azotico.

Se este reagente produz precipitado, indica um *chloreto*, *brometo*, *iodeto* ou *cyaneto*. Se o precipitado é branco-amarellado, é devido ao iodo ou ao bromo; se é perfeitamente branco, é devido ao chloro ou ao cyanogenio <sup>2</sup>.

Para distinguir estes quatro corpos, juncta-se ammoniaco em excesso <sup>3</sup> ao precipitado produzido pelo azotato de prata.

Se o precipitado é amarellado e não se dissolve sensivelmente no ammoniaco, tracta-se o liquido pela agua de chloro e o cozimento de amido para reconhecer o . . . . . iodo.

<sup>1</sup> Este precipitado indica tambem o acido silicico, e neste caso o molybdato cõra o liquido de amarello, sem formar precipitado. Se este acido não appareceu na investigação das bases, verifica-se a sua existencia evaporando o liquido primitivo até á seccoira, e procedendo como se disse a pag. 83.

<sup>2</sup> A ausencia do precipitado não exclue a presença do cyanogenio, se o metal achado é o mercurio no maximo, porque o cyaneto de mercurio não é precipitado pelo sal de prata; o meio de, neste caso, reconhecer o cyanogenio fica indicado a pag. 71.

<sup>3</sup> Se a base do sal não é um alcali ou uma terra alcalina, é necessario separar o precipitado e laval-o, antes de empregar o ammoniaco.

Se o precipitado amarellado é solúvel no ammoniaco, o liquido primitivo torna-se amarello ou avermelhado pela acção da agua de chloro; pela agitação com o ether ou com o chloroformio, que se apoderam da côr do liquido, reconhece-se o . . . bromo.

Se o precipitado é branco, dissolve-se no ammoniaco, e o liquido primitivo não muda de côr pela agua de chloro; este liquido tractado pela soda caustica e algumas gottas da solução do sulfato ferroso-ferrico, e depois pelo acido chlorhydrico, dá precipitado azul, indicando a existencia do . . . . cyanogenio.

Se o liquido primitivo não muda de côr pela agua de chloro, nem dá precipitado azul com o sulfato ferroso-ferrico, o precipitado branco formado pelo sal de prata indica o . . . . . chloro.

4. Por meio do acido sulfurico concentrado e sulfato ferroso, reconhece-se a presença do . . . . . acido azotico.

Evapora-se até á secura uma pequena porção da solução primitiva, e juncta-se ao residuo acido sulfurico concentrado, que produz côr amarella e cheiro semelhante ao do chloro, indicando o . . . . . acido chlorico.

Analyse d'um sal insolúvel na agua, solúvel nos acidos.  
Investigação da base.

Dissolve-se o sal na menor quantidade possível de acido chlorhydrico (de acido azotico ou de agua regia), dilue-se com agua uma porção do liquido acido <sup>1</sup>, e pröcede-se á investigação da base, como fica dicto na tab. vi.

Relativamente á precipitação pelo hydrogenio sulfurado, nada ha que accrescentar aqui. Mas com relação á precipitação pelo sulfureto de ammonio, é necessario attender a que o precipitado branco formado por este reagente, em presença do ammoniaco e chloreto de ammonio, pôde ser devido ao zinco, ao aluminio, ou á silica hidratada, assim como tambem a um silicato, a um oxalato, ou phosphato alcalino-terroso <sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Se a agua produz precipitado (indicio do bismutho ou do antimonio), juncta-se uma nova porção de acido chlorhydrico, a fim de o redissolver completamente.

<sup>2</sup> O precipitado produzido pelo sulfureto de ammonio pôde ainda ser

Para reconhecer a *silica*, evapora-se até á seccura uma porção da solução chlorhydrica, juncta-se ao residuo acido chlorhydrico e agua, e filtra-se. Na parte insoluel fica a *silica*, que se reconhece por meio da perola do sal de phosphoro; no liquido filtrado reconhece-se a natureza da base pelo processo que fica indicado na tab. VI.

Juncta-se acido tartrico a uma porção do liquido primitivo, e depois ammoniaco em excesso (v. pag. 33).

1) Se se fórma precipitado que permanece, a solução contém um *oxalato* ou um *phosphato*. (x)

Para reconhecer o *acido oxalico*, secca-se o precipitado, e calcina-se. Se depois d'esta operação o acido chlorhydrico o dissolve, produzindo effervescencia, mostra a presença do *oxalato*. A base reconhece-se nesta solução chlorhydrica pelo processo já indicado na pag. 85. Póde-se tambem reconhecer o acido oxalico por meio do acido sulfurico e bioxydo de manganés, como se disse a pag. 81.

Para reconhecer o *acido phosphorico*, juncta-se ao liquido primitivo, ou á solução azotica do precipitado, molybdato de ammonio em excesso, que deve formar precipitado amarello. Numa porção do liquido primitivo, precipita-se o acido phosphorico por meio do chlorreto ferrico e acetato de sodio, como fica dicto a pag. 78, filtra-se o liquido ainda fervente, e procura-se a base pelo processo acima indicado.

devido a um *fluoreto* alcalino-terroso. A presença do *fluor* é posta em evidencia pela acção corrosiva que o acido fluorhydrico exerce sobre o vidro.

Para fazer a experiencia, introduz-se num cadinho de platina uma pequena porção da substancia primitiva reduzida a pó fino, e juncta-se-lhe acido sulfurico concentrado, em quantidade sufficiente para formar massa de consistencia branda; cobre-se o cadinho com um vidro de relógio, depois de se ter estendido na sua face convexa uma camada de cera bem uniforme, e desenhado profundamente sobre esta camada alguns caracteres com a ponta d'um alfinete; enche-se a cavidade do vidro de relógio com agua fria, e aquece-se brandamente o fundo do cadinho durante alguns minutos. Se a substancia contém um *fluoreto*, vêem-se os caracteres gravados mais ou menos profundamente no vidro, quando se tira a camada de cera.

Para determinar a terra alcalina, que se acha agora combinada com o acido sulfurico, ferve-se por algum tempo com um excesso de carbonato de sodio o residuo que se acha no cadinho, filtra-se o liquido, lava-se o residuo com agua e tracta-se pelo acido chlorhydrico diluido. Nesta solução chlorhydrica determina-se a natureza da base pelo processo que fica indicado na pag. 85.

(\*) Um excesso de acido tartrico impede a precipitação de  $BaCO_3$  pelo ammoniaco

2) Se não se fórma precipitado pela addição do ammoniaco, ou se o precipitado se fórma e desaparece, indica a ausencia dos saes terrosos, e neste caso procura-se o *zinco* e a *alumina*.

Tracta-se uma porção do liquido primitivo por um excesso de soda caustica, divide-se este liquido alcalino em duas partes, e juncta-se a uma d'ellas chloreto de ammonio em excesso e á outra acido sulphydrico. Se o sal ammoniaco produz precipitado, indica a *alumina*<sup>1</sup>; se é o acido sulphydrico que produz precipitado, indica o *zinco*.

A investigação dos metaes ou das bases do segundo grupo faz-se como no caso dos saes soluveis na agua (tab. vi); a das bases do primeiro grupo não tem logar aqui, porque os saes alcalinos são todos soluveis na agua.

Analyse d'um sal insolúvel na agua, soluvel nos acidos.  
Investigação do acido.

1. Na investigação das bases reconhecem-se os acidos *carbonico*, *arsenioso*, *arsenico* e *chromico*, e tambem, em muitos casos, o *enxofre*, o *cyanogenio* e a *silica*.

O *acido carbonico* reconhece-se pela effervescencia que se produz quando se dissolve a substancia no acido chlorhydrico; os *acidos do arsenico* são precipitados pelo acido sulphydrico<sup>2</sup>; o *acido chromico* revela-se pela côr amarella ou vermelha da substancia primitiva e pela côr vermelha da solução, que se torna verde pela ebullição com o acido chlorhydrico ou pela acção do acido sulphydrico. O *enxofre* dos sulfuretos decomponiveis pelo

<sup>1</sup> Como a alumina phosphatada se comporta em muitas reacções exactamente como a alumina pura, torna-se necessario averiguar se o precipitado em que se reconheceu a alumina encerra tambem o acido phosphorico. Para este effeito dissolve-se no acido azotico o precipitado produzido pelo chloreto de ammonio na solução alcalina, e tracta-se pelo molybdato de ammonio, que deve produzir precipitado amarello.

Pôde-se tambem tractar a solução primitiva pelo mesmo reagente, que dará igual resultado, se nella existe o acido phosphorico; ou junctar-lhe acido tartrico, em quantidade sufficiente para que não se forme precipitado pela addição do ammoniaco, e junctar em seguida chloreto de ammonio e sulfato de magnésio, que deve dar precipitado branco de phosphato duplo de ammonio e magnésio.

<sup>2</sup> O acido arsenioso é precipitado promptamente pelo acido sulphydrico, mesmo a frio; o acido arsenico só é precipitado por este reagente com a intervenção do calor, e sempre muito lentamente.

acido chlorhydrico reconhece-se pelo hydrogenio sulfurado que se desenvolve, cujo cheiro é caracteristico. A presença do *cyano-genio*<sup>1</sup> é, na maior parte dos casos, sufficientemente demonstrada pelo cheiro de amendoas amargas, que se desenvolve quando se dissolve a substancia no acido chlorhydrico.

A *silica* reconhece-se por meio da perola do sal de phosphoro, depois de evaporada a solução acida até á seccura, como acima fica dicto.

2. Dilue-se com agua uma porção da solução chlorhydrica e juncta-se chloreto de baryo, para reconhecer o *acido sulfurico*.

Por meio do papel de curcuma reconhece-se o *acido borico*.

Quando a base do sal pertence ao segundo grupo, ou é a alumina, o acido phosphorico fica já determinado junctamente com a base; e o mesmo acontece com o acido oxalico, se a base achada é a baryta, a stronciana ou a cal. Se a base é differente das que ficam mencionadas, precipita-se pelo acido sulfhydrico ou pelo sulfureto de ammonio, filtra-se o liquido e aquece-se até á ebullição para expulsar o acido sulfhydrico (junctando-lhe acido chlorhydrico para decompor o sulfureto de ammonio, se este réagente foi empregado para effectuar a précipitação), e procura-se o *acido phosphorico* e o *acido oxalico* pelo processo que fica indicado a proposito dos saes soluveis na agua (pag. 88).

Póde-se tambem reconhecer o acido phosphorico por meio do molybdato de ammonio na solução acida, e o acido oxalico por meio do acido sulfurico e bioxydo de manganés na substancia primitiva empregada no estado solido.

3. Funde-se uma pequena porção da substancia primitiva com carbonato de sodio num cadinho de porcellana, colloca-se a massa fundida sobre a prata metallica, e humedece-se com uma gotta d'agua. Se a prata ennegrece, mostra a presença d'um *sulfureto*.

Ferve-se uma outra porção da substancia com acido azotico. Se se desenvolvem vapores violetes, indicam o *iodo*.

Se os vapores são avermelhados e córam de amarello o papel preparado com o amido (pag. 68, n.º 3), indicam o *bromo*.

Se não se desenvolvem vapores córados, filtra-se o liquido

<sup>1</sup> Submettendo a substancia á distillação com o acido chlorhydrico e recebendo o producto na soda caustica, ou fundindo-a com carbonato de sodio e tractando o residuo pela agua, reconhece-se no liquido o acido cyanhydrico por meio do sal ferroso-ferrico (pag. 70).

acido, dilue-se com agua e juncta-se azotato de prata. Se se fórma precipitado branco solúvel no ammoniaco, mostra a presença do *chloro*.

Póde-se tambem reconhecer a presença do chloro, bromo ou iodo, fervendo a substancia primitiva com a solução do carbonato de sodio (ou fundindo-a com o mesmo carbonato secco e tractando o residuo pela agua), e junctando azotato de prata á solução previamente acidulada pelo acido azotico.

4. Como os chloratos são todos soluveis na agua, a investigação do *acido chlorico* é aqui inutil.

Quanto aos azotatos, como alguns d'estes compostos (azotatos basicos) só se dissolvem nos acidos, torna-se necessario procurar aqui o *acido azotico*. Verifica-se facilmente a existencia d'este acido pelos vapores rubros que se desenvolvem quando se aquece a substancia primitiva em um tubo de vidro.

#### Analyse das substancias insolúveis. Investigação da base e do acido.

Incluem-se nesta classe não só as substancias que resistem completamente á acção dissolvente da agua e dos acidos chlorhydrico, azotico e agua regia, mas tambem aquellas que difficilmente se dissolvem nestes liquidos, e cuja existencia póde muitas vezes ficar em duvida, quando se analysa uma solução aquosa ou acida. Estão neste ultimo caso o sulfato de calcio e o chloreto de chumbo, que se dissolvem parcialmente na agua, e o sulfato de chumbo, que se dissolve no acido chlorhydrico fervente, mas que se deposita no estado de chloreto de chumbo crystallino, quando o liquido arrefece.

As substancias d'esta classe que mais importa conhecer são as seguintes:

a. *Chloreto, brometo, iodeto e cyaneto de prata; chloreto e sulfato de chumbo.*

b. *Sulfatos de baryo, stroncio e calcio; silica (e diferentes salicatos); certos oxydos fortemente calcinados ou naturaes, como a alumina (e alguns aluminatos), o oxydo de chromio e o de estanho; o fluoreto de calcio; o enxofre e o carvão.*

O carvão manifesta-se pela côr negra: arde quando se aquece

fortemente sobre uma lamina de platina com o auxilio do maçarico, e dellagra, transformando-se em carbonato, quando se aquece com o nitro numa capsula de porcellana.

O *enxofre* arde com chamma azul desenvolvendo o cheiro sulfuroso, quando se aquece numa capsula de porcellana ou sobre o carvão, e sublima-se em gottas vermelho-escuras, quando se aquece em um tubo de vidro, adquirindo côr amarella depois do arrefecimento.

O *fluoreto de calcio* reconhece-se pelo processo que fica descripto na pag. 90, nota.

O *oxydo de estanho*, aquecido com o borax e pequenissima quantidade d'um sal de cobre no fio de platina, fórma perola côr de rubim; aquecido sobre o carvão com o carbonato de sodio e cyaneto de potassio dá globulos metallicos (pag. 53, n.º 6).

O *oxydo de chromio* é verde-escuro: fórma com o borax perola verde-esmeralda, e transforma-se em chromato alcalino solúvel, quando se funde com o nitro e carbonato de sodio sobre a lamina de platina (pag. 31).

Humedece-se uma pequena porção da substancia com sulfureto de ammonio.

1. Se ennegrece, mostra a presença dos compostos de prata e chumbo mencionados em *a*.

2. Se não muda de côr, mostra a ausencia dos compostos de prata e chumbo, e neste caso procuram-se os compostos terrosos mencionados em *b*.

1) Para reconhecer o *sulfato de chumbo*, ferve-se uma pequena porção da substancia com a solução do carbonato de sodio, filtra-se e lava-se a parte insolúvel. No liquido filtrado, acidulado pelo acido chlorhydrico ou azotico, reconhece-se o *acido sulfurico* por meio do chloreto de baryo; na parte insolúvel reconhece-se o *chumbo*, dissolvendo-a no acido azotico e tractando a solução pelos reagentes indicados a pag. 84.

Aquecendo uma porção da substancia em um tubo de vidro, o *cyaneto de prata* decompõe-se em prata metallica, que se dissolve no acido azotico, e cyanogenio, que se desenvolve. Os outros compostos da prata e o chloreto de chumbo fundem sem se decompôr.

Funde-se 1 parte da substancia em um cadinho de porcellana com 4 partes de carbonato duplo de potassio e sodio (mistura

dos dois carbonatos em partes eguaes), ferve-se com agua o residuo da fusão, filtra-se e lava-se a parte que fica insolvel. No liquido filtrado, acidulado com o acido azotico, reconhece-se o *chloro*, o *bromo* e o *iodo* por meio do azotato de prata. Dissolve-se no acido azotico a parte que ficou insolvel na agua, e procura-se a *prata* e o *chumbo* pelo processo ordinario.

2) Para reconhecer os corpos terrosos indicados em *b*, reduz-se a substancia a pó bem fino, mistura-se (1 parte) com 4 partes do carbonato duplo de potassio e sodio e effectua-se a fusão em um cadinho de platina ou sobre uma lamina do mesmo metal. Ferve-se com agua o residuo da fusão, filtra-se e lava-se a parte insolvel, como acima fica dicto. O liquido filtrado póde conter o acido sulfurico, a silica e a alumina, no estado de compostos alcalinos; na parte insolvel na agua ficam as terras alcalinas no estado de carbonatos, e tambem a alumina, se a fusão não foi effectuada a uma temperatura alta e com um grande excesso de carbonato alcalino.

Juncta-se acido chlorhydrico ao liquido aquoso filtrado e procura-se, numa porção d'este, o *acido sulfurico* por meio do chlorreto de baryo. Se não existe o acido sulfurico, evapora-se até á seccura a outra porção do mesmo liquido e tracta-se o residuo pelo acido chlorhydrico e agua: a *silica* fica insolvel. Se não existe a silica, neutralisa-se o liquido acido pelo ammoniaco, que formará precipitado branco flocozo, se existe a *alumina*.— Dissolve-se no acido chlorhydrico a parte insolvel na agua, e procura-se nesta solução o *baryo*, o *stroncio*, o *calcio* o *aluminio* pelo processo indicado a pag. 85.

## SEGUNDA PARTE

## METHODO GERAL DA ANALYSE

A *analyse qualitativa* tem por fim determinar a natureza dos elementos que constituem uma substancia qualquer. Pelo estudo feito até aqui chega-se a determinar os elementos *d'um sal*, ou uma base e um acido livres ou combinados. Como, porém, na grande maioria dos casos, é impossivel conhecer pelos caracteres exteriores se uma substancia é simples ou complexa, isto é, se contém só uma base e um acido ou muitas bases e acidos ao mesmo tempo, torna-se necessario generalisar o methodo que fica exposto nas paginas antecedentes, a fim de se poder concluir com segurança que uma dada substancia não contém outros elementos além d'aquelles que foram postos em evidencia pelos differentes reagentes. — A utilidade do estudo precedentemente feito resume-se, pois, em familiarisar os principiantes com as propriedades principaes dos corpos mais importantes da chimica mineral, e esta circumstancia é indispensavel a todos aquelles que pretendem occupar-se em analyses chimicas.

O methodo geral seguido na analyse qualitativa das substancias inorganicas, quer estas sejam productos naturaes, quer sejam artificiaes, comprehende duas ordens de operações. Na primeira emprega-se a substancia e os reagentes no estado solido, fazendo intervir uma temperatura elevada: é a *analyse por via secca*. Na segunda tanto a substancia como os reagentes são empregados no estado liquido, isto é, em solução num liquido apropriado: é a *analyse por via humida*.

O exame dos caracteres physicos (aspecto metallico ou não metallico, dureza, côr, mudanças effectuadas pela elevação da

temperatura, etc.) e as reacções por via secca, taes como as que se produzem com o auxilio do maçarico e dos reagentes que lhe são proprios, constituem os *ensaios preliminares*. As reacções por via secca são sempre de facil execução, exigem o emprego de pequenissimas quantidades de substancia, fazem cónhecer promptamente e com segurança a presença ou ausencia d'um grande numero de elementos, e servem frequentemente para comprovar os resultados obtidos na analyse por via humida.

### A. ENSAIOS PRELIMINARES

Depois do exame das propriedades physicas submete-se a substancia á acção do calor e dos differentes reagentes chimicos <sup>1</sup>. Se a substancia é *solida*, reduz-se a pó fino e procede-se aos ensaios que abaixo vão indicados; se é um *liquido*, evapora-se uma pequena porção até á seccura em uma capsula de porcellana, a fim de se examinar por via secca a parte solida que elle pôde conter.

Os ensaios por via secca podem resumir-se nos seguintes: 1) *ensaios num tubo de vidro*; 2) *ensaios sobre o carvão*; 3) *ensaios sobre o fio de platina*.

#### 1. Ensaio num tubo de vidro

*Aquece-se uma pequena porção da substancia num tubo de vidro fechado numa das extremidades* <sup>2</sup>.

Os phenomenos que mais convém observar são: a) mudança de côr; b) desenvolvimento de gazes ou vapores; c) formação de sublimado.

---

<sup>1</sup> Seja qual fôr a quantidade de que se pôde dispôr para fazer uma analyse qualitativa, nunca se deverá empregar de uma só vez a totalidade da substancia, não só porque os ensaios preliminares, a investigação das bases e a dos acidos se fazem separadamente, senão tambem porque no decurso das operações pôde sobrevir um accidente qualquer, que inutilise todo o trabalho da analyse.

Segundo as indicações de Rose, 3 a 4 grammas de substancia são mais que sufficientes para todas as operações exigidas numa analyse qualitativa; e se a substancia não é muito complexa, basta empregar sómente  $\frac{1}{2}$  a 1 gramma.

<sup>2</sup> Os tubos que servem para estes ensaios são de vidro pouco fusivel, e têm ordinariamente 5 a 8 centimetros de comprimento e 5 a 6 millimetros de diametro.

a. *Mudança de côr.* — As substancias organicas fixas decompõem-se, deixando um residuo negro de carvão, e desenvolvendo ordinariamente productos empyreumaticos. Diferentes substancias inorganicas mudam tambem de côr durante o aquecimento, sem que a sua composição fique sensivelmente alterada: estão neste caso os oxydos de zinco, estanho e antimonio, que se tornam amarellos; os oxydos ferrico e mercurico, os de chumbo e bismutho, e os chromatos, que adquirem côr escura mais ou menos carregada. Outras substancias, pelo contrario, soffrem mudanças de côr permanentes, perdendo alguns dos seus elementos: taes são os carbonatos de manganés, cobre e alguns outros, que perdem o acido carbonico e convertem-se em oxydos escuros ou negros; o azotato de mercurio, que deixa um residuo de oxydo mercurico; alguns saes hydratados, como os de nickel, cobalto, cobre, etc., que perdem agua, ao mesmo tempo que as suas côres caracteristicas se modificam, etc.

b. *Desenvolvimento de gazes ou vapores.* — Diferentes oxydos metallicos (oxydos de prata, mercurio, etc.), azotatos e chloratos desenvolvem oxygenio, que se reconhece facilmente quando se aproxima da abertura do tubo um palito com um ponto em ignição. A maior parte dos carbonatos e oxalatos desenvolvem acido carbonico, facil de reconhecer pela turvação que produz na agua de cal, quando se aproxima da abertura do tubo uma gotta d'este liquido suspensa na extremidade d'uma vareta de vidro. — Muitos sulfatos e misturas de sulfatos e sulfuretos desenvolvem acido sulfuroso, que se reconhece pelo cheiro e pela reacção acida. Alguns cyanetos, com especialidade os de prata e mercurio, desenvolvem cyanogenio, que se revela pelo cheiro particular. Diferentes saes ammoniacaes e materias organicas azotadas desenvolvem ammoniaco, que se reconhece pelo cheiro e pelas reacções que lhe são proprias. — Muitos azotatos, sobretudo os dos metaes densos, desenvolvem vapores rutilantes. Diferentes brometos e iodetos desenvolvem vapores de bromo e iodo; os primeiros são vermelhos e córam de amarello o papel impregnado de amido, e os segundos são violetes. — Todas as substancias hydratadas desenvolvem vapor d'agua, que se condensa em gottas na parte fria do tubo. Esta agua pôde apresentar reacção alcalina, indicando a presença do ammoniaco, ou acida, indicando um acido volatil (acido chlorhydrico, azotico, etc.). Muitos saes que contêm agua de crystalli-

sação fundem facilmente, e depois de perderem a agua tornam-se novamente solidos; alguns, como o *alumen* e o *borax*, entumescem consideravelmente durante a fusão aquosa. Os *chloretos alcalinos*, os *azotatos* de *baryo*, de *chumbo*, etc., decrepitam.

c. *Formação de sublimado*. — O calor volatilisa diferentes substancias, que se depositam na parte fria do tubo, formando sublimados mais ou menos característicos <sup>1</sup>: são principalmente os saes ammoniacaes, os compostos do mercurio e do arsenico, o enxofre, o acido oxalico e o iodo. — O sublimado *branco* indica os saes ammoniacaes <sup>2</sup>, os chloretos de mercurio, o acido arsenioso e o acido oxalico. O sublimado *amarello* indica o iodeto mercurico, os sulfuretos de arsenico e o enxofre <sup>3</sup>. O sublimado *negro*, destituido de brilho, póde ser devido ao sulfureto de mercurio (pelo attrito adquire côr vermelha), ou ao iodo, e neste caso apparecem os vapores violetes. O sublimado negro póde ainda ser formado por um metal: o mercurio sublima-se em gottas <sup>4</sup>, cujo brilho se torna bem evidente quando se comprime o sublimado com uma vareta de vidro; o arsenico e muitos dos seus compostos formam espelho metallico <sup>5</sup>.

Quando se aquece a substancia no tubo de vidro com um

<sup>1</sup> Quando no principio da operação se condensa agua na parte fria do tubo, é necessario absorvel-a por meio do papel de filtro, a fim de se poder observar o sublimado que mais tarde se fórma.

<sup>2</sup> Muitos saes ammoniacaes decompõem-se pelo calor e não formam sublimado: estão neste caso o azotato, que se decompõe completamente em productos gazosos, o phosphato, o borato e o chromato, que desenvolvem ammoniaco e deixam um residuo fixo, etc.; alguns, porém, volatilizam-se sem decomposição, como acontece com o chlreto e alguns outros. Em todos os casos a substancia aquecida com soda caustica desenvolve cheiro ammoniacal (v. pag. 7).

<sup>3</sup> O enxofre sublima-se em gottas vermelhas, que pelo arrefecimento se solidificam e tornam amarellas. Muitos polysulfuretos, como a pyrite de ferro, formam o mesmo sublimado amarello; mas alguns protosulfuretos, que encerram um pequeno excesso de enxofre, formam sublimado quasi branco.

<sup>4</sup> O chlreto e o brometo mercuriosos, e o chlreto, brometo e iodeto mercuricos volatilizam-se sem decomposição; a maior parte dos outros compostos do mercurio reduzem-se mais ou menos completamente, dando o mercurio metallico, que se sublima em gottas. Aquecidos no tubo de vidro com um excesso de carbonato de sodio secco, todos os compostos do mercurio dão o mesmo sublimado metallico (v. pag. 41).

<sup>5</sup> Todos os compostos arsenicaes, aquecidos com a mistura bem secca de carbonato de sodio e cyaneto de potassio no tubo de vidro, dão o espelho metallico (v. pag. 59).

fragmento de sodio, os *phosphatos* produzem viva incandescencia, e o residuo humedecido com uma gotta de agua<sup>1</sup> desenvolve o cheiro do hydrogenio phosphorado (cheiro alliáceo); esta reacção é extremamente sensivel.

## 2. Ensaio sobre o carvão

*Aquece-se a substancia sobre o carvão com o auxilio do maçarico*<sup>1</sup>.

a. A substancia *destagra* (azotatos, chloratos); *volatilisa-se* parcial ou totalmente (compostos ammoniacaes, mercuriaes, arsenicaes, etc.); desenvolve *cheiro alliáceo* (arsenico), *sulfuroso* (enxofre, sulfuretos), ou *ammoniacal*; *funde* e fórma perola ou penetra no carvão (saes alcalinos e alguns dos alcalino-terrosos), etc.

b. Se a substancia depois de forte calcinação deixa residuo *branco infusivel*, indica as terras alcalinas, o oxydo de zinco, a alumina, a silica e muitos silicatos, etc. Quasi todas estas substancias apresentam brilho intenso durante a calcinação, e o oxydo de zinco adquire côr amarella em quanto quente e torna-se branco pelo arrefecimento.

*Humedece-se o residuo com uma gotta da solução de azotato de cobalto e aquece-se de novo fortemente*<sup>2</sup>.

Depois d'esta operação o residuo pôde apresentar côres mais ou menos characteristics, que servem para distinguir alguns dos corpos que o constituem: a côr de rosa pallida, que se torna tanto mais distincta quanto mais intenso é o calor, indica a *magnesia*<sup>3</sup>;

<sup>1</sup> Escolhe-se para estes ensaios o carvão compacto, sem fendas e bem calcinado, obtido na carbonisação de madeiras pouco densas, como o pinho, salgueiro, choupo ou faia, e faz-se numa das faces tangentes ás camadas annuaes concentricas uma pequena cavidade, na qual se colloca a substancia sobre que se quer fazer incidir a chamma do maçarico.

<sup>2</sup> O ensaio com o sal de cobalto só pôde ter logar quando o residuo da calcinação da substancia se apresenta branco ou quasi branco. As côres (azul, vermelha, etc.) que frequentemente se apresentam no momento em que se humedece a substancia com a solução do cobalto, ou quando se principia a aquecer, são o resultado da decomposição do reagente, e não o indicio certo das substancias, que podem ser reconhecidas por este meio depois de effectuada a calcinação. A solução diluida é preferivel á solução concentrada, que dá ao residuo côr cinzenta ou negra.

<sup>3</sup> As outras *terras alcalinas* apresentam côr escura (baryta) ou cinzenta (stronciana e cal), e distinguem-se pelas côres que dão á chamma.

a côr verde-amarellada indica o zinco <sup>1</sup>; a côr azul indica a alumina <sup>2</sup>.

c. Em logar do residuo branco mencionado em b pôde ficar sobre o carvão um residuo de outra côr, apparecer uma camada de oxydo (incrustação) mais ou menos espessa e distante do ponto em que se aqueceu a substancia, ou um metal, cuja redução se effectua algumas vezes ao mesmo tempo que a incrustação se fórma. Estes phenomenos de incrustação e da redução metallica produzem-se, porém, mais facilmente e em maior numero de casos pela intervenção da soda (carbonato de sodio secco), do que pelo simples aquecimentõ sobre o carvão.

*Aquece-se a substancia com soda sobre o carvão na chamma interior do maçarico* <sup>3</sup>. — Algumas substancias dão sómente o metal reduzido <sup>4</sup>, outras dão ao mesmo tempo globulos metallicos e incrustação, outras dão só incrustação mais ou menos caracteristica pela sua côr e volatilidade.

a) *Metal reduzido sem incrustação*. — Pó cinzento infusivel: *nickel, cobalto, ferro, (platina)*; os tres primeiros são magneticos. — Globulos ou grãos metallicos: (*ouro*), *cofre, prata, estanho*. Os

<sup>1</sup> O oxydo de estanho adquire côr verde-azulada, e o de antimonio côr verde-escura; estes dois corpos são reduzidos a globulos metallicos por meio do carbonato de sodio, resultado que não se obtém com o oxydo de zinco.

<sup>2</sup> Muitos *saes fusiveis* (phosphatos, boratos, silicatos alcalinos) dão tambem côr azul com o sal de cobalto, como fica dicto a pag. 30, nota 6; mas o residuo de alumina distingue-se d'estes compostos por ser infusivel. A silica, os numerosos silicatos e alguns phosphatos terrosos infusiveis ou difficilmente fusiveis, que podem dar côr azul com o sal de cobalto, mal se distinguem da alumina, a não ser pela menor intensidade da côr.

<sup>3</sup> Se a substancia tem o aspecto metallico, é ordinariamente inutil aquecel-a com um reductor para se poderem observar as propriedades do metal, taes como a fusibilidade, côr, dureza, etc. São infusiveis na temperatura que se produz com o maçarico o Ni, Co, Fe, (Pt); difficilmente fusiveis Ag, Cu, (Au); facilmente fusiveis Zn, Pb, Bi, Cd, Sn, Sb. — As substancias não metallicas (oxydos, sulfuretos, etc.) devem ser aquecidas com a soda, ou com a soda e cyaneto de potassio. A addição d'este ultimo corpo facilita muitissimo a redução dos compostos metallicos, e só tem inconveniente quando a substancia deflagra, isto é, quando contém azotatos ou chloratos, porque neste caso pôde haver explosões com perda do ensaio.

<sup>4</sup> O modo de verificar se neste ensaio se obtém um metal reduzido, especialmente quando este não é directamente visivel, já fica indicado a pag. 20, nota 3. A trituração da escoria com agua num almofariz de porcellana ou agatha não apresenta o metal em globulos, mas sim em pó ou em palhetas diversamente córadas segundo a natureza do metal reduzido.

dois primeiros metaes apresentam as respectivas côres amarella e vermelha, a prata e o estanho são brancos. Quando o cobre e o estanho existem conjunctamente na substancia, estes dois metaes podem formar uma liga de côr amarella. O estanho difficilmente é reduzido sem o emprego simultaneo da soda e cyaneto de potassio; algumas vezes produz uma pequenissima incrustação branca (amarellada em quanto quente) muito proxima da cavidade do carvão.

b) *Globulos metallicos e incrustação.*— *Chumbo, bismutho, antimonio.* O chumbo dá globulos malleaveis e incrustação amarella; o bismutho globulos quebradiços, e incrustação alaranjada em quanto quente e amarella depois de fria; o antimonio globulos quebradiços, incrustação branca e volatil.

c) *Incrustação sem globulos metallicos.*— *Arsenico, zinco e cadmio.* A camada produzida pelos compostos de *arsenico* é branca, e volatilisa-se facilmente dando cheiro alliáceo; a que provém do *zinco* é egualmente branca (amarella em quanto quente), e não se volatilisa pela acção da chamma exterior; a que provém do *cadmio* é alaranjada ou rubro-escura, visivel principalmente depois do arrefecimento.

Quando a substancia primitiva contém uma combinação qualquer de *enzofre*, a escoria resultante da fusão com a soda sobre o carvão, posta sobre uma lamina de prata e humedecida com agua, produz mancha negra de sulfureto de prata.

Depois d'estes *ensaios de redução* convém submeter a substancia á *fusão oxydante*, aquecendo-a com soda e nitro sobre uma lamina de platina: o *manganés* produz massa verde-azulada, e o *chromio* massa amarella.

### 3. Ensaios sobre o fio de platina

#### 1) Côr da chamma

*Aquece-se a substancia num fio de platina, introduzindo-a na chamma incolor do gaz ou no vertice da chamma azul produzida com o maçarico* <sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Emprega-se um fio de platina de grossura pouco superior á da crina de cavallo, com uma das extremidades dobrada em fórma de anel, e per-

Differentes substancias possuem a propriedade de côrar a chamma d'um modo caracteristico. As côres que estas substancias dão á chamma exterior são as seguintes:

- Amarella:** Compostos do *sodio*. Esta côr encobre completamente as que produzem os outros saes; a chamma parece incolor quando se observa através d'um vidro azul.
- Violeta:** Compostos de *potassio*. Havendo conjunctamente compostos do sodio só se pôde ver a côr violeta mediante o vidro azul (pag. 5, n.º 3).
- Vermelha:** Compostos do *calcio* (vermelho-amarellada), do *stroncio* (carmim).
- Verde:** Compostos do *baryo* (verde-amarellada), do *cobre* (verde-esmeralda); acidos *phosphorico* e *borico* (e os phosphatos e boratos, depois de humedecidos com acido sulfurico).
- Azul:** *Chloreto* e *brometo* de *cobre*<sup>1</sup>; compostos do *chumbo*, do *antimonio* (esverdeada), do *arcenico*.

## 2) Côr das perolas

*Aquece-se a substancia no fio de platina com o borax ou com*

feitamente limpo. O meio de fazer adherir as substancias ao fio consiste em aquecer previamente o anel até á incandescencia, ou humedecel-o com agua distillada, collocando-o depois em contacto com a substancia, como já fica dicto a pag. 5, nota 3. As substancias hydratadas adherem com facilidade ao fio incandescente, em quanto que as anhydras exigem de ordinario o emprego da agua distillada. Como os chloretos metallicos são as combinações que melhor se prestam a esta reacção, convém humedecer o fio com acido chlorhydrico em lugar de fazer uso da agua distillada.

Se o fio de platina dá côr á chamma, por causa do chloreto de sodio que lhe foi cedido pelos dedos, ou por ter servido em experiencias anteriores, é necessario introduzil-o no acido chlorhydrico e aquecel-o na chamma do maçarico até que a côr desapareça completamente.

Existem muitas substancias que atacam a platina: são com especialidade as que contêm metaes fusiveis e facilmente reductiveis, taes como o Zn, Ag, Pb, Bi, Sn, Sb, As; os alcalis e os azotatos alcalinos, etc. Estas substancias deverão ser collocadas sobre o carvão para serem submettidas á acção da chamma do maçarico; a sua existencia revela-se pelos ensaios que acima ficam mencionados.

<sup>1</sup> Esta propriedade dos dois compostos do cobre serve para verificar a presença do chloro, do bromo e do iodo nos diferentes chloretos, brometos e iodetos. Para este fim introduz-se a substancia na chamma por meio d'uma

o sal de phosphoro, introduzindo-a primeiro na chamma exterior do maçarico, depois na chamma interior.

O borax e o sal de phosphoro, fundidos no fio de platina, formam perolas transparentes e incolores, que pela addição de certos oxydos metallicos adquirem côres diversas. Estas côres dependem muitas vezes da maior ou menor quantidade da substancia que se emprega, da chamma em que se opéra e da temperatura da perola.

Em geral, os differentes oxydos metallicos dão á perola do borax as mesmas côres que dão á perola do sal de phosphoro, sendo por isso indifferente, na maior parte dos casos, o emprego de um ou de outro d'estes reagentes; mas com o sal de phosphoro as côres são menos intensas do que com o borax, e modificam-se mais sensivelmente durante o arrefecimento da perola.

Os principaes resultados que se obtêm com a perola do borax são os seguintes:

| Chamma oxydante                                                               | Chamma reductora                  |
|-------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| <i>Verde</i> (a quente), <i>azulada</i> (a frio),.....                        | <i>vermelha</i> (opaca).. Cobre   |
| <i>Verde</i> .....                                                            | <i>verde</i> ..... Chromio        |
| <i>Violeta</i> .....                                                          | <i>incolor</i> ..... Manganés     |
| <i>Azul</i> .....                                                             | <i>azul</i> ..... Cobalto         |
| <i>Vermelha</i> (a quente), <i>amarelada</i> ou quasi <i>incolor</i> (a frio) | <i>esverdeada</i> ..... Ferro     |
| <i>Idem</i> .....                                                             | <i>cinzenta</i> (opaca).. Nickel. |

Os outros oxydos metallicos formam, pela maior parte, perolas brancas ou cinzentas, transparentes ou opacas, de que não se póde tirar nenhuma conclusão segura.

A perola do sal de phosphoro serve mais especialmente para reconhecer o acido silicico. As bases dos silicatos são dissolvidas pelo sal de phosphoro em fusão, e o acido silicico fica insolúvel e fluctua na perola em massa de fórma irregular, a que se dá o

---

perola de sal de phosphoro, saturada de oxydo de cobre sobre o fio de platina: se a substancia contém *chloro*, a perola apparece envolvida numa chamma azul-intensa; nas mesmas condições os compostos do *bromo* dão côr azul-esverdeada, e os do *iodo* côr verde-esmeralda.

nome de *esqueleto da silica* (pag. 82). O mesmo reagente serve ainda para reconhecer o chloro, o bromo e o iodo, como acima fica dicto.

[Os resultados principaes que se obtêm nos ensaios com o marcador resumem-se nos seguintes:

*Córam a chamma* — os compostos do *primeiro e segundo grupos* (excepto os do  $\text{NH}^4$  e Mg), os do *cobre* e o *acido borico*, etc.

*Córam as perolas* — os compostos do *terceiro grupo* (excepto os do Zn e Al), e os do *cobre*.

*Dão globulos metallicos sobre o carvão*<sup>1</sup> — os compostos do *quarto e quinto grupos* (excepto os do Hg, Cd e As), isto é, os dos metaes seguintes: Ag, Pb, Bi, Cu, Sn, Sb, (Au).

*Deixam residuo cinzento infusivel* — os compostos de Ni, Co, Fe, (Pt).

*Formam incrustações* — os compostos de Zn, Pb, Bi, Cd, Sn, Sb e As.

*Volatilizam-se* — as combinações do  $\text{NH}^4$ , Hg e As.

Dão reacção com o *sal de cobalto*; Mg, Zn, e Al, etc.

*Oxydam-se* pela fusão com o nitro e soda sobre a folha de platina: Mn e Cr].

## B. ANALYSE POR VIA HUMIDA

### Dissolução da substancia

Depois dos ensaios preliminares dissolve-se a substancia para examinar por via humida. Os dissolventes ordinarios são: a *agua*, o *acido chlorhydrico*, o *acido azotico* e a *agua regia*.

1. *Se a substancia é solida, mas não é um metal ou uma liga,*

<sup>1</sup> Para obter o metal reduzido pôde-se empregar uma vareta de carvão, a qual se prepara introduzindo na chamma um palito de madeira previamente coberto com uma camada de carbonato de sodio fundido na sua agua de crystallisação. O carbonato de sodio secca, depois funde, ao mesmo tempo que o palito se carbonisa ficando impregnado de carbonato. Mistura-se a substancia com uma gotta do carbonato fundido na sua agua de crystallisação, colloca-se a mistura na vareta de carvão e introduz-se na chamma reductora.

tracta-se primeiramente pela *agua distillada* uma pequena porção reduzida a pó, fervendo-a num tubo de ensaio ou num pequeno matraz, e agitando frequentes vezes. Se a substancia se dissolve completamente, ou em grande parte, tracta-se da mesma maneira uma quantidade maior (1 a 3 grammas), filtra-se, se fór necessario, e submete-se a solução aquosa á acção dos differentes reagentes. Se a substancia parece insolúvel ou difficilmente solúvel na agua, filtra-se o liquido e evapora-se uma porção até á seccura sobre uma folha de platina, a fim de verificar se fica um residuo solido; se este residuo é muito pequeno, póde considerar-se a substancia como completamente insolúvel na agua, e tracta-se pelos outros dissolventes.

A substancia insolúvel na agua deve ser tractada pelo *acido chlorhydrico*, primeiramente diluido, depois concentrado e fervente. — Por este tractamento os carbonatos desenvolvem acido carbonico; os sulfuretos desenvolvem acido sulphydrico; os cyanetos dão acido cyanhydrico; os peroxydos e os chromatos desenvolvem chloro. Se a solução no acido chlorhydrico é completa, e os ensaios preliminares indicaram o acido silicico, evapora-se o liquido até á seccura para tornar o acido silicico insolúvel, humedece-se o residuo com acido chlorhydrico concentrado, juncta-se agua, filtra-se e analysa-se o liquido pelos processos que adeante vão indicados. Se a solução no acido chlorhydrico é incompleta, mesmo depois do emprego do acido concentrado e fervente, tracta-se o residuo por *acido azotico*. Se o acido azotico deixa ainda um residuo, tracta-se este por *agua regia* <sup>1</sup>. Reunem-se os liquidos acidos, diluem-se com agua e submettem-se á acção dos reagentes geraes <sup>2</sup>.

---

<sup>1</sup> Substancias ha que são insolúveis na agua e nos acidos. Mais adeante será descripta a sua analyse.

<sup>2</sup> A solução aquosa d'uma substancia analysa-se ordinariamente em separado das soluções acidas; mas não ha conveniencia em analysar separadamente os liquidos provenientes do tractamento da substancia pelos differentes dissolventes acidos, quando estes liquidos podem ser reunidos sem formarem precipitado. — A solução aquosa póde conter saes alcalinos, compostos que poucas vezes será necessario procurar nas soluções feitas por um acido. Pelo contrario, as soluções acidas podem conter os phosphatos das terras alcalinas, e estes compostos, que o sulfureto de ammonio precipita junctamente com os metaes do terceiro grupo, como fica dicto a pag. 34, não podem existir numa solução puramente aquosa. A analyse do precipitado produzido pelo sulfureto de ammonio na solução aquosa é, por tanto, mais facil do que a do mesmo precipitado produzido nas soluções acidas.

2. *Se a substancia é um metal ou uma liga*, tracta-se directamente pelo *acido azotico*. O ouro e a platina são insolueis no acido azotico (solueis na agua regia), o estanho e o antimonio convertem-se em oxydos brancos insolueis<sup>1</sup>. Todos os outros metaes se dissolvem no acido azotico. Se este acido deixa um residuo branco (Sb, Sn), separa-se por meio do filtro, lava-se com agua distillada, e analysa-se pelos processos que serão descriptos na separação dos corpos do quinto grupo.

Seja qual for o acido que servê para dissolver a substancia, é necessario attender a que um excesso de acido concentrado, principalmente de acido azotico ou de agua regia, difficulta sempre a acção ulterior do acido sulfhydrico. Para evitar este inconveniente dilue-se com agua a solução chlorhydrica, e evapora-se com precaução a solução azotica e a solução na agua regia<sup>2</sup> até expulsar a maior parte do acido, e tracta-se o residuo por agua<sup>3</sup>.

3. *Se a substancia é liquida*, examina-se a reacção que ella dá com os papeis de tornesol; evapora-se uma parte até á sec-cura sobre uma folha de platina e submete-se o residuo aos ensaios preliminares. — A reacção *acida* póde provir d'um acido livre, d'um sal acido, ou d'um sal ordinario dos metaes das ultimas secções. Neste ultimo caso uma gotta d'uma solução de carbonato de sodio produz precipitado, que não desaparece pela agitação, contrariamente ao que tem logar com um sal acido ou com um acido livre. A reacção *alcalina* póde provir dos carbonatos alcalinos, dos hydratos, sulfuretos e cyanetos alcalinos e

<sup>1</sup> Os sulfuretos de estanho e de antimonio comportam-se como os metaes correspondentes, isto é, convertem-se em oxydos brancos insolueis.

O emprego d'um grande excesso de acido azotico occasiona muitas vezes um deposito crystallino branco, que póde ser tomado por oxydo de estanho ou de antimonio. Antes de concluir que este deposito branco é realmente devido ao estanho ou ao antimonio, juncta-se-lhe agua depois de ter decantado o acido: o deposito branco póde ser devido a um *azotato*, que, insolvel ou pouco soluvel no acido concentrado, se dissolve facilmente na agua.

<sup>2</sup> A evaporação do excesso de acido póde, em certas circumstancias, dar logar a perdas de substancia: o arsenico, por exemplo, volatilisa-se no estado de chloreto de arsenico, quando se evapora a solução chlorhydrica.

<sup>3</sup> Se a adição da agua ás diferentes soluções acidas produz precipitado branco ou simplesmente turvação lactea, é necessario junctar algumas gottas de acido chlorhydrico e aquecer até que o precipitado se redissolva (v. pag. 89, nota 1).

alcalino-terrosos. Estes corpos podem ter em solução muitos outros, como os sulfuretos do quinto grupo em solução nos sulfuretos alcalinos, o chlorreto de prata em solução no ammoniaco, etc. Um liquido *neutro*, em geral, só contém saes alcalinos e alcalino-terrosos.

A *côr* da solução pôde tambem denunciar a presença de certos compostos: as soluções dos saes de cobre são *azues*, as de nickel são *verdes*, as de chromio são *verdes* ou *violetas*, as de cobalto são *côr de rosa* ou *carmin*, segundo a concentração, as dos chromatos acidos e as de platina são *vermelhas*, as dos chromatos neutros e as de ouro são *amarellas*, as dos saes ferricos são *amarellas* ou *vermelhas*, etc.

## Investigação das bases

### Separação dos grupos

A solução aquosa da substancia deve ser acidulada com acido chlorhydrico <sup>1</sup>, depois tractada por *acido sulphydrico* em grande

<sup>1</sup> Fica dicto em outra parte que o acido chlorhydrico, empregado com o fim de acidular a solução, precipita a prata, o mercurio (no minimo) e o chumbo no estado de chloretos, se estes metaes existem na solução. Estes precipitados, insolueis num excesso do precipitante, podem ser analysados separadamente; mas como o acido sulphydrico os decompõe, tanto mais completamente quanto mais divididos elles se acham e o acido sulphydrico é empregado em maior quantidade, formando sulfuretos, pôde evitar-se a filtração do liquido antes do tractamento por este reagente. O acido chlorhydrico tambem precipita, na solução do tartaro emetico, o chlorreto basico de antimonio; a agua precipita as soluções acidas do bismutho e do antimonio. Estes precipitados são soluveis num excesso de acido chlorhydrico, e, ainda que não se effectue a solução, podem ser transformados em sulfuretos pelo acido sulphydrico.

Se a solução tem *reacção alcalina*, o acido chlorhydrico pôde precipitar diferentes corpos, como o chlorreto de prata da solução ammoniacal; os oxydos de chumbo, zinco, aluminio, etc., da solução na potassa; a silica dos silicatos alcalinos; os sulfuretos do quinto grupo da sua solução nos sulfuretos alcalinos; diferentes cyanetos da sua solução nos cyanetos alcalinos; o enxofre proveniente da decomposição d'um polysulfureto, etc. A *côr* dos precipitados e o cheiro do gaz que se desenvolve dão indicações sobre a natureza da combinação. Se um excesso de acido não redissolve o precipitado, mesmo depois da addição de algumas gottas de acido azotico, filtra-se e tracta-se o liquido pelo hydrogenio sulfurado. Quanto ao precipitado, v. compostos insolueis na agua e nos acidos.

excesso, aquecendo o liquido brandamente. O precipitado contém os metaes do *quinto e quarto grupos* <sup>1</sup>.

O liquido filtrado do precipitado produzido pelo acido sulfhydrico deve ser adicionado de sal ammoniaco, neutralisado por ammoniaco e tractado por *sulfureto de ammonio*. O precipitado contém os sulfuretos do *terceiro grupo*.

O liquido filtrado do precipitado produzido pelo sulfureto de ammonio contém sómente os metaes do segundo e do primeiro grupo, isto é, as terras alcalinas e os alcalis. Ferve-se com acido chlorhydrico, filtra-se e tracta-se uma parte do liquido por *phosphato de sodio*, que dará precipitado branco, indicando os corpos do *segundo grupo* <sup>2</sup>.

Com as soluções acidas, o processo analytico é exactamente o mesmo, mas é desnecessario acidular com acido chlorhydrico antes do emprego do hydrogenio sulfurado, se a solução foi feita com este acido ou com agua regia. Em todo o caso, é necessario evitar que o liquido contenha um excesso de acido, como acima fica dicto.—O precipitado que o sulfureto de ammonio produz pôde conter, além dos metaes do terceiro grupo, as terras alcalinas no estado de phosphatos ou de oxalatos, compostos que, como já fica dicto, são insoluveis na agua, mas dissolvem-se nos acidos e precipitam-se novamente pelos alcalis e sulfuretos alcalinos.

---

<sup>1</sup> Se a solução contém um sal ferrico, um chromato, o acido sulfuroso, o chloro, o bromo, o iodo, etc., o acido sulfhydrico é decomposto e o seu enxofre fórma um deposito branco ou turvação lactea. No caso d'um sal ferrico, a côr amarellada ou escura da solução desaparece; no caso d'um chromato a côr vermelha passa ao verde.

O *acido arsenico* é difficilmente decomposto pelo acido sulfhydrico auxiliado pela acção do calor; o *acido arsenioso*, pelo contrario, é facilmente decomposto sem a intervenção d'este agente. Quando se suspeita a presença do acido arsenico, é conveniente por conseguinte reduzil-o pelo acido sulfuroso (v. pag. 58), tendo o cuidado de expulsar pelo calor o excesso d'este reagente antes de empregar o acido sulfhydrico.

<sup>2</sup> O phosphato de sodio serve aqui de meio indicador dos elementos do segundo grupo, e não de meio de separação.

## Resumo do agrupamento das bases

(Tab. VII)

| Precipitados obtidos pelo                    |                                                |                                                                      |                                 | Na <sup>2</sup> HPO <sup>4</sup> | Não são precipitados por nenhum d'estes reagentes o |
|----------------------------------------------|------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------------------------|
| H <sup>2</sup> S<br>na solução acida;        |                                                | (NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> S<br>na solução neutra ou ammoniacal | na solução neutra ou ammoniacal |                                  |                                                     |
| solúvel no (NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> S | insolúvel no (NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> S | Ni                                                                   | sulfuretos                      | Ba                               | K<br>Na<br>NH <sup>3</sup>                          |
|                                              |                                                | Co                                                                   |                                 | Sr                               |                                                     |
|                                              |                                                | Fe                                                                   |                                 | Ca                               |                                                     |
|                                              |                                                | Mn                                                                   | Mg                              |                                  |                                                     |
|                                              |                                                | Zn                                                                   |                                 |                                  |                                                     |
|                                              |                                                | Al                                                                   | oxydos                          |                                  |                                                     |
|                                              |                                                | Cr                                                                   |                                 |                                  |                                                     |
|                                              |                                                | Cu                                                                   | Terras } oxalatos<br>phosphatos |                                  |                                                     |
|                                              |                                                | Cd                                                                   |                                 |                                  |                                                     |
| V                                            | IV                                             | III                                                                  | II                              | I                                |                                                     |

## Analyse dos grupos

## V e IV grupos

Quando o acido chlorhydrico produz precipitado branco (chloretos de prata, mercurio (min.) e chumbo) insolúvel num excesso do precipitante, filtra-se, lava-se duas vezes com agua fria, junta-se a primeira agua da lavagem ao liquido filtrado, que se põe de parte para o submeter á acção do acido sulfhydrico, e tracta-se por agua fervente. O *chloreto de chumbo* é solúvel na agua quente, e pôde ser precipitado pelo chromato de potassio no estado de chromato de chumbo. O *chloreto de prata* e o *chloreto de mercurio* são insolúveis na agua: o *primeiro* dissolve-se no ammoniaco, e pôde ser precipitado novamente pelo acido azotico; o *segundo* é insolúvel no ammoniaco e torna-se negro por este reagente <sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Se o chloreto de prata existe em pequena quantidade associado ao chloreto de mercurio, não pôde reconhecer-se por este meio. Aquecendo em um tubo de vidro uma parte do precipitado, lavado e secco, o chloreto

O liquido filtrado do precipitado produzido pelo acido chlorhydrico póde conter o mercurio no maximo, pequena quantidade de chumbo, o resto dos metaes do quarto grupo e os elementos do quinto, que todos são precipitaveis pelo acido sulfhydrico, e além d'estes os corpos dos tres primeiros grupos.

Juncta-se a este liquido *acido sulfhydrico* em excesso e aquece-se brandamente. Se o acido sulfhydrico produz precipitado *branco*, ou simplesmente turvação lactea (enxofre), denota a ausencia dos metaes do quinto e quarto grupos, e a presença dos saes ferricos, dos chromatos, etc. Sem attender ao deposito de enxofre, satura-se o liquido por ammoniaco e juncta-se sulfureto de ammonio para precipitar os metaes do terceiro grupo.

Se o acido sulfhydrico produz precipitado *amarello*, *alaranjado* ou *negro*, filtra-se e lava-se com agua contendo acido sulfhydrico. Põe-se de parte o liquido filtrado para a investigação dos metaes do terceiro grupo, e aquece-se uma pequena porção do precipitado com o sulfureto de ammonio em um tubo de ensaio.

Se o precipitado produzido pelo acido sulfhydrico se dissolve completamente no sulfureto de ammonio não contém evidentemente senão metaes do quinto grupo. Se não se dissolve, contém metaes do quarto grupo, e neste caso filtra-se e tracta-se o liquido por acido chlorhydrico, para verificar se contém também metaes do quinto. — Se o acido chlorhydrico dá precipitado *flocoso* mais ou menos *córado*, indica a presença de metaes do quinto grupo, e então é necessario tractar pelo sulfureto de ammonio a totalidade do precipitado obtido pelo acido sulfhydrico, a fim de effectuar a separação completa dos dois grupos. Se o acido chlorhydrico dá precipitado *branco* (enxofre proveniente da decomposição do sulfureto amarello de ammonio), indica a ausencia dos metaes do quinto grupo. Neste caso tracta-se por acido azotico o resto do precipitado produzido pelo acido sulfhydrico, assim como a parte que foi tractada pelo sulfureto de ammonio, a fim de se proceder á investigação dos metaes do quarto grupo.

---

de mercurio sublima-se e o chloreto de prata fica em pequenas gottas no fundo do tubo; aquecido na chamma do maçarico sobre o carvão com a soda, produz globulos metallicos.

## V grupo: Sn, Sb, As

O sulfureto de ammonio póde ter em solução os sulfuretos de As, Sb, Sn, no estado de sulfo-saes. Pela addição do acido chlorhydrico diluido decompõem-se estas combinações, precipitam-se os sulfuretos metallicos <sup>1</sup> e fórma-se chloreto de ammonio, que fica em solução, ao mesmo tempo que se desenvolve acido sulphydrico.

Para reconhecer os corpos d'este grupo filtra-se o liquido, e lava-se o precipitado com agua distillada para o analysar por um dos methodos seguintes:

*Primeiro methodo.* — Ferve-se o precipitado com acido chlorhydrico puro e concentrado, prolongando a operação em quanto se manifesta o cheiro do acido sulphydrico, e separa-se por filtração o liquido acido, que póde conter os chloretos de estanho e antimonio, do residuo insolavel, que póde ser formado pelo sulfureto de arsenico e enxofre livre.

*As.* — Oxyda-se o residuo insolavel pelo acido azotico fumante, evapora-se o excesso de acido e juncta-se agua ao residuo da evaporação. Tractando uma parte d'este liquido pelo *azotato de prata* e junctando depois com precaução ammoniaco diluido, obtém-se precipitado rubro-escuro de arseniato de prata. — Como confirmação d'este resultado, tracta-se outra parte do liquido pela mistura de chloreto de ammoniaco, ammoniaco e *sulfato de magnésio*, que produz precipitado branco de arseniato

<sup>1</sup> Se o precipitado é amarello, indica o *arsenico* e o *estanho*; se é alaranjado, indica o *antimonio*. Esta ultima côr póde tambem ser devida a vestigios de sulfureto de cobre, que se dissolveram no sulfureto de ammonio e se precipitaram junctamente com os sulfuretos d'este grupo (ou com o enxofre proveniente da decomposição do sulfureto de ammonio pelo acido chlorhydrico). Se o precipitado é escuro, pode conter sulfuretos de alguns dos metaes raros como a platina, ouro, etc.

Quando a côr do precipitado faz suspeitar a existencia da platina e do ouro, dissolve-se este precipitado na agua regia, evapora-se o liquido acido, juncta-se agua ao residuo e precipita-se a *platina* pelo chloreto de ammonio, depois o ouro pelo sulfato ferroso (v. pag. 62, nota). Ao liquido filtrado d'estes precipitados juncta-se acido sulphydrico para precipitar os outros corpos d'este grupo, cuja analyse se faz pelos processos que em seguida vão descriptos.

duplo de ammonio e magnésio<sup>1</sup>. Este precipitado toma a côr vermelho-escura quando, depois de lavado, se humedece com uma gotta da solução de azotato de prata; secco previamente e aquecido com a mistura de cyaneto de potássio e carbonato de sodio num tubo fechado em uma das extremidades, fórma o espelho metallico (v. reacção 5).

Póde-se verificar se o arsenico existe na solução primitiva no estado de acido arsenioso ou de acido arsenico, por meio do *acido sulphydrico* e do *sulfato de magnésio* (com o ammoniaco e chloreto de ammonio). O primeiro d'estes reagentes precipita immediatamente o acido arsenioso, e muito lentamente o acido arsenico; o segundo precipita o acido arsenico, e não precipita o acido arsenioso. Se os dois acidos existem conjunctamente na solução, precipita-se primeiro o acido arsenico pela mistura magnésiana<sup>2</sup>, e depois o acido arsenioso pelo hydrogenio sulfurado na solução filtrada e acidulada pelo acido chlorhydrico ou sulfurico.

**Sb e Sn.** — Evapora-se a solução para expulsar a maior parte do acido chlorhydrico, juncta-se agua e ensaia-se uma pequena porção d'este liquido sobre a lamina de platina com o zinco metallico livre de chumbo. Se a solução contém *antimonio*, obtém-se immediatamente sobre a platina a mancha negra de antimonio metallico fortemente adherente; o estanho não produz este phenomeno. Para separar os dois metaes, tracta-se do mesmo modo o resto da solução chlorhydrica pelo zinco metallico em um tubo de ensaio, filtra-se o liquido depois de terminada a reacção, lava-se o precipitado negro, que contém os metaes reduzidos, e tracta-se por acido chlorhydrico moderadamente concentrado, que dissolve o estanho e deixa o antimonio. — Para verificar a presença do *estanho* na solução chlorhydrica, juncta-se-lhe chloreto de mercurio<sup>3</sup>, que fórma precipitado branco

<sup>1</sup> Se o residuo insolúvel no acido chlorhydrico encerra vestígios de sulfureto de cobre, o liquido tractado pelo ammoniaco apresenta côr azul.

<sup>2</sup> O acido phosphorico, se existe na solução, é tambem precipitado conjunctamente com o acido arsenico. Distinguem-se facilmente estes dois acidos, por meio do hydrogenio sulfurado, como fica dieto a pag. 59, nota 1: depois de separado o arsenico, e eliminado o excesso do reagente por meio do calor, o ammoniaco póde regenerar o precipitado de phosphato magnésiano.

<sup>3</sup> Este mesmo reagente póde servir para verificar se o estanho existe na solução primitiva no estado de chloreto estannoso ou de chloreto estannico.

de calomelanos, ou (se o estanho não existe em muito pequena quantidade) deposito de mercurio metallico; ou tracta-se a solução chlorhydrica pelo acido sulfhydrico, que dá precipitado escuro. (Póde-se verificar novamente a presença do *antimonio*, dissolvendo em agua regia o residuo insolúvel no acido chlorhydrico, e tractando este liquido pela agua, que dá precipitado de oxychloreto, ou pelo acido sulfhydrico, que produz o sulfureto alaranjado, característico do antimonio).

*Segundo methodo.*—Secca-se completamente o precipitado dos sulfuretos, mistura-se com 1 parte de carbonato de sodio secco e 3 partes de azotato de sodio<sup>1</sup>, e introduz-se esta mistura por pequenas porções num cadinho de porcellana aquecido. Quando a mistura se apresenta em fusão tranquilla, deixa-se arrefecer, ferve-se com pequena quantidade de agua, deixa-se repousar e filtra-se (ou faz-se cahir a massa fundida sobre um pedaço de porcellana, deixa-se arrefecer, reduz-se a pó e põe-se em contacto com agua fria). O arsenico, que nesta operação passou ao estado de arseniato de sodio, dissolve-se na agua; o antimonio, que passou ao estado de antimoniato de sodio, e o estanho ao estado de oxydo (talvez parcialmente ao estado de estannato), ficam no residuo insolúvel na agua.

**As.**—A fim de reconhecer o arsenico, juncta-se ao liquido filtrado acido azotico até reacção acida, e faz-se ferver para expulsar o acido carbonico e o acido azotoso<sup>2</sup>. Juncta-se-lhe *azotato de prata* e depois ammoniacco em solução diluida, com precaução para que os liquidos não se misturem: d'esta maneira obtém-se, no ponto de separação das duas camadas liquidas, precipitado vermelho-escuro de arseniato de prata<sup>3</sup>.—Em logar

---

<sup>1</sup> É necessario evitar o emprego do azotato de potassio, que formaria o antimoniato de potassio solúvel na agua.

<sup>2</sup> Se em consequencia d'um excesso de azotato de sodio e da fusão prolongada se formou soda caustica, o liquido filtrado póde conter oxydo de estanho, que o acido azotico precipita. Neste caso é necessario filtrar antes de junctar o sal de prata, e ensaiar o precipitado por meio do maçarico (v. pag. 53, reacção 6).

<sup>3</sup> Se os sulfuretos não foram bem lavados, ou se os reagentes empregados para a fusão não estavam perfeitamente puros, obtém-se pelo azotato de prata precipitado branco de chloreto, que é necessario filtrar antes de ajunectar o ammoniacco.

do azotato de prata póde-se empregar o *sulfato de magnésio*, ammoniaco e chlorreto de ammonio, como fica indicado no methodo antecedente.

Em vez de verificar a presença do arsenico pelo nitrato de prata ou pelo sulfato de magnésio, póde-se precipitar pelo acido *sulphydrico*, depois de ter tractado o liquido pelo acido sulfuroso para reduzir o acido arsenico ao estado de acido arsenioso, e expulsado o acido sulfuroso pela ebullição. O sulfureto de arsenico assim obtido póde depois ser tractado pelo cyaneto de potassio e carbonato de sodio, para obter o espelho metallico.

**Sb e Sn.** —Lava-se repetidas vezes o residuo insolúvel na agua com um liquido formado por volumes eguaes de agua e alcohol, e ferve-se com a solução de soda caustica, que dissolve o oxydo de estanho. Junctando ao liquido alcalino um volume igual de alcohol, e deixando-o em repouso por algum tempo ( $\frac{1}{2}$  hora pouco mais ou menos), todo o antimonio fica no estado de antimoniato de sodio insolúvel, e o estanho no estado de estannato soluvel, que se separa por filtração.

Para verificar a presença do *antimonio*, lava-se com agua alcoolisada o residuo insolúvel na soda caustica, e dissolve-se no acido chlorhydrico <sup>1</sup> a que se juncta uma pequena porção de acido tartrico. O acido sulphydrico produz precipitado alaranjado de sulfureto de antimonio. (Fundido com soda sobre o carvão na chamma do maçarico, dá grãos metallicos quebradiços com incrustação branca; dissolvido no acido chlorhydrico, é precipitado pela agua, etc.).

Para verificar a presença do *estanho* na solução alcalina, juncta-se-lhe acido chlorhydrico e depois acido sulphydrico. O precipitado amarello de sulfureto de estanho, lavado e secco, dá sobre o carvão na chamma do maçarico o estanho metallico.

A separação do antimonio e estanho póde tambem fazer-se

---

<sup>1</sup> Se no precipitado que o acido chlorhydrico formou na solução do sulfureto de ammonio existiam os sulfuretos de ouro e platina e vestigios de sulfureto de cobre, estes tres metaes ficam no residuo insolúvel na soda caustica, os primeiros no estado livre e o ultimo no estado de oxydo. Pela acção do acido chlorhydrico dissolve-se o antimoniato de sodio e o oxydo de cobre, ficando insolúveis o ouro e a platina, que podem ser dissolvidos na agua regia e precipitados pelos reagentes acima dictos (pag. 112). O antimonio e o cobre podem ser precipitados pelo acido sulphydrico e separados pelo sulfureto de sodio, em que o sulfureto de cobre é insolúvel.

pela redução por meio do zinco e acido chlorhydrico, exactamente como no primeiro methodo.

#### IV grupo: Ag, Hg, Pb, Bi, Cu, Cd

O residuo insolúvel no sulfureto de ammonio póde conter os sulfuretos de Hg, Pb, Bi, Cu, Cd; e, se na solução em que estes corpos foram precipitados pelo hydrogenio sulfurado não entrou o acido chlorhydrico, póde conter tambem o sulfureto de Ag.

**Hg.** — Depois de bem lavado o residuo com agua contendo sulfureto de ammonio, ferve-se com acido azotico puro (especialmente livre de chloro) e moderadamente concentrado até que a côr tenha desaparecido, ou até que o residuo pareça não se alterar mais pela influencia do acido e este deixe de formar vapores rutilantes. O *sulfureto de mercurio* fica insolúvel <sup>1</sup>. — (Dissolve-se na agua regia e, depois da evaporação do excesso de acido, precipita-se pelo cobre metallico, pelo protochlorreto de estanho, etc.).

A solução azotica póde conter todos os outros metaes d'este grupo; a sua analyse faz-se por um dos methodos seguintes:

*Primeiro methodo.* — Evapora-se a solução azotica até quasi á seccura para expulsar o excesso de acido, tracta-se o residuo por agua <sup>2</sup> e precipitam-se os differentes metaes pela ordem seguinte:

<sup>1</sup> O residuo insolúvel no acido azotico póde conter, além do sulfureto de mercurio, enxofre, que se separa na decomposição dos sulfuretos, e sulfato de chumbo proveniente da oxydação parcial do sulfureto respectivo. Lavando o residuo com tartrato basico de ammonio, dissolve-se o sulfato de chumbo, e o chromato de potassio fórma nesta solução ammoniacal precipitado amarello; o sulfureto de mercurio fica insolúvel. — Para reconhecer em que grau de combinação se acha o mercurio, é necessario recorrer á solução primitiva, na qual o acido chlorhydrico fórma precipitado branco de chlorreto *mercurioso*, que ennegrece pela soda; se o chlorreto estannoso fórma ainda precipitado no liquido filtrado do precipitado antecedente, indica um sal *mercurico*. É necessario, porém, attender a que o mercurio póde existir na substancia primitiva no estado de sal mercurioso, e todavia não se encontrar neste estado, se a solução foi feita pela ebullição com o acido chlorhydrico ou azotico sufficientemente concentrados.

<sup>2</sup> Como a addição da agua póde formar azotato basico de bismutho, convém junctar novamente ao liquido algumas gottas de acido azotico, no caso de ter apparecido turvação.

**Pb.** — Juncta-se *acido sulfurico diluido*, que precipita o *chumbo* no estado de sulfato. — (Dissolve-se no tartrato basico de ammoniaco, e póde ser precipitado novamente pelo chromato de potassio).

**Ag.** — O liquido filtrado do sulfato de chumbo póde conter Ag, Bi, Cu e Cd. Tracta-se por *acido chlorhydrico*, que precipita a *prata* no estado de chloreto (soluvel no ammoniaco, precipitavel de novo pelo acido azotico).

**Bi.** — Satura-se por *ammoniaco* o liquido filtrado do chloreto de prata. Se se fórma precipitado branco insoluvel num excesso do precipitante, indica o *bismutho*. Filtra-se o liquido, lava-se o precipitado, dissolve-se na menor quantidade possivel de acido chlorhydrico, e juncta-se-lhe agua, que dá precipitado branco de oxychloreto de bismutho. O cobre e o cadmio são tambem precipitados pelo ammoniaco, mas redissolvem-se num excesso do precipitante. — O *cobre*, mesmo em pequena quantidade, denuncia-se na solução ammoniacal pela côr azul; esta solução, acidulada pelo acido chlorhydrico, dá com o prussiato amarello precipitado vermelho-escuro. O *cadmio* é precipitado em amarello pelo acido sulfhydrico.

**Cu e Cd.** — Para reconhecer o *cadmio* em presença do cobre, tracta-se a solução ammoniacal por *cyaneto de potassio*, até que a côr azul tenha desaparecido, e depois juncta-se *acido sulfhydrico*. O cadmio precipita-se no estado de sulfureto amarello, e o sulfureto de *cobre* fica em solução no cyaneto de potassio, d'onde póde ser precipitado pelo acido chlorhydrico. — Ou d'outro modo: precipita-se o cobre e o cadmio pelo hydrogenio sulfurado na solução ammoniacal, filtra-se o liquido, lava-se o precipitado com agua e ferve-se com acido sulfurico diluido, que dissolve o sulfureto de cadmio e deixa o sulfureto de cobre. No liquido separado do residuo insoluvel, o acido sulfhydrico produz precipitado amarello de sulfato de cadmio.

Se a solução ammoniacal não é azul, é desnecessario tractal-a pelo cyaneto de potassio antes de procurar o cadmio pelo acido sulfhydrico.

*Segundo methodo.* — Juncta-se á solução azotica *ammoniaco* em excesso, que precipita o *chumbo* e o *bismutho*, e deixa no liquido a *prata*, o *cobre* e o *cadmio*.

**Pb e Bi.** — Tracta-se o precipitado (depois de separado por meio do filtro e lavado) pelo acido *sulfurico diluido*, que transforma o chumbo em sulfato insolvel e faz entrar o bismutho em solução. — O tartrato basico de ammonio dissolve o sulfato de *chumbo*, e o chromato de potassio fórma precipitado amarello *soluvel* na soda caustica. Neutralisa-se pelo ammoniaco a solução em que pôde existir o *bismutho*, e juncta-se-lhe chromato de potassio, que fórma precipitado amarello *insoluvel* na soda.

**Ag, Cu e Cd.** — Tracta-se o liquido ammoniacal pelo acido *chlorhydrico* para precipitar a *prata*, e filtra-se no caso de haver precipitação. Se o liquido é azul contém o *cobre*, se é incolor pôde conter o *cadmio*, cuja existencia se verifica immediatamente por meio do acido *sulfhydrico*. — Para verificar se no liquido existe o *cadmio* juntamente com o *cobre*, procede-se como acima fica dicto, precipitando os dois metaes no estado de sulfuretos por meio do acido *sulfhydrico*, filtrando o liquido e lavando o precipitado para o ferver com o acido *sulfurico diluido*, que dissolve o sulfureto de *cadmio* e deixa o de *cobre*. O *cadmio* pôde então ser facilmente reconhecido por meio do acido *sulfhydrico* depois de neutralisada a solução pelo ammoniaco.

### III grupo: Ni, Co, Fe, Mn, Zn, Al, Cr

Juncta-se á solução separada dos sulfuretos do quinto e quarto grupos sal ammoniaco <sup>1</sup>, ammoniaco até á reacção alcalina <sup>2</sup>, e *sulfureto de ammonio* em excesso; aquece-se brandamente, filtra-se o liquido e lava-se o precipitado com agua contendo algumas gottas de sulfureto de ammonio para impedir a oxydação dos sulfuretos precipitados.

---

<sup>1</sup> O sal ammoniaco tem por fim principal reter em solução a magnesia, que pôde existir no liquido.

<sup>2</sup> O ammoniaco tem por fim evitar que o sulfureto de ammonio se decomponha pelo acido livre existente na solução. Quando a solução contém muito acido *chlorhydrico*, o ammoniaco fórma com elle *chloreto de ammonio* em quantidade sufficiente para reter a magnesia dissolvida, e em tal caso é desnecessario junctar este sal. — O ammoniaco pôde formar immediatamente precipitado, mas esta circumstancia não deve impedir que se empregue o sulfureto de ammonio em quantidade sufficiente para que o cheiro seja bem pronunciado.

Quando a solução primitiva da substancia é puramente aquosa e neutra, o precipitado perfeitamente *branco* só pôde conter o sulfureto de zinco e a alumina, ou ambos conjunctamente. Se o precipitado é *negro* ou tem côr mal definida, é necessario tomar em consideração todos os metaes d'este grupo. Quando, porém, a solução primitiva da substancia é acida, o precipitado branco pôde conter, além do zinco e alumina, os oxalatos e phosphatos alcalino-terrosos (excepto o oxalato de magnesia, cuja precipitação é embaraçada pelo sal ammoniaco), corpos que igualmente é necessario tomar em consideração quando o precipitado apresenta qualquer outra côr. — O liquido filtrado pôde conter os corpos do segundo e primeiro grupos, e se apresenta côr escura, pôde conter tambem pequena quantidade de nickel, porque o sulfureto d'este metal é um pouco soluvel no sulfureto de ammonio (v. pag. 20, nota 2).

Como os compostos alcalino-terrosos que ficam mencionados só podem existir no precipitado produzido pelo sulfureto de ammonio quando a solução primitiva da substancia é acida, torna-se necessario, em tal caso, submeter este precipitado aos ensaios tendentes a descobrir os acidos oxalico e phosphorico antes de proceder á analyse definitiva, porque a escolha dos processos analyticos que convém empregar depende da presença ou ausencia d'aquelles compostos. — O *chromio* influe tambem na escolha do processo analytico; a sua presença denuncia-se pela côr verde da solução chlorhydrica do precipitado, se esta solução é sufficientemente concentrada.

1) *Acido oxalico*. — Ferve-se uma pequena porção do precipitado com uma solução concentrada de carbonato de sodio, filtra-se o liquido ainda fervente, acidula-se com acido acetico e juncta-se-lhe chloreto de calcio. Se este reagente produz precipitado branco, indica o acido oxalico.

2) *Acido phosphorico*. — Dissolve-se no acido azotico uma nova porção do precipitado produzido pelo sulfureto de ammonio, juncta-se-lhe molybdato de ammonio em excesso e aquece-se o liquido. Se se fórma precipitado amarello, é a prova da existencia do acido phosphorico.

Depois d'estes ensaios preliminares tracta-se o resto do precipitado pelo acido chlorhydrico diluido (1 vol. de acido de densidade 1,12 diluido em 5 volumes de agua), a frio, ou aque-

cendo apenas levemente. Se fica residuo *branco*, é simplesmente o enxofre que o acido poz em liberdade, e neste caso filtra-se e procede-se immediatamente á analyse da solução chlorhydrica. Se fica residuo *negro*, indica o níckel e o cobalto. Em ambos os casos a solução chlorhydrica póde conter todos os outros metaes d'este grupo, e os compostos alcalino-terrosos acima indicados.

### Residuo insolúvel no acido chlorhydrico

**Ni e Co.** — Ensaia-se na perola do borax uma pequenissima porção do residuo negro insolúvel no acido chlorhydrico. Se a perola toma côr vermelho-escura na chamma exterior, tornando-se opaca (cinzenta) na chamma interior, indica o níckel; se toma côr azul, indica o cobalto, e neste caso é necessario procurar tambem o níckel.

Dissolve-se o resto dos sulfuretos na agua regia, evapora-se o excesso do acido, neutralisa-se o residuo por algumas gottas de carbonato de sodio, juncta-se azotito de potassio em excesso, depois acido acetico, e deixa-se repousar por algum tempo (pelo menos 12 horas). Se se fórma precipitado amarello, indica o *cobalto* (ensaio com o borax — perola azul). Filtra-se e tracta-se o liquido pela soda caustica. Se este reagente fórma precipitado verde-claro, indica o *níckel* (ensaio com o borax — perola vermelha a quente, quasi incolor depois de fria).

### Solução chlorhydrica

Ferve-se a solução chlorhydrica, para expulsar o acido sulfhydrico, depois juncta-se-lhe chlorato de potassio por pequenas porções, para transformar em chloreto ferrico todo o chloreto ferroso que póde existir no liquido <sup>1</sup>, continuando a aquecer até que o cheiro do chloro desapareça completamente, neutralisa-se o acido livre pelo carbonato de sodio e analysa-se por um dos methodos seguintes:

---

<sup>1</sup> Esta operação é inutil, quando o precipitado produzido pelo sulfureto de ammonio é perfeitamente branco, porque neste caso não contém ferro.

## A. Na ausencia dos oxalatos e dos phosphatos

Quando a solução não contém chromio, pôde-se empregar qualquer dos methodos que vão indicados; quando contém chromio<sup>1</sup>, é necessario empregar o segundo methodo, porque este metal é precipitado incompletamente pelo acetato de sodio.

*Primeiro methodo.* — A solução chlorhydrica deve ser tractada pelo carbonato de sodio até que principie a formar-se precipitado permanente, que se fará desaparecer por meio do acido acetico; juncta-se depois *acetato de sodio* em pequeno excesso, faz-se ferver até que, interrompendo a ebullição, o precipitado se deposite facilmente e o liquido fique incolor<sup>2</sup>, filtra-se o liquido e lava-se o precipitado sobre o filtro com agua fervente.

O precipitado contém os oxydos da formula  $M^2O^3$ , isto é, o oxydo ferrico e a alumina, e o liquido filtrado contém os oxydos da formula  $MO$ , ou os oxydos de manganés e zinco.

**Fe e Al.** — Dissolve-se o precipitado no acido chlorhydrico, juncta-se-lhe soda caustica em excesso, aquece-se e filtra-se. O precipitado produzido pela soda contém o *ferro*, e o liquido filtrado contém a *alumina*. — Para verificar a presença do ferro dissolve-se o precipitado no acido chlorhydrico e juncta-se-lhe prussiato amarello, que produz precipitado azul. Reconhece-se a presença da alumina junctando ao liquido alcalino acido chlorhydrico até á reacção acida, e depois ammoniaco em excesso, que produz precipitado branco flocoso.

**Mn e Zn.** — O liquido separado do ferro e alumina, que deve ser incolor, tractado pelo acido sulphydrico dá precipitado

---

<sup>1</sup> Quando a solução primitiva da substancia contém um sal de chromio, apresenta côr verde ou violeta; quando contém um chromato, apresenta côr amarella ou vermelha, e torna-se verde pela acção do acido sulphydrico, podendo então ser confundida com a côr dos saes de nickel. Mas quando a solução chlorhydrica dos sulfuretos do terceiro grupo apresenta a côr verde, esta côr só pôde ser devida a um sal de chromio, o qual pôde já ter sido reconhecido nos ensaios preliminares pela côr verde da perola do borax, ou pela fusão da substancia com soda e nitro sobre a folha de platina. A ausencia d'estes phenomenos denota a ausencia do chromio.

<sup>2</sup> Se, quando se interrompe a ebullição, o liquido não fica incolor, é porque a quantidade do acetato de sodio não foi bastante grande, ou o liquido não ferveu sufficientemente.

branco de sulfureto de *zinco*. Depois da precipitação completa e separação do sulfureto de zinco, o liquido filtrado, tractado pelo ammoniaco e sulfureto de ammonio, fórma precipitado côr de carne de sulfureto de *manganés*.

*Segundo methodo.* — Juncta-se á solução chlorhydrica do precipitado, preparada como acima fica dicto e completamente fria, um excesso de *carbonato de baryo* reduzido a pó fino e diluido em agua, e agita-se a mistura frequentes vezes durante doze a vinte e quatro horas, ou até que o liquido pareça completamente incolor; filtra-se o liquido e lava-se o *precipitado*, que pôde conter o oxydo ferrico, a alumina e o oxydo de chromio, junctamente com o excesso de carbonato de baryo. O *liquido filtrado* pôde conter os oxydos de manganés e zinco, e o chloreto de baryo formado nesta reacção.

**Fe, Cr e Al.** — Dissolve-se o precipitado no acido chlorhydrico, aquece-se o liquido e precipita-se o baryo pelo acido sulfurico, filtra-se para separar o sulfato de baryo, neutralisa-se a maior parte do acido pelo carbonato de sodio e ferve-se com soda caustica, que precipita os oxydos de *ferro* e *chromio* deixando a *alumina* em solução.

Secca-se o precipitado produzido pela soda caustica, funde-se com carbonato de sodio e nitro sobre uma lamina de platina, tracta-se por agua a massa fundida e filtra-se. O oxydo ferrico fica no residuo insolavel na agua, e pôde ser dissolvido no acido chlorhydrico para se verificar a sua existencia por meio do prussiato amarello; o oxydo de chromio passa ao estado de chromato alcalino, e dissolve-se na agua formando liquido amarello, que, acidulado pelo acido acetico e tractado pelo acetato de chumbo, dá precipitado amarello de chromato de chumbo.

A alumina, que pôde existir em solução na soda caustica, reconhece-se pelo acido chlorhydrico e ammoniaco em excesso, como acima fica dicto.

**Mn e Zn.** — Aquece-se a solução e precipita-se o baryo por meio do acido sulfurico diluido, filtra-se e juncta-se carbonato de sodio ao liquido filtrado, ferve-se e filtra-se novamente. Ensaia-se uma parte do precipitado obtido por este reagente, aquecendo-o sobre uma lamina de platina com carbonato de sodio e nitro, que dá massa de côr verde-azulada, indicando a presença

do *manganés*. Dissolve-se o resto do precipitado no acido acetico e juncta-se-lhe hydrogenio sulfurado, que produz precipitado branco, indicando a presença do *zinco*.

Em lugar do carbonato de sodio, que precipita conjunctamente o manganés e o zinco, póde empregar-se a soda caustica em excesso, que precipita sómente o manganés e deixa o zinco em solução. O manganés reconhece-se pela reacção sobre a lamina de platina com o carbonato de sodio e nitro; o zinco reconhece-se pelo hydrogenio sulfurado na solução alcalina separada do manganés.

#### B. Em presença dos oxalatos e phosphatos

Se os ensaios preliminares mencionados precedentemente (pag. 119) fizeram conhecer no precipitado produzido pelo sulfureto de ammonio a presença do acido oxalico, evapora-se até á seccura a solução chlorhydrica do mesmo precipitado, calcina-se o residuo, a fim de transformar os oxalatos em carbonatos, e dissolve-se no acido chlorhydrico.— Se o precipitado não contém acido phosphorico junctamente com o acido oxalico, satura-se a solução chlorhydrica pelo ammoniaco e juncta-se-lhe sulfureto de ammonio, que precipita novamente os metaes do terceiro grupo, deixando em solução as terras alcalinas, que se achavam primitivamente em combinação com o acido oxalico. Dissolve-se este novo precipitado no acido chlorhydrico, aquece-se o liquido com o chlorato de potassio, neutralisa-se pelo carbonato de sodio, como acima fica dicto (pag. 120), e analysa-se por um dos methodos precedentemente descriptos. A solução que contém as terras alcalinas, separadas pelo sulfureto de ammonio, será analysada pelos methodos que adeante vão descriptos a proposito das bases do segundo grupo.

Se o precipitado contém ao mesmo tempo acido oxalico e acido phosphorico, decompõe-se o primeiro d'estes acidos pelo calor, dissolve-se o residuo da calcinação no acido chlorhydrico, ferve-se o liquido com o chlorato de potassio e neutralisa-se pelo carbonato de sodio como fica dicto, e analysa-se por um dos methodos que se seguem.

*Primeiro methodo.*— Tracta-se uma pequena porção da solução chlorhydrica pelo prussiato amarello ou pelo sulfocyanato de

potassio, a fim de verificar a existencia do *ferro*. Ao resto da solução preparada com as precauções já indicadas, juncta-se *acetato de sodio* e depois *chloreto ferrico* <sup>1</sup> em quantidade sufficiente para que o liquido apresente côr vermelho-escura; faz-se ferver até que o precipitado se deposite promptamente, quando se interrompe a ebulição, e o liquido fique perfeitamente incolor, filtra-se e lava-se o precipitado com agua fervente.

O *precipitado* contém todo o acido phosphorico em combinação com o oxydo ferrico e a alumina <sup>2</sup>; o *liquido filtrado* contém o manganés e o zinco, e as terras alcalinas que primitivamente estavam combinadas com os acidos oxalico e phosphorico.

**Al e H<sup>3</sup>PO<sup>4</sup>.** — Para reconhecer a *alumina* ferve-se o precipitado com soda caustica, separa-se o liquido alcalino do residuo insolavel, satura-se pelo acido chlorhydrico e juncta-se ammoniaco em excesso, que produz precipitado branco, indicando a alumina pura ou phosphatada <sup>3</sup>. — O *acido phosphorico* já fica reconhecido pelos ensaios preliminares indicados a pag. 119, e pelo mesmo reagente ali empregado se pode verificar a sua existencia no residuo insolavel na soda caustica. Para effectuar a separação do acido, dissolve-se este residuo no acido chlorhydrico, neutralisa-se pelo ammoniaco, juncta-se-lhe sulfureto de ammonio em excesso e filtra-se <sup>4</sup>. No liquido filtrado, desembaraçado do excesso do sulfureto de ammonio pela ebulição com o acido chlorhydrico e do enxofre que durante a ebulição se deposita, póde o acido phosphorico ser precipitado pelo ammoniaco e sulfato de magnesio.

**Mn, Zn, (Ba, Sr, Ca, Mg).** — Ao liquido separado do precipitado obtido pelo acetato de sodio e chloreto ferrico juncta-se

<sup>1</sup> O emprego do chloreto ferrico tem por fim a precipitação do acido phosphorico. A quantidade que tem de se empregar depende evidentemente das quantidades do ferro e do acido phosphorico existentes na solução.

<sup>2</sup> Se o chromio existe na solução primitiva, uma parte é precipitada pelo acetato de sodio junctamente com o ferro, outra parte fica no liquido filtrado.

<sup>3</sup> Para verificar se a alumina se acha combinada com o acido phosphorico, procede-se como fica dicto a pag. 91, nota 1.

<sup>4</sup> O precipitado negro produzido pelo sulfureto de ammonio póde conter o oxydo de chromio junctamente com o sulfureto de ferro. Para verificar a existencia do primeiro d'estes corpos dissolve-se o precipitado no acido chlorhydrico, ferve-se o liquido para expulsar o acido sulphydrico, oxyda-se pelo chlorato de potassio e precipita-se pelo ammoniaco. Secca-se o precipitado e funde-se numa lamina de platina ou num cadinho de porcellana com soda e nitro, procedendo como fica dicto a pag. 122.

chloreto de ammonio ammoniaco e sulfureto de ammonio, que precipita o *manganés* e o *zinco* deixando em solução as *terras alcalinas*, cuja analyse se fará pelos methodos que dizem respeito aos metaes do segundo grupo. Ensaia-se uma parte d'este precipitado sobre a lamina de platina com soda e nitro, para reconhecer o *manganés*. Dissolve-se o resto do precipitado no acido chlorhydrico, juncta-se acetato de sodio, que substitue o excesso do acido chlorhydrico livre pelo acido acetico, e precipita-se o *zinco* pelo acido sulfhydrico.

*Segundo methodo.*—Quando ha motivos para suspeitar a existencia do chromio na solução chlorhydrica, é preferivel empregar o *carbonato de baryo*, porque o acetato de sodio não effectua a separação completa d'aquelle metal, como acima fica dicto. Neste caso é necessario tractar primeiramente uma parte da solução pelo sulfato de ammonio ou pelo sulfato de calcio, que precipita o *baryo* e o *stroncio*, cuja separação se faz pelos methodos que serão indicados na analyse dos corpos do segundo grupo. Procura-se o *ferro* numa outra parte da solução por meio do prusiato amarello.

Ba, Cr  
Fe

Juncta-se ao resto da solução chlorhydrica perchloreto de ferro em quantidade sufficiente para que uma gotta do liquido posta num vidro de relógio dê com o ammoniaco precipitado amarello, evapora-se até quasi á seccura, dilue-se o residuo com agua, neutralisa-se quasi completamente o acido livre pelo carbonato de sodio, juncta-se carbonato de baryo em pequeno excesso, agita-se frequentes vezes, e deixa-se repousar até que o liquido se apresente incolor.

O *precipitado* contém o oxydo ferrico, a alumina, o oxydo de chromio, o acido phosphorico e o excesso do carbonato de baryo. O *liquido* contém o manganés, o zinco, o baryo e os outros metaes alcalino-terrosos.

Separa-se o precipitado por meio do filtro, lava-se com agua, dissolve-se no acido chlorhydrico, tracta-se pelo acido sulfurico, filtra-se para separar o sulfato de baryo, juncta-se-lhe ammoniaco, filtra-se, rejeita-se o liquido e analisa-se o precipitado, procedendo como fica dicto no methodo antecedente.

Ao liquido filtrado do precipitado produzido pelo carbonato de baryo juncta-se acido sulfurico e filtra-se; tracta-se o liquido

pelo ammoniaco, sal ammoniaco e sulfureto de ammonio para precipitar o zinco e o manganés, cuja analyse se faz como acima fica indicado. Ao liquido separado d'este precipitado juncta-se acido chlorhydrico para decompor o sulfureto de ammonio; ferve-se e filtra-se, se fôr necessario, satura-se pelo ammoniaco e juncta-se oxalato de ammonio para precipitar a *cal*. No liquido separado do oxalato de cal procura-se a *magnesia* pelo phosphato de sodio.

## II grupo: Ba, Sr, Ca, Mg

Reduz-se a pequeno volume por meio da evaporação o liquido separado do precipitado produzido pelo sulfureto de ammonio, juncta-se-lhe acido chlorhydrico em pequeno excesso, ferve-se e filtra-se para eliminar o enxofre que nesta operação se precipita. — Se uma pequena porção do liquido assim preparado, neutralizado pelo ammoniaco, dá com o phosphato de sodio precipitado branco, indica a presença das terras alcalinas, cuja analyse pôde ser feita por diferentes methodos.

*Primeiro methodo.* — Juncta-se ao liquido, depois de preparado como fica dicto e neutralizado pelo ammoniaco, um excesso d'uma solução de *sulfato de ammonio*, ferve-se por algum tempo e filtra-se. O precipitado pôde conter os sulfatos de baryo e stroncio; o liquido filtrado pôde conter o calcio, o magnesio e os alcalis.

**Ba e Sr.** — Lava-se o precipitado e ferve-se por dez minutos com um excesso da *mistura de sulfato e carbonato de sodio* (v. pag. 10, nota 4): o sulfato de stroncio transforma-se em carbonato e o sulfato de baryo fica inalterado. Filtra-se, regeita-se o liquido, lava-se o precipitado com agua quente e tracta-se pelo acido chlorhydrico diluido, que dissolve o carbonato de *stroncio* (com effervescencia) e deixa o sulfato de *baryo*. — Pôde verificar-se a presença do baryo neste residuo insolavel no acido chlorhydrico, lavando-o com agua e introduzindo-o na chamma do maçarico, ou desaggregando-o pela fusão com os carbonatos alcalinos, como fica dicto a proposito das substancias insolueis na agua e nos acidos (pag. 95). Para verificar a presença do stroncio, evapora-se a solução chlorhydrica até á seccura e introduz-se uma parcella do residuo na chamma, que apresentará côr vermelho-carmim; o resto do residuo, dissolvido na agua e tractado

pelo sulfato de calcio, dá precipitado branco de sulfato de stroncio, o qual só apparece depois de passado algum tempo.

**Ca e Mg.** — Dilue-se com agua o liquido que se separou dos sulfatos de baryo e stroncio, ou o liquido em que o sulfato de ammonio não produziu precipitado, e juncta-se-lhe oxalato de ammonio. Se este reagente fórma precipitado branco insolavel no acido acetico, indica o *calcio*. Numa pequena porção do liquido separado do precipitado produzido pelo oxalato de ammonio procura-se o *magnesio* por meio do phosphato de sodio e ammoniaco.

**Segundo methodo.** — Juncta-se ao liquido acido, preparado como acima fica dicto e em que o phosphato de sodio fez conhecer a presença das terras alcalinas, sal ammoniaco, ammoniaco e *carbonato de ammonio*, aquece-se brandamente e filtra-se. O precipitado póde conter os carbonatos de baryo, stroncio e calcio; o liquido filtrado póde conter o magnesio e os alcalis.

**Ca.** — Lava-se o precipitado, dissolve-se na menor quantidade possivel de acido chlorhydrico diluido e evapora-se até á seccura, dissolve-se o residuo na agua e tracta-se uma pequena porção da solução pelo *sulfato de calcio* em excesso. Se este reagente não produz precipitado no espaço de dez ou quinze minutos, mostra a ausencia do baryo e do stroncio, e neste caso procura-se o *calcio* numa segunda porção da solução aquosa por meio do oxalato de ammonio.

**Sr.** — Se o sulfato de calcio produz precipitado, não immediatamente mas sómente depois de um certo espaço de tempo, mostra a ausencia do baryo e a presença do *stroncio*, podendo existir tambem o *calcio* na solução. — Para verificar a existencia simultanea d'estes dois corpos, juncta-se a uma nova porção da solução dos chloretos sulfato de ammonio em excesso, ferve-se por algum tempo e filtra-se para separar o sulfato de stroncio, que fica insolavel. No liquido filtrado e diluido com agua reconhece-se o *calcio* por meio do oxalato de ammonio; na parte que ficou sobre o filtro póde reconhecer-se o stroncio pela côr da chamma, introduzindo algumas parcellas do sulfato primeiramente na chamma reductora para o transformar em sulfureto, humedecendo-o depois com acido chlorhydrico e introduzindo-o na chamma exterior.

**Ba.** — Se o sulfato de calcio produz precipitado immediata-

mente, mostra a presença do *baryo*, e neste caso é necessario tomar tambem em consideração o stroncio e o calcio.

1) Ferve-se a solução dos chloretos com um excesso da *mistura de sulfato e carbonato de sodio*, procedendo exactamente como fica dicto no primeiro methodo. O precipitado póde conter os carbonatos de calcio e stroncio, que se dissolvem no acido chlorhydrico, junctamente com o sulfato de baryo insolavel; este ultimo póde ser submettido ao tractamento indicado no primeiro methodo. — Para verificar a presença do stroncio e do calcio evapora-se a solução chlorhydrica até á seccura, tracta-se o residuo pela agua, e procede-se com a solução como acima fica dicto na investigação do stroncio; ou divide-se a solução aquosa em duas partes e juncta-se a uma d'ellas sulfato de calcio. Se este reagente produz precipitado depois de um certo espaço de tempo, indica o *stroncio*, e neste caso juncta-se á outra parte da solução sulfato de potassio, ferve-se e filtra-se, e procura-se no liquido filtrado o *calcio* por meio do oxalato de ammonio; se não produz precipitado, procura-se immediatamente o calcio na segunda parte da solução.

2) Em logar da mistura do sulfato e carbonato de sodio póde empregar-se o alcool para separar o baryo do stroncio e calcio. Para este effeito evapora-se até á seccura a solução aquosa dos chloretos, reduz-se o residuo a pó e aquece-se com alcool absoluto, que dissolve os chloretos de calcio e stroncio, e deixa insolavel o chloreto de baryo; este ultimo, depois de lavado com uma nova porção de alcool absoluto, póde ser introduzido na chamma de ensaio, á qual dará côr esverdeada. Juncta-se ao liquido alcoolico um egual volume de agua, depois algumas gottas de acido fluosilicico para precipitar uma pequena quantidade de baryo que o alcool póde ter dissolvido, filtra-se depois de algumas horas de repouso e juncta-se-lhe acido sulfurico para precipitar o stroncio e o calcio. Separa-se o precipitado por meio do filtro e lava-se com alcool, ferve-se com carbonato de sodio, separa-se de novo por meio do filtro e lava-se com agua quente, dissolve-se no acido chlorhydrico, evapora-se o liquido até á seccura, tracta-se o residuo pela agua, e na solução dividida em duas partes procura-se o stroncio e o calcio, como precedentemente fica dicto (Fresenius).

**Mg.** — Juncta-se phosphato de sodio a uma pequena porção do liquido separado do precipitado produzido pelo carbonato de

ammonio, e agita-se. Se este reagente produz precipitado branco e crystallino, indica a presença do magnésio <sup>1</sup>.

### I grupo: K, Na, NH<sup>3</sup>

Quando uma pequena porção do liquido que se separou do baryo, stroncio e calcio por qualquer dos methodos que ficam descriptos, tractada pelo phosphato de sodio não deu precipitado, indica a ausencia do magnésio. Neste caso evapora-se até á seccura uma nova porção do mesmo liquido, calcina-se o residuo para expulsar os saes ammoniacaes e, se depois d'esta operação fica ainda residuo, procede-se á investigação dos metaes alcalinos como abaixo vai indicado.

Quando, porém, o phosphato de sodio faz conhecer a presença do magnésio, é necessario eliminar este metal antes de proceder á investigação do potassio e do sodio. Consegue-se este resultado por differentes methodos, mas o que mais ordinariamente se emprega é o seguinte: — Evapora-se até á seccura o resto do liquido de que se empregou uma pequena porção para reconhecer a presença do magnésio, e calcina-se o residuo para expulsar os saes ammoniacaes; aquece-se este residuo com agua, junta-se-lhe *agua de baryta* (ou *leite de cal*) em pequeno excesso, ferve-se e filtra-se para separar a parte solida, que contém a magnesia no estado de hydrato. Concentra-se pela evaporação o liquido filtrado, precipita-se o excesso de baryta (ou de cal) pelo carbonato de ammonio e ammoniaco aquecendo brandamente, filtra-se, evapora-se o liquido até á seccura e calcina-se o residuo, dissolve-se novamente em pequena quantidade de agua, filtra-se se fôr necessario, acidula-se com acido chlorhydrico e evapora-se até á seccura.

**K e Na.** — A investigação do potassio e do sodio no residuo privado das terras alcalinas e dos saes ammoniacaes como acima fica dicto, faz-se muito facilmente por via secca, introdu-

---

<sup>1</sup> Nas analyses em que se exige toda a exactidão é necessario, antes de proceder á investigação do magnésio, tractar o liquido pelo sulfato de ammonio e depois pelo oxalato para precipitar pequenas quantidades de baryo e calcio que poderiam existir em solução, porque os carbonatos respectivos não são absolutamente insolueis num liquido que contém chloreto de ammonio (Fresenius).

zindo algumas parcellas d'este residuo na chamma de ensaio mediante um fio de platina: o *potassio* produz côr violeta, e o *sodio* côr amarello-intensa. Se os dois metaes existem conjunctamente no residuo, a côr violeta só se pôde ver por meio d'um vidro azul, como fica dicto a pag. 5. — Por via humida reconhece-se o potassio, dissolvendo o residuo em pequena quantidade de agua e tractando a solução pelo acido tartrico, ou antes pelo chloreto de platina (v. pag. 4). Se a quantidade do potassio é muito pequena, é necessario evaporar até á seccura o liquido a que se junctou o chloreto de platina e tractar o residuo por algumas gottas de agua, ou por agua e alcool, a fim de se obter o precipitado amarello de chloreto duplo de platina e potassio.

$\text{NH}^3$ . — O ammoniaco reconhece-se sempre numa porção da solução (ou da substancia) primitiva, aquecendo-a com soda caustica. O cheiro do gaz que se desenvolve, a reacção sobre o papel de tornesol vermelho, os fumos brancos produzidos pela aproximação d'uma vareta de vidro molhada em acido chlorhydrico, e a acção sobre o sulfato de cobre, não deixam duvida alguma sobre a presença do ammoniaco.

### Investigação dos acidos

Quando se tracta de reconhecer a presença dos diferentes acidos que mais frequentemente existem nas substancias mineraes, nos productos industriaes, etc., convém não só recordar as condições de solubilidade que ficam expostas a pag. 86, a fim de evitar operações inuteis, mas tambem ter em vista o embaraço que muitas vezes pôde causar a presença de certos metaes, especialmente dos que pertencem aos tres ultimos grupos. Assim, por exemplo, quando se procura o acido sulfurico por meio do chloreto de baryo num liquido em que se achou a prata, obtem-se precipitado branco de chloreto de prata, que pela sua insolubilidade nos acidos se confunde com o sulfato de baryo. Neste caso será necessario eliminar primeiramente a prata, ou empregar o azotato de baryo em lugar do chloreto para precipitar o acido sulfurico. — O azotato de prata produz nas soluções dos chloretos precipitado branco de chloreto de prata, soluvel no ammoniaco. Se a solução contém o chloreto mercurico, o ammoniaco dissolve realmente o chloreto de prata, mas ao mesmo tempo fórma com

o sal mercurico um precipitado branco insolúvel (v. pag. 40). Neste caso, e em todos os outros em que o liquido contém corpos susceptiveis de serem precipitados pelo ammoniaco, será necessario separar e lavar o precipitado produzido pelo sal da prata, antes de ensaiar sobre elle a acção solvente do ammoniaco.—O sulfato de magnésio e ammoniaco formam nas soluções dos phosphatos precipitado branco de phosphato duplo, soluvel nos acidos e insolúvel no ammoniaco. Se no liquido existem metaes que o ammoniaco póde precipitar, é impossivel reconhecer com segurança o acido phosphorico por meio d'estes reagentes. Neste caso é necessario eliminar primeiramente aquelles metaes por meio dos reagentes apropriados, ou empregar o molybdato de ammonio nas condições que foram expostas a pag. 78, isto é, acidulando o liquido pelo acido azotico.

Para facilitar a analyse convém, portanto, em grande numero de casos, precipitar as bases antes de proceder á investigação dos acidos, de modo que no liquido fiquem sómente os alcalis. A precipitação das bases ou dos metaes do quarto e quinto grupos faz-se pelo acido sulfhydrico, sendo necessario, depois da separação dos sulfuretos, expulsar pelo calor o excesso do reagente, e neutralisar exactamente o liquido pelo ammoniaco ou pelo carbonato de sodio puro. Para precipitar os metaes do segundo e terceiro grupos juncta-se á solução um excesso de carbonato de sodio, aquece-se e filtra-se. O liquido filtrado, que contém todos os acidos combinados com os alcalis, e junctamente um excesso de carbonato de sodio, poderá ser exactamente neutralizado pelo acido chlorhydrico, azotico ou acetico, devendo o acido ser empregado por gottas e o liquido brandamente aquecido para expulsar o acido carbonico. Evidentemente, a solução assim preparada só poderá servir para a investigação dos acidos differentes d'aquelle que foi empregado para decompor o excesso de carbonato de sodio.

Se a substancia de que se tracta é insolúvel na agua mas soluvel nos acidos, reduz-se a pó fino e ferve-se por algum tempo com uma solução concentrada de carbonato de sodio, devendo o liquido ser filtrado ainda quente; ou funde-se em um cadinho de platina ou de porcellana <sup>1</sup> com quatro partes de carbonato duplo de

---

<sup>1</sup> A escolha do cadinho depende da presença ou ausencia das substan-

potassio e sodio, ferve-se com agua o residuo da fusão e filtra-se. O liquido alcalino obtido por qualquer d'estes meios, depois de neutralizado como acima fica dicto, poderá servir para a investigação dos acidos. No residuo insolavel que ficou sobre o filtro podem existir ainda os phosphatos alcalino-terrosos junctamente com os diferentes carbonatos. Para reconhecer o acido phosphorico, dissolve-se este residuo no acido azotico e tracta-se a solução pelo molybdato de ammonio (pag. 78).

1. Nos ensaios preliminares e na investigação das bases reconhece-se a presença de diferentes acidos, taes como o *acido carbonico*, os *acidos arsenioso* e *arsenico*, o *acido chromico*, *acido sulfhydrico* (enxofre), a *silica*, etc. Para reconhecer os acidos restantes é necessario empregar diferentes porções da solução.

Reconhece-se o *acido sulfurico* por meio do chloreto de baryo, que dá precipitado branco insolavel nos acidos.

Reconhece-se o *acido phosphorico* por meio do sulfato de magnésio (com ammoniaco e chloreto de ammonio), que fórma precipitado branco (pag. 77); ou pelo molybdato de ammonio, que dá precipitado amarello (pag. 78). Como o acido phosphorico se não distingue do acido arsenico por nenhuma d'estas reacções, se no liquido existe este ultimo acido, é necessario precipitar o arsenico pelo acido sulfhydrico antes de procurar o acido phosphorico.

Reconhece-se o *acido borico* por meio do papel de curcuma <sup>1</sup> numa porção do liquido acidulado pelo acido chlorhydrico (pag. 80).

Reconhece-se o *acido oxalico* pelo sulfato (ou o chloreto) de calcio, que dá precipitado branco insolavel no acido acetico (pag. 81). O oxalato de calcio distingue-se do phosphato, pela solubilidade d'este ultimo no acido acetico.

---

cias que podem atacar a platina (v. pag. 103) ou a porcellana (v. pag. 82, nota 1). Se a fusão se faz em cadinho de porcellana, será necessario fazer uma solução chlorhydrica da substancia primitiva, para reconhecer a silica pelo processo indicado a pag. 83, n.º 8.

<sup>1</sup> Os acidos chlorico, chromico e iodhydrico impedem a reacção do acido borico sobre o papel de curcuma. Se estes acidos existem na solução, é necessario destruir o 1.º pelo calor (v. pag. 66), o 2.º pelo acido sulfuroso (v. pag. 74), e precipitar o 3.º pelo sulfato de prata, antes de procurar o acido borico — (*Fresenius*).

Se fôr necessario reconhecer a *silica*, evapora-se uma parte da solução até á seccura, procedendo como fica dicto a pag. 83.

2. Juncta-se azotato de prata a uma porção da solução acidulada pelo acido azotico.

*a.* Se este reagente produz precipitado perfeitamente branco, indica o *chloro* e o *cyanogenio*. A presença d'este ultimo reconhece-se pelo cheiro particular que a solução apresenta, especialmente quando se lhe juncta um acido, e pela reacção do sal ferroso-ferrico (pag. 70); no caso contrario o precipitado indica sómente o *chloro*.—Para reconhecer o *chloro* em presença do *cyanogenio*, lava-se, secca-se e calcina-se o precipitado produzido pelo sal de prata (para decompor o cyaneto), funde-se o residuo com carbonato duplo de potassio e sodio, ferve-se com agua e filtra-se. No liquido filtrado e acidulado com acido azotico reconhece-se a presença ou ausencia do *chloro*, empregando novamente o azotato de prata.

*b.* Se o precipitado produzido pelo azotato de prata não é perfeitamente branco, é necessario tomar em consideração o *chloro*, *bromo*, *iodo* e *cyanogenio*.

Pelos caracteres que ficam mencionados, reconhece-se facilmente a presença do *cyanogenio*. Se esta substancia existe na solução, elimina-se pelo processo indicado em *a.*, e na solução aquosa do residuo da fusão procura-se o *iodo*, *bromo* e *chloro* pelo modo seguinte:

**I e Br.**—Juncta-se cozimento de amido a uma pequena porção da solução neutra ou fracamente acidulada pelo acido sulfurico e depois uma ou duas gottas de acido azotico fumante. Se o liquido apresenta côr azul, indica a presença do *iodo*. Em logar do amido e do acido azotico póde empregar-se o *chloroformio* ou o sulfureto de carbonio e agua de *chloro*, em cujo caso se obtém côr violeta (v. pag. 69).—Para reconhecer o *bromo*, juncta-se ao liquido que serviu para a investigação do *iodo* agua de *chloro* gotta a gotta, agitando o liquido a cada addição do reagente até que a côr azul desapareça; juncta-se depois d'isto mais agua de *chloro* em pequena quantidade e agita-se o liquido com o *chloroformio* ou o sulfureto de carbonio perfeitamente incolor. Se este reagente apresenta côr amarella ou avermelhada, mostra a presença do *bromo*.

**Cl.**—Quando o bromo não existe na solução junctamente com o iodo, pôde reconhecer-se facilmente o chloro no precipitado que o azotato de prata produziu, tractando-o pelo ammoniaco diluido, filtrando o liquido ammoniacal e junctando-lhe acido azotico, que deve dar precipitado branco de chloreto de prata (v. pag. 37, n.º 3). Quando, porém, a solução contém ao mesmo tempo o iodo e o bromo, a investigação do chloro deve ser feita pelo processo que dá o acido chlorochromico (v. pag. 67, n.º 2).—Juncta-se carbonato de sodio e bichromato de potassio a uma porção da solução, evapora-se até á seccura e funde-se o residuo num cadinho de porcellana. Depois do arrefecimento introduz-se em uma pequena retorta a massa fundida (dividida em pequenos fragmentos) e submete-se á distillação com acido sulfurico. Se durante esta operação se desenvolvem vapores vermelhos que se dissolvem no ammoniaco ou na soda caustica, formando liquido amarello em que se reconhece o chromio (pela ebullição com alcool, etc., v. pag. 74), mostram que na solução primitiva existia o *chloro*.

3. O *acido chlorico* reconhece-se pela reacção do acido sulfurico sobre a substancia solida (v. pag. 66).

O *acido azotico* reconhece-se pela reacção do acido sulfurico e sulfato ferroso (v. pag. 65).—Os acidos chlorico, chromico e iodhydrico embarçam mais ou menos esta reacção, e por isso a nota que diz respeito á investigação do acido borico tem applicação ao acido azotico.

#### Analyse das substancias insolueis na agua e nos acidos

O residuo insoluel na agua regia (pag. 106) pôde conter os corpos seguintes:

a. *Chloreto, brometo, iodeto e cyaneto de prata*<sup>1</sup>; *chloreto e sulfato de chumbo*.

b. *Sulfatos de baryo, stroncio e calcio; silica* (e diferentes silicatos); certos oxydós fortemente calcinados ou naturaes, como

---

<sup>1</sup> Se a substancia foi fervida por muito tempo na agua regia, o brometo, iodeto e cyaneto de prata decompõem-se passando ao estado de chloreto, e por isso não podem ser encontrados no residuo insoluel.

a *alumina* (e alguns aluminatos), o *oxydo de chromio*, o *oxydo ferrico*, o *ferro chromado* e o *oxydo de estanho*; o *fluoreto de calcio*; o *enzofre* e o *carvão*.

Os ensaios descriptos a pag. 94 fazem conhecer a presença ou ausencia do *carvão* e do *enzofre*. Depois de eliminadas estas substancias pela calcinação, um ensaio com o sulfureto de ammonio faz conhecer a presença ou ausencia dos compostos de prata e chumbo acima indicados.

a) Se o ensaio precedente fez conhecer os compostos de prata e chumbo, ferve-se o residuo com uma solução concentrada de *acetato de ammonio* que dissolve o sulfato e o chloreto de chumbo. No liquido filtrado reconhece-se o *chumbo* por meio do acido *sulphydrico*, o *chloro* pelo nitrato de prata e o *acido sulfurico* pelo chloreto de baryo.—Tracta-se a parte insolavel por uma solução de cyaneto de potassio, que dissolve os compostos da prata; acidulando a solução pelo acido azotico diluido, estes compostos precipitam-se e podem ser analysados como fica dicto a pag. 133, b. Se o cyaneto de potassio deixa um residuo, analisa-se como abaixo vai indicado.

b) Se o sulfureto de ammonio manifestou a ausencia dos compostos do chumbo e da prata, funde-se a substancia em um cadinho de platina com igual quantidade de nitro e quatro vezes o seu peso de carbonato de potassio e sodio, ferve-se com agua a massa fundida, filtra-se e lava-se o residuo.—Se o liquido é amarello, indica o *chromio*, o qual pôde ser posto em evidencia pela ebullicão com o alcool numa parte do liquido acidulado com acido chlorhydrico. Numa segunda porção do liquido procura-se o *acido sulfurico* por meio do chloreto de baryo e acido chlorhydrico. A uma outra porção do mesmo liquido juncta-se acido chlorhydrico até reacção acida e aquece-se para expulsar o acido carbonico, juncta-se ammoniaco até reacção alcalina, aquece-se e filtra-se; juncta-se chloreto de calcio, deixa-se repousar, filtra-se, lava-se e secca-se o precipitado, que servirá para reconhecer o *fluor* (pag. 89, nota 2). No resto do liquido procura-se a *silica*<sup>1</sup> pelo processo indicado a pag. 83; no li-

---

<sup>1</sup> Quando se tracta de reconhecer a presença dos *alcalis* nos silicatos, não pôde evidentemente effectuar-se a desagregação pelo carbonato de sodio. Neste caso funde-se a substancia reduzida a pó fino com quatro a

quido separado da silica podem achar-se ainda as bases soluveis nos alcalis causticos, taes como a *alumina*, etc.

Dissolve-se no acido chlorhydrico o residuo da fusão insolúvel na agua, e procede-se á investigação das bases pelos methodos ordinarios. — Se o acido chlorhydrico deixa residuo insolúvel, este pôde conter silica, oxydo de estanho, que é difficilmente atacado pelos carbonatos alcalinos; o fluoreto de calcio. e o ferro chromado, cuja desagregação é das mais difficeis.

O *fluoreto de calcio* é facilmente decomposto pelo acido sulfurico, que põe o fluor em liberdade (pag. 89, nota 2); em presença da silica ou dos silicatos desenvolve-se fluoreto de silicio, que não ataca o vidro, mas que se decompõe pela agua, dando deposito de silica. A experiencia pôde fazer-se com uma gotta de agua suspensa na extremidade d'uma vareta de vidro, que se aproxima da abertura do cadinho em que se tracta a substancia pelo acido sulfurico. O *oxydo de estanho* reconhece-se pelos ensaios indicados a pag. 94. Fundido com carbonato de sodio e enxofre em cadinho de porcellana, converte-se em sulfo-sal solúvel na agua; o acido chlorhydrico precipita d'esta solução o sulfureto amarello ( $\text{SnS}^2$ ). Para desagregar o *ferro chromado*, reduz-se a substancia a pó impalpavel e funde-se por meia hora em cadinho de platina com dez a doze vezes o seu peso de sulfato acido de potassio. Deixa-se arrefecer, reduz-se a pó a massa fundida, mistura-se com egual quantidade de carbonato de sodio, aquece-se até á fusão e juncta-se-lhe pouco a pouco uma quantidade egual de nitro ou de chlorato de potassio, continuando a aquecer e agitando constantemente a massa em fusão. Depois do arrefecimento ferve-se com agua e filtra-se; o liquido contém o *chromio* no estado de chromato alcalino.

---

cinco vezes o seu peso de baryta caustica, tracta-se a massa fundida por acido chlorhydrico, precipita-se por ammoniaco e carbonato de ammonio. filtra-se o liquido, evapora-se até á seccura e calcina-se; tracta-se o residuo por agua, repete-se a precipitação pelo ammoniaco e carbonato de ammonio, evaporação do liquido e calcinação do residuo, e procede-se á investigação dos alcalis, como se disse a pag. 129.

---

## TERCEIRA PARTE

### ANALYSES ESPECIAES

#### 4. Investigação do arsenico e dos principaes venenos metallicos

De todas as substancias mineraes reputadas venenosas, o acido arsenioso é a que maior numero de vezes tem sido empregada com o fim de causar a morte<sup>1</sup>, e tambem a que tem feito maior numero de victimas. Concorrem para este resultado a grande violencia da acção que esta substancia exerce sobre o organismo, a ausencia do cheiro e do sabor, e a facilidade com que podem obter-a aquelles que tentam contra a vida alheia ou contra a propria existencia.

O acido arsenioso denuncia-se muitas vezes por suas propriedades physicas no meio de differentes substancias, e presta-se facilmente ás reacções chimicas que o caracterizam. Mas quando as materias submettidas á analyse (materias suspeitas) são de natureza organica, taes como restos de alimentos, bebidas ou liquidos córados e viscosos, materias do vomito, urinas, tubo di-

<sup>1</sup> Desde 1859 até junho de 1871 (11 1/2 annos) effectuaram-se no gabinete de chimica da faculdade de Medicina e no Laboratorio Chimico da Universidade de Coimbra 98 exames chimico-legaes (v. *Instituto de Coimbra*, 1872, t. 15, pag. 53), e desde junho de 1871 até setembro de 1890 (19 annos e 2 mezes) effectuaram-se 135, o que faz um total de 233 casos suspeitos no espaço de 30 annos e 8 mezes. D'estes 233 exames 68 deram resultados negativos, 135 mostraram a presença do arsenico e 30 fizeram descobrir differentes substancias entre as quaes se conta o aloes, o acido benzoico, o acido phenico, os calomelanos, o carbonato de magnésio, areia e outras que não são verdadeiramente venenosas.

gestivo e seus contentos, figado, baço, etc., como ordinariamente acontece nos casos de envenenamento real ou supposto, a existencia do arsenico, assim como a dos venenos metallicos, raras vezes pôde ser verificada sem previa destruição d'estas materias organicas, que impedem mais ou menos as reacções caracteristicas da maior parte das substancias mineraes.

1) *Exame preliminar.* — Sendo o acido arsenioso pouco solúvel na agua fria, como fica dicto em outra parte (pag. 56), e ainda menos solúvel nos liquidos organicos, acha-se algumas vezes este veneno em pó ou em pequenos fragmentos brancos de aspecto semelhante ao da porcellana, mais ou menos angulosos e duros, adherente ás materias solidas ou no fundo dos vasos que contém materias liquidas, quando se procede a um minucioso exame das differentes materias suspeitas. — Para descobrir estes fragmentos, agitam-se as materias solidas (alimentos, materias do vomito, contentos do estomago e intestinos, etc.) em uma capsula de porcellana com agua distillada, decanta-se o liquido junctamente com as substancias que se acham em suspensão, repete-se este tractamento e examina-se a parte que pela sua maior densidade fica no fundo da capsula. Se entre as materias suspeitas existem órgãos extrahidos do cadaver, é necessario examinar com especialidade o estomago, estendendo-o sobre uma lamina de vidro ou de porcellana e separando por meio d'uma pinça todos os fragmentos que podem apparecer engastados na sua superficie interna, onde ordinariamente se observa inflammação mais ou menos circumscripta.

Quando por este meio se consegue isolar um certo numero de grãos ou fragmentos com os caracteres physicos acima indicados, é facil verificar a presença do arsenico. Para este fim, introduz-se um d'estes fragmentos num tubo de vidro de 1<sup>cent.</sup> de diametro e 15 de comprimento pouco mais ou menos, fechado numa das extremidades cujo diametro, numa certa extensão, deve ser metade menor que o do resto do tubo; faz-se entrar nesta parte estreita do tubo um cylindro de carvão previamente calcinado, introduz-se o tubo na chamma d'uma alampada, tendo-o na posição horizontal até que o carvão se torne incandescente, e inclinando-o depois de modo que a extremidade em que se acha o fragmento suspeito fique tambem mettida na chamma. Se existe o acido arsenioso, os vapores d'esta substancia, passando pelo

carvão incandescente, formam na parte fria do tubo um anel brilhante de arsenico reduzido. Este anel brilhante pôde ser deslocado facilmente pela acção do calor.

Cortando a extremidade do tubo em que se acha o carvão, e aquecendo a parte que contém o anel arsenical, tendo o tubo em posição inclinada (30 a 35°), o arsenico volatilisa-se e, em virtude da corrente de ar que se estabelece, passa ao estado de acido arsenioso, depositando-se a certa distancia na parte superior do tubo. Lava-se esta parte do tubo com agua acidulada pelo acido chlorhydrico e tracta-se o liquido pelo hydrogenio sulfurado, que deve formar flocos amarellos de sulfureto de arsenico, facilmente soluveis no ammoniaco e no sulfureto de ammonio.

Quando se dispõe de sufficiente quantidade de fragmentos suspeitos, é conveniente verificar outros caracteres dos compostos arsenicaes, especialmente o cheiro alliáceo mencionado a pag. 59, a precipitação pelo acido sulfhydrico e pelo azotato de prata na solução aquosa d'estes fragmentos preparada nas condições que foram indicadas a proposito do acido arsenioso (pag. 57 e 58), e a reacção do azotato de prata sobre o residuo da oxydação effectuada numa capsula de porcellana por meio do acido azotico (pag. 58, 2).

2) *Destruição das materias organicas.*—Quando as operações que ficam indicadas não mostram a presença do acido arsenioso (ou de qualquer outra substancia mineral venenosa), ou quando se tracta de averiguar se o veneno penetrou no interior dos órgãos, é necessario destruir a materia organica, procedendo separadamente com as differentes materias suspeitas.

Numerosos processos têm sido empregados para effectuar a destruição ou a transformação das materias organicas, e quasi todos foram inventados com o fim especial de descobrir o arsenico. Muitos d'estes processos estão completamente abandonados, e o que mais se emprega actualmente é o de *Fresenius* e *Babo*, que tem a vantagem de servir para a investigação de todos os venenos metallicos.—Este processo consiste em aquecer as materias suspeitas, convenientemente divididas (o estomago, intestinos, figado e outros órgãos cortados em pequenos pedaços por meio de uma thesoura), em uma capsula de porcellana ou em um balão de vidro a bm. com acido chlorhydrico puro (densidade 1,10 a 1,12) e agua distillada em quantidade sufficiente para formar

massa bastante fluida, junctando-lhe de cinco em cinco minutos pequenas porções de chlorato de potassio (2 gram.) em pó ou em pequenos crystaes, e agitando frequentemente com vareta de vidro <sup>1</sup>. Se as materias suspeitas são liquidas, como a urina, o sangue, etc., é necessario neutralisá-las pelo carbonato de sodio, como aconselha Otto, a fim de poderem ser convenientemente concentradas pela evaporação antes de se empregar o acido chlorhydrico. A mesma concentração deverá ter logar quando se tracta de destruir as materias que nas operações preliminares foram diluidas com agua, como acima fica exposto.

Pela adição do chlorato de potassio ao liquido acido produz-se effervescencia mais ou menos tumultuosa, desenvolvendo-se um gaz esverdeado (v. pag. 66) que destrua as materias organicas <sup>2</sup>; e o liquido, que a principio se apresenta escuro e espesso, torna-se pouco a pouco amarello e transparente, contendo apenas alguns flocos em suspensão junctamente com a materia gorda. Se o chlorato de potassio deixa de modificar a côr do

---

<sup>1</sup> Segundo o conselho de Fresenius, o peso das materias empregadas deve ser comprehendido entre 100 e 250 grammas, e o do acido chlorhydrico deve ser proximo a igual ao peso das referidas materias suppostas seccas, não excedendo nunca a terça parte da totalidade do liquido. O acido chlorhydrico muito concentrado pôde occasionar a volatilisação de alguns chloretos, especialmente o de antimonio, e por isso é necessario ir junctando agua distillada ao liquido acido para substituir a que se evapora durante a operação e restabelecer o volume primitivo.

O peso que deverão ter depois de seccas as materias que se submettem á acção do acido chlorhydrico e chlorato de potassio não pôde ser indicado d'um modo positivo, porque os diferentes órgãos animaes, as materias gordurosas, as materias do vomito, etc., deixam pela exsiccação residuos de pesos muito differentes.

Gerhardt, no seu livro de analyse chimica, diz que 1 p. de materia animal secca equivale a 5 de materia fresca, podendo, por conseguinte, a quantidade do acido chlorhydrico ser avaliada por esta proporção. Os ensaios a que procedi, seccando a bm. diferentes órgãos de animaes recentemente mortos, deram resultados comprehendidos entre 20 e 28 grammas por 100 de materia fresca.

<sup>2</sup> Em geral, as materias animaes são atacadas pelo chloro e seus compostos oxygenados com maior violencia do que as materias vegetaes, mas, em qualquer dos casos, a destruição é sempre incompleta: é antes uma transformação que tem logar do que uma destruição, porque, como diz Mohr, nenhum composto organico é susceptivel de ser desfeito por estes reagentes em agua e acido carbonico. Algumas d'estas materias resistem quasi completamente á acção do chloro, taes são as materias lenhosas, o tecido cellullar, e as gorduras. Contudo, a alteração que soffrem as differentes materias organicas é sempre sufficiente para se poderem descobrir os differentes venenos mineraes.

liquido, é necessario junctar-lhe uma nova porção de acido chlorhydrico, não esquecendo que um excesso d'este reagente pôde ser prejudicial. Quando o liquido se apresenta amarello e, aquecido por espaço de 10 ou 15 minutos depois da ultima addição do chlorato de potassio, não readquire côr sensivelmente escura, pôde considerar-se a operação terminada. Faz-se então passar no liquido uma corrente de acido carbonico por algum tempo a fim de expulsar o chloro tanto quanto é possível, deixa-se arrefecer, filtra-se e lava-se o residuo com agua distillada fervente até que esta deixe de apresentar reacção acida; secca-se este residuo, que se reserva para um exame posterior, reduz-se a agua de lavagem a um pequeno volume pela évaporação a *bm.* e reúne-se ao liquido principal, que fica occupando um volume trez a quatro vezes maior que o do acido chlorhydrico empregado.

Este liquido contém sempre uma quantidade mais ou menos consideravel de materias organicas (provavelmente productos de substituição chlorada, como pensa Dragendorff), e pôde conter o acido arsenico e os differentes metaes no estado de chloretos, seja qual fôr o estado de combinação em que estes corpos existiam na substancia primitiva. — O residuo insolúvel pôde conter a *prata* no estado de chloreto, assim como uma certa quantidade de *chumbo* e de *baryo* no estado de sulfatos, se no liquido existia acido sulfurico.

3) *Precipitação pelo acido sulphydrico.* — Aquece-se o liquido acido num balão a *bm.* até á temperatura de 50 ou 60°, satura-se pelo acido sulphydrico (fazendo passar no liquido por muito tempo uma corrente d'este gaz bem lavado), tapa-se o balão com uma folha de papel e deixa-se em repouso por 24 horas; se no fim d'este tempo o liquido não apresenta o cheiro bastante forte do acido sulphydrico, satura-se de novo por este reagente e deixa-se ainda em repouso por algum tempo. Os differentes elementos que podem formar sulfuretos num liquido acido são precipitados mais ou menos lentamente, sendo o arsenico o que exige mais tempo (ordinariamente alguns dias); a precipitação pôde considerar-se completa quando o liquido se apresenta perfeitamente limpido e exhala o cheiro intenso do gaz sulphydrico <sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> Ainda que no liquido não existam compostos metallicos do 4.º e 5.º grupos, e seja qual for o cuidado com que se realize a destruição das ma

Separa-se o precipitado por meio d'um filtro pequeno <sup>1</sup>, lava-se primeiramente com uma solução de acido sulphydrico e depois com agua pura, concentra-se pela evaporação o liquido filtrado e a agua de lavagem, e tracta-se novamente pelo acido sulphydrico. Se durante a concentração do liquido ou pela acção do reagente se fórma ainda precipitado, separa-se por meio do filtro, lava-se e juncta-se ao precipitado principal. — O liquido filtrado servirá para a investigação dos metaes dos tres primeiros grupos, sendo o *zinco* e o *baryo* os que merecem maior importancia de baixo do ponto de vista da analyse toxicologica.

4) *Analyse do precipitado*. — A separação dos sulfuretos que podem existir no precipitado produzido pelo acido sulphydrico faz-se por meio do sulfureto de ammonio. Para este fim, tapa-se a extremidade inferior do funil em que se acha o filtro com o precipitado, juncta-se-lhe sulfureto de ammonio diluido com agua ammoniacal, agita-se o liquido e o precipitado com as barbas d'uma penna para favorecer a acção do reagente, e deixa-se em repouso por algum tempo. Destapando depois o funil, obtem-se um liquido ordinariamente escuro, que póde conter os sulfuretos do 5.<sup>o</sup> grupo junctamente com uma quantidade mais ou menos consideravel de materias organicas, ficando sobre o filtro os sulfuretos do 4.<sup>o</sup> grupo. Lava-se o filtro com agua distillada contendo uma pequena porção de sulfureto de ammonio, e reune-se esta agua de lavagem ao liquido precedentemente obtido <sup>2</sup>.

A. *Liquido filtrado (5.<sup>o</sup> grupo)*. — Evapora-se até á seccura

---

terias organicas, o acido sulphydrico produz sempre precipitado mais ou menos abundante, o qual muitas vezes apresenta côres mal definidas, que fazem suspeitar a presença de corpos do 5.<sup>o</sup> grupo, mas que é unicamente composto de materias organicas e enxofre. A quantidade do precipitado e a côr variam não só com a quantidade das materias organicas existentes no liquido mas tambem com as dos saes ferricos e do chloro livre, que destroem quantidades mais ou menos consideraveis de acido sulphydrico, pondo o enxofre em liberdade.

<sup>1</sup> O tamanho do filtro deve ser regulado pela quantidade do precipitado e não pela do liquido. O precipitado adhire muitas vezes ás paredes do vaso, de modo que o liquido póde ser facilmente separado por decantação, sendo necessario, neste caso, agitar o vaso com as ultimas porções do liquido para se poder transportar o precipitado para o filtro.

<sup>2</sup> Póde-se tambem fazer esta operação num matraz, sobre o qual se colloca o funil a fim de separar o precipitado por meio d'um jacto de agua ou de sulfureto de ammonio, rompendo previamente o filtro com uma vareta de vidro. Depois da digestão por algum tempo com o sulfureto de ammonio, filtra-se o liquido e lava-se a parte insolúvel, como acima fica dicto.

numa capsula de porcellana a bm. o liquido obtido com o sulfureto de ammonio, juncta-se ao residuo acido azotico puro e fumante (sobretudo livre de chloro), e continúa-se a evaporação, repetindo a addição do acido azotico até que o residuo apresente côr amarella. Juncta-se a este residuo uma pequena porção de soda caustica para saturar o acido livre, e depois azotato e carbonato de sodio (mistura de 2 p. de azotato e 1 p. de carbonato) em pó fino; secca-se bem a mistura e aquece-se lentamente até á fusão num cadinho de porcellana, deixa-se arrefecer e tracta-se por agua. Se a massa fundida se dissolve completamente, procede-se á investigação do arsenico, depois de preparado o liquido como abaixo vai indicado. Se fica um residuo insolavel, mostra a presença do antimonio e do estanho<sup>1</sup>, cuja separação e analyse deverá fazer-se como fica exposto no segundo methodo (pag. 114 e 115).

*Arsenico.* — Como em outra parte fica dicto (pag. 114), a solução aquosa do residuo da fusão contém o arsenico em combinação com a soda, e, além d'este, o sulfato, azotato, azotito e carbonato da mesma base. Para eliminar os tres ultimos acidos, juncta-se á solução acido sulfurico diluido e evapora-se numá capsula de porcellana, junctando por ultimo uma nova quantidade de acido sulfurico e continuando a evaporação até que se desenvolvam fumos brancos espessos de acido sulfurico, deixa-se arrefecer e dilue-se com agua. O liquido assim obtido servirá para evidenciar a presença do arsenico<sup>2</sup>, reduzindo-o ao estado me-

---

<sup>1</sup> Como a solução aquosa pôde conter uma pequena quantidade de estanho no estado de estannato de sodio, Otto faz passar no liquido (turvo ou limpido) uma corrente de acido carbonico para precipitar completamente este metal, lava o precipitado com agua e prepara então o liquido para a investigação do arsenico.

<sup>2</sup> Nos diferentes exames chimico-legaes de que tenho sido encarregado, desde 1878, pela auctoridade judicial da comarca de Coimbra, tenho seguido um processo um pouco mais simples para a preparação do liquido que deve ser introduzido no apparatus de Marsh, especialmente nos casos em que o arsenico foi já reconhecido pelo exame preliminar das materias suspeitas, ou quando, por qualquer outra circumstancia, se tracta de verificar sómente a existencia d'este veneno. Este processo consiste em substituir o sulfureto de ammonio pelo ammoniaco diluido (ou antes pelo carbonato, para evitar a solução de quantidades apreciaveis de sulfureto de antimonio), no tractamento do precipitado produzido pelo acido sulfhydrico depois de lavado com agua pura. O residuo da evaporação da solução ammoniacal, depois da oxydção pelo acido azotico, é humedecido com acido sulfurico puro e

tallico por meio do aparelho de Marsh ou por meio do cyaneto de potassio e carbonato de sodio, indicados por Fresenius e Babo.

a. *Aparelho de Marsh*.—O aparelho que serve para reconhecer pequenas quantidades de arsenico, e que foi inventado em 1836 por James Marsh, modesto empregado do arsenal de Londres, conserva ainda hoje o nome do seu inventor, apesar das importantes modificações feitas no aparelho primitivo (em fórma de U) por Orfila, Berzelius e outros chimicos. O seu emprego funda-se na propriedade que tem o arsenico de formar com o hydrogenio, quando estes dois elementos se encontram no *estado nascente*, um composto gazoso (hydrogenio arseniado), que se decompõe pelo calor em hydrogenio e arsenico, depositando-se este ultimo na parte mais fria d'um tubo em que o gaz é aquecido, ou sobre uma capsula de porcellana, que se colloca na chamma do gaz hydrogenio, produzido junctamente com o hydrogenio arseniado.

O aparelho actualmente em uso compõe-se d'um frasco ou matraz de vidro de 200 centimetros cubicos de capacidade pouco mais ou menos, tendo uma rolha com dois orificios, em um dos quaes entra um funil, cujo tubo desce quasi até ao fundo do vaso, e no outro um tubo abductor curvo em angulo recto, que desce apenas até alguns millimetros de distancia da face inferior da rolha <sup>1</sup>. Este tubo tem a extremidade que entra no vaso cortada obliquamente para evitar a accumulção do liquido que se condensa no ramo vertical, e tem na proximidade da curvatura (no ramo vertical ou no horizontal) uma dilatação espherica, que impede, em grande parte, a passagem da humidade: a extremidade do ramo horizontal está ligada com um tubo mais largo, no qual se introduz amianto ou algodão em rama (ou antes chloreto de calcio) para absorver a humidade, seguindo-se um terceiro tubo de vidro difficilmente fusivel (vidro de Bohemia), de 50 a

---

concentrado, e aquecido por algum tempo a uma temperatura não excedente a 200°, fervido finalmente com agua e filtrado. Seguindo o conselho de Fresenius, introduzo ordinariamente na capsula, durante o tractamento pelo acido sulfurico, alguns fragmentos de papel de filtrar previamente purificado pelo acido chlorhydrico, e obtenho pela filtração um liquido incolor proprio para a experiencia com o aparelho de Marsh.

<sup>1</sup> Um simples tubo abductor, curvo em angulo obtuso e afilado na sua extremidade livre, póde em muitos casos completar o aparelho, mas não satisfaz a todas as exigencias das analyses toxicologicas.

70 centímetros de comprimento e 5 a 7 millímetros de diametro interior, pouco mais ou menos, estirado em dois ou mais pontos do seu comprimento e afilado na extremidade livre, que deve ser curva em angulo recto para poder tomar differentes direcções. Os tubos de vidro são ligados entre si por tubos de caoutchouc previamente fervidos com soda caustica e lavados, assentando o ultimo (tubo reductor) sobre dois supports, que lhe conservam a posição horizontal durante a operação; um d'estes supports é de ferro e tem a fórma de circulo (como os que servem para as capsulas), no centro do qual se colloca uma alampada quando se quer aquecer o tubo reductor.

Introduz-se no frasco uma quantidade conveniente de zinco puro (25 gram. pouco mais ou menos), ajusta-se a rolha e as differentes peças do aparelho, juncta-se pelo funil acido sulfurico diluido <sup>1</sup> em quantidade sufficiente para cobrir todo o metal, e, quando se reconhece que o ar foi completamente expulso do aparelho pelo hydrogenio que se desenvolve, inflamma-se o gaz que sahe pela extremidade livre do tubo reductor <sup>2</sup>, e procede-se

---

<sup>1</sup> Os auctores divergem quanto ao gráu de diluição que deve ter o acido, concordando todos em que a reacção deve ser moderada, por cujo motivo é necessario junctar o acido por pequenas porções á medida que a reacção vai enfraquecendo. Se a reacção fosse muito energica, não só o gaz que se desenvolve arrastaria grande quantidade de humidade, mas desenvolver-se-hia hydrogenio sulfurado, que, segundo as experiencias de Kolbe citadas por Dragendorff, se fórma todas as vezes que a temperatura chega a 30°. — Eu emprego o acido sulfurico diluido na proporção de 1:5 p. em peso de agua, seguindo a indicação de Gautier. E como a reacção é, em geral, tanto mais lenta quanto mais puro é o zinco, introduzo pelo funil uma ou duas gottas de chloreto de platina, que, reduzindo-se pelo contacto com o zinco, fórma uma especie de pilha, em virtude da qual a reacção se estabelece convenientemente; e pela introdução do frasco em agua fria, evita-se a elevação da temperatura.

<sup>2</sup> Reconhece-se que o ar foi completamente expulso do aparelho por meio de uma experiencia bem simples. Introduz-se a extremidade livre do tubo reductor, disposta verticalmente, num pequeno tubo de ensaio invertido, de modo que o fundo d'este tubo assente sobre a abertura do tubo reductor; tira-se o tubo de ensaio depois de alguns minutos, e conservando-o sempre invertido, aproxima-se de uma chamma. Se o gaz que sahiu do aparelho e substituiu o ar contido no tubo de ensaio era o hydrogenio puro, ouve-se apenas uma pequena detonação, que se produz na abertura do tubo; se pelo contrario o gaz veio misturado com o ar atmosferico, ouve-se detonação com um som mais ou menos agudo, que parece produzir-se em toda a extensão do mesmo tubo. Neste ultimo caso é necessario collocar de novo o tubo de ensaio sobre a extremidade do tubo reductor, e repetir a experiencia depois de alguns minutos; o gaz do aparelho deverá

á verificação da pureza dos reagentes. Para este fim colloca-se na chamma, proximo da abertura do tubo, uma capsula de boa porcellana bem limpa, tendo a precaução de mudar frequentemente os pontos de contacto da chamma, a fim de evitar que a capsula aqueça demasiadamente. Se o gaz que arde na abertura do tubo reductor contém hydrogenio arseniado, apparecem immediatamente sobre a porcellana manchas escuras de arsenico metallico. Se estas manchas não apparecem, aquece-se o tubo reductor com a chamma d'uma alampada até ao rubro, perto do ponto em que o diametro principia a diminuir: continuando esta operação por algum tempo <sup>1</sup>, o tubo não deve apresentar vestigios de substancia extranha (mancha ou anel escuro de arsenico metallico); no caso contrario o zinco e o acido sulfurico deverão ser substituidos por outros reagentes puros.

Depois de verificada a pureza dos reagentes, introduz-se pelo funil uma pequena porção do liquido suspeito <sup>2</sup>. Se neste liquido existe o arsenico, desenvolve-se hydrogenio arseniado, que se decompõe na sua passagem pelo tubo aquecido até ao rubro em um ou mais pontos e fórma aneis brilhantes de arsenico metallico. Se a decomposição é incompleta, a chamma do gaz que arde na extremidade do tubo apresenta-se ordinariamente azulada, desenvolve fumos brancos de acido arsenioso, e póde formar sobre uma capsula de porcellana manchas escuras, que serão tanto mais abundantes, quanto mais incompleta fôr a decomposição do gaz arsenical no interior do tubo <sup>3</sup>.

---

ser incendiado sómente quando nesta experiencia a detonação fôr quasi imperceptivel.

<sup>1</sup> Otto diz que esta experiencia deve durar pelo menos meia hora; e Tardieu e Roussin, fazendo a mesma recommendação, julgam conveniente prolongar a acção do acido até que o zinco empregado se dissolva completamente, attendendo a que as pequenas quantidades de arsenico, que podem existir no metal, se reúnem especialmente nas ultimas porções que se dissolvem. Evidentemente a reacção deve ser entretida pela addição successiva de pequenas quantidades de acido sulfurico.

<sup>2</sup> É essencial empregar o liquido suspeito por pequenas porções, porque, se nelle existe o arsenico em quantidade consideravel, a reacção torna-se tumultuosa pelo motivo já indicado a respeito do emprego do chloreto de platina, e o liquido póde sahir pelo tubo abductor.

<sup>3</sup> Alguns auctores dão pouca importancia á formação das manchas sobre a porcellana, e preferem obter dois ou tres aneis arsenicaes. É certo, porém, que se póde obter um grande numero de manchas (com uma chamma de 4 a 5 millimetros de extensão) no espaço de tempo necessario para se

Ao mesmo tempo que se formam os anneis (ou depois de formados os anneis e as manchas), pôde-se introduzir a extremidade livre do tubo reductor (voltada para baixo) numa solução diluída de azotato de prata contida num tubo de ensaio, a fim de evitar a perda do gaz que escapa á decomposição pelo calor: a solução ennegrece, precipita-se prata metálica<sup>1</sup>, e no liquido fica acido arsenioso junctamente com um excesso do sal de prata. Filtrando o liquido e junctando-lhe com precaução algumas gottas de ammoniaco, obtem-se precipitado amarello de arsenito de prata<sup>2</sup>. Póde-se tambem precipitar o excesso do sal de prata pelo acido chlorhydrico, filtrar e junctar ao liquido hydrogenio sulfurado, que dará precipitado amarello de sulfureto de arsenico. Esta operação é porém inutil, quando o gaz que sahiu do aparelho não escureceu a solução do sal de prata.

*Caracteres das manchas e dos anneis.* — As manchas arsenicaes que se depositam sobre a porcellana são escuras ou negras segundo a sua espessura, sempre brilhantes, e dissolvem-se facilmente no hypochlorito de sodio. — Humedecidas com acido azotico puro e concentrado, oxydam-se desapparecendo completamente, e pela evaporação do acido até á seccura deixam residuo quasi imperceptivel, que, humedecido com uma gotta de azotato

---

obter um só anel bem formado, e, além d'isto, as reacções a que é necessario submeter estes depositos arsenicaes verificam-se mais commodamente com as manchas do que com os anneis.

<sup>1</sup> Os compostos do antimonio, introduzidos no aparelho de Marsh, formam hydrogenio antimoniado, que se decompõe pelo calor e pela solução do azotato de prata, produzindo phenomenos inteiramente semelhantes aos que se observam com o hydrogenio arseniado. No entretanto a confusão do antimonio com o arsenico é impossivel quando os sulfuretos do 5.º grupo foram fundidos com a mistura de carbonato e azotato de sodio, ou quando se empregou o carbonato de ammonio, porque em tal caso a separação dos dois corpos é completa.

<sup>2</sup> Se a redução do sal de prata é motivada pelo hydrogenio antimoniado, o precipitado negro contém uma combinação da prata com o antimonio ( $SbAg^3$ ), e o liquido filtrado não dá precipitado amarello quando se neutralisa cautelosamente pelo ammoniaco. Lavando o precipitado com agua e fervendo-o com uma solução de acido tartrico, dissolve-se o antimonio, que se pôde precipitar pelo hydrogenio sulfurado no liquido acidulado pelo acido chlorhydrico. — Se a redução é produzida pela mistura dos dois compostos hydrogenados, evidentemente o antimonio e o arsenico ficam separados por este meio; o primeiro fica no precipitado negro, donde pôde ser extrahido pela solução do acido tartrico, e o segundo fica no liquido no estado de acido arsenioso, que o ammoniaco pôde precipitar.

de prata ammoniacal, apresenta côr vermelha mais ou menos intensa, caracterizando o arseniato de prata (ou mistura de arseniato e arsenito). Pôde-se fazer a volatilisação do acido, aquecendo brandamente a capsula no ponto em que a mancha desapareceu, e assoprando sobre a parte aquecida; evaporando depois algumas gottas de ammoniaco sobre o residuo, forma-se o arseniato de ammonio, que dá com o azotato de prata neutro a côr vermelha do arseniato de prata. — Quando se deposita sobre a mancha arsenical uma gotta de sulfureto de ammonio, e se evapora este liquido até á seccura, auxiliando a volatilisação por uma corrente de ar, como acima fica indicado, obtem-se residuo amarello de sulfureto de arsenico, insolvel no acido chlorhydrico <sup>1</sup>.

Os *anneis arsenicaes* formam-se no tubo reductor a uma certa distancia da parte aquecida, apresentam brilho metallico e côr escura. Cortando o tubo na proximidade do anel e introduzindo por alguns instantes na chamma d'uma alampada a extremidade que contém este anel, o arsenico volatilisa-se e produz o cheiro alliáceo. — Quando se faz passar o hydrogenio sulfurado no tubo reductor, brandamente aquecido na parte em que se acha o anel arsenical, o arsenico passa ao estado de sulfureto amarello, que não soffre modificação alguma quando se faz passar no mesmo tubo (depois de frio) uma corrente de gaz chlorhydrico secco. Introduzindo no tubo uma pequena quantidade de ammoniaco, o sulfureto dissolve-se facilmente, e reaparece com a sua côr propria quando se evapora o liquido ammoniacal até á seccura <sup>2</sup>.

---

<sup>1</sup> As *manchas antimonias* são negras e algumas vezes sensivelmente brancas no centro, não têm brilho (excepto no caso em que são muito tenues), e são insolueis no hypochlorito de sodio (quando este reagente não contém chloro livre).—O acido azotico dissolve-as, ficando depois da evaporação um residuo branco de oxydo de antimonio, que não é modificado pelo sal de prata ammoniacal, quando se emprega este reagente depois do arrefecimento da capsula, mas que ennegrece quando a reacção é feita a quente (separando-se oxydo de prata, segundo Otto).—O sulfureto de ammonio dissolve as manchas antimonias, e o residuo da evaporação é alaranjado e dissolve-se no acido chlorhydrico.

<sup>2</sup> Os *anneis antimonias* formam-se muito proximo da parte aquecida, e algumas vezes apparecem dos dois lados da chamma com que se aquece o tubo; têm brilho metallico mais ou menos argentino, volatilizam-se difficilmente e não produzem cheiro alliáceo.—O acido sulfhydrico fórma o sulfureto de antimonio alaranjado ou negro, que o gaz chlorhydrico faz desaparecer promptamente, formando chloreto de antimonio volatil; e se a extremidade do tubo mergulha numa pequena quantidade de agua durante o tra-

b. *Reducção pelo cyaneto de potassio.* — O processo de Fresenius e Babo, mencionado a pag. 144, consiste em reduzir o sulfureto de arsenico por meio do cyaneto de potassio e carbonato de sodio, aquecendo a mistura d'estes corpos numa atmosphera de acido carbonico. Mas, como nesta operação se fórma sempre uma certa quantidade d'um sulfureto duplo, sobre o qual o cyaneto de potassio não exerce acção reductora, convém modificar o processo, transformando o sulfureto de arsenico em arseniato de sodio, como aconselha Otto. — Junta-se uma solução de acido sulfuroso ao liquido que se preparou para as experiencias com o apparelho de Marsh (pag. 143) a fim de transformar o acido arsenico em acido arsenioso, aquece-se o liquido até desaparecer completamente o cheiro do gaz sulfuroso, e tracta-se pelo acido sulphydrico para precipitar o arsenico; filtra-se, lava-se o precipitado, que deverá ser dissolvido no ammoniacal para o separar do filtro, e evapora-se o liquido ammoniacal até á seccura numa capsula de porcellana. Junta-se a este residuo acido azotico puro e concentrado, evapora-se o acido, humedece-se o residuo com agua e evapora-se de novo até á seccura, repetindo esta operação um certo numero de vezes para expulsar completamente o acido azotico. Humedecendo finalmente o residuo com algumas gottas de agua, junta-se-lhe carbonato de sodio até que se apresente reacção alcalina, secca-se a substancia contida na capsula e incorpora-se com carbonato de sodio secco e cyaneto de potassio (mistura de tres partes de carbonato e uma parte de cyaneto) <sup>1</sup>.

Introduz-se esta mistura num tubo de vidro difficilmente fusivel, disposto horizontalmente, pelo qual se faz passar uma corrente de acido carbonico secco pelo acido sulfurico <sup>2</sup>; aquece-se

---

etamento pelo acido chlorhydrico, o antimonio poderá ser depois precipitado neste liquido por meio do acido sulphydrico.

Se o antimonio e o arsenico existissem conjunctamente nos anneis formados no tubo, evidentemente a sua separação poderia ser effectuada por meio do acido chlorhydrico depois da transformação em sulfuretos: o antimonio passaria para o liquido aquoso, ficando no tubo o sulfureto de arsenico, donde poderia ser extrahido por meio do ammoniacal.

<sup>1</sup> O liquido obtido pelo processo indicado na pag. 143 (nota 2) não carece do tractamento pelos acidos sulfuroso e sulphydrico; é sufficiente evaporal-o até á seccura, depois de neutralisado pelo carbonato de sodio, e junctar ao residuo a mistura do carbonato de sodio e cyaneto de potassio.

<sup>2</sup> O tubo deve ter 6 a 8 millimetros de diametro e 10 a 12 centimetros de comprimento, e a extremidade livre estirada formando um tubo estreito

o tubo moderadamente em toda a sua extensão com a chamma de uma alampada para expulsar os ultimos vestigios de humidade, e depois aquece-se fortemente a parte em que se acha a mistura. O arsenico reduzido vai depositar-se na parte fria do tubo, formando um anel escuro mais ou menos brilhante.

Fresenius reconheceu por este processo a presença de 2 decimos de milligramma de acido arsenioso; mas Schneider, no laboratorio de Otto, não pôde chegar a descobrir 1 milligramma d'esta substancia.

Um processo muito mais simples, e não menos sensivel que o de Fresenius e Babo, para obter o arsenico reduzido, consiste em aquecer o sulfureto com oxalato neutro de sodio em um tubo de vidro fechado em uma das extremidades. Mohr, que propoz o emprego do oxalato de sodio, obteve um anel arsenical nitido e brilhante com 1 milligramma de acido arsenioso; mas as experiencias a que procedi com o mesmo composto mostraram que este processo pôde fazer descobrir com toda a evidencia 2 decimos de milligramma. — 1 milligramma de acido arsenioso, dissolvido na agua acidulada por algumas gottas de acido chlorhydrico, foi transformado em sulfureto por meio do acido sulfydrico, e o precipitado depois de lavado foi dissolvido no ammoniaco para o separar do filtro. O liquido ammoniacal, evaporado até á secura a *bm.*, deixou um residuo amarello apenas visivel, que foi triturado com 5 decigrammas de oxalato de sodio, e esta mistura depois de secca a *bm.* foi dividida em cinco partes apparentemente eguaes. Uma d'estas partes (representando 0,0002 de milligramma de acido arsenioso) foi introduzida num tubo de vidro de 4 millimetros de diametro pouco mais ou menos e 8 centimetros de comprimento, e aquecida muito gradualmente até ao rubro, depois de tapada incompletamente a abertura do tubo

---

e longo.— Colloca-se a mistura em uma tira de papel e introduz-se no tubo até uma certa distancia do ponto em que este principia a estreitar-se; tira-se o papel depois de ter dado ao tubo um pequeno movimento de rotação em volta do seu eixo, e liga-se a extremidade mais larga do tubo com um apparelho em que se desenvolve o acido carbonico produzido pela reacção do carbonato calcareo (marmore) e acido chlorhydrico diluido.— O acido carbonico deve passar pelo acido sulfurico puro e concentrado, o qual tem por fim seccar o gaz e ao mesmo tempo mostrar a sua corrente, que deve ser lenta para evitar que os vapores do arsenico sejam arrastados para fóra do tubo de redução.

com uma rolha de cortiça: a mistura ennegreceu, formando-se immediatamente na parte fria do tubo um pequeno anel escuro, que não apresentava brilho metallico bem distincto. Cortando o tubo na proximidade do anel para separar a parte que continha o residuo, e introduzindo por alguns instantes na chamma d'uma alampada a extremidade que continha o anel, appareceu na abertura do tubo uma chamma fracamente azulada, e produziu-se cheiro alliáceo intenso.—As restantes partes da mistura, submettidas a egual tractamento, deram todas o anel arsenical, manifestando-se algumas vezes durante a redução o cheiro alliáceo.

**B. Residuo insolúvel (4.º grupo).**—Na maior parte dos casos chimico-legaes o residuo insolúvel no sulfureto de ammonio (pag. 142) contém sómente um dos sulfuretos do 4.º grupo, e com especialidade o sulfureto de mercurio, de chumbo ou de cobre.

Para eliminar uma certa quantidade de materias organicas que ordinariamente existem ainda neste residuo, é conveniente introduzil-o com o filtro numa capsula de porcellana e tractal-o pelo acido chlorhydrico e chlorato de potassio até que o papel seja completamente destruido. Evapora-se o liquido até pequeno volume para expulsar a maior parte do acido livre, dilue-se com agua, aquece-se e tracta-se pelo acido sulfhydrico, que produz precipitado negro; deixa-se repousar o precipitado, lava-se completamente por decantação, secca-se numa pequena capsula de porcellana e aquece-se com acido azotico.

**Mercurio.**—Se o precipitado contido na capsula não muda de côr pela acção do acido azotico, indica o mercurio. Juncta-se então acido chlorhydrico e aquece-se até que o precipitado se dissolva, evapora-se o liquido até quasi á seccura e tracta-se por agua. Uma gotta d'esta solução, posta sobre uma lamina de cobre e tocada com uma lamina de zinco, produz immediatamente mancha cinzenta sobre o cobre, que pelo attrito adquire brilho argentino. O ouro e o chloreto estannoso reduzem egualmente o composto de mercurio ao estado metallico (v. pag. 41, n.º 4).

**Chumbo.**—Se o precipitado contido na capsula é o sulfureto de chumbo, o acido azotico oxyda-o, e pela evaporação até á seccura, depois da addição de uma ou duas gottas de acido sulfurico, obtem-se residuo branco de sulfato de chumbo. Tracta-se

este residuo pela agua, introduz-se num vaso de vidro e deixa-se repousar, lava-se por decantação e aquece-se com uma solução de carbonato de sodio, que o transforma em carbonato de chumbo. Deixa-se repousar, decanta-se o liquido ou filtra-se, lava-se o carbonato e dissolve-se no acido azotico diluido. Esta solução dá com o chromato de potassio precipitado amarello de chromato de chumbo; com o sulfato de sodio precipitado branco de sulfato de chumbo, e com o iodeto de potassio precipitado amarello de iodeto (v. reacções do chumbo, pag. 43).

*Cobre.*—Se o precipitado contido na capsula é o sulfureto de cobre, o acido azotico dissolve-o, formando liquido azul, no qual poderá ser verificada a presença do metal por meio do ammoniaco, do ferrocyaneto de potassio e do ferro metallico (v. reacções do cobre, pag. 45 e 46).—Se o sulfureto continha ainda materias organicas, a solução azotica pôde apresentar côr mais ou menos escura. Evaporando esta solução, calcinando o residuo e aquecendo-o com acido azotico, obtem-se uma nova solução com a côr propria dos saes de cobre.

5) *Metaes dos tres primeiros grupos.*—O liquido que foi tratado pelo acido sulphydrico (pag. 141) pôde conter diferentes metaes, sendo o zinco um dos que mais importa conhecer nas analyses de envenenamentos<sup>1</sup>. Para verificar a presença d'este metal, neutralisa-se o liquido pelo ammoniaco e juncta-se-lhe sulfureto de ammonio, que produz um precipitado ordinariamente escuro (contendo ferro, phosphatos das terras alcalinas, etc. Deixa-se repousar, decanta-se o liquido, agita-se o precipitado com acido acetico para dissolver parcial ou totalmente os phosphatos e o sulfureto de ferro, filtra-se, lava-se o precipitado, secca-se e calcina-se num cadinho de porcellana. Tracta-se o residuo por algumas gottas de acido sulfurico e azotico, evapora-se a solução até quasi á seccura, tracta-se o residuo por agua e filtra-se. No liquido assim obtido a soda caustica dá precipitado branco soluvel num excesso do precipitante, e o acido sulphydrico dá nesta solução alcalina precipitado branco de sulfureto de zinco.

---

<sup>1</sup> A presença do *baryo* pôde verificar-se por meio do acido sulfurico, mas seria preferivel empregar este reagente antes do tractamento pelo acido sulphydrico. Neste caso tambem o chumbo seria precipitado no estado de sulfato, soluvel no tartrato basico de ammonio.

—Se o liquido é amarellado, mostra a presença do ferro, e neste caso é necessario neutralisal-o quasi completamente pelo carbonato de sodio, e ferver-o com acetato de sodio, para precipitar este metal no estado de oxydo; no liquido filtrado precipita-se o zinco pelo acido sulphydrico.

6) *Residuo da destruição das materias organicas.*— A parte das materias suspeitas, que resistiu á acção destruidora do acido chlorhydrico e chlorato de potassio, pôde conter o chloreto de prata e os sulfatos de chumbo e de baryo (v. pag. 141). Para reconhecer estes corpos é necessario destruir completamente as materias organicas, misturando o residuo com carbonato de sodio e nitro, e introduzindo a mistura por pequenas porções num cadinho de porcellana, previamente aquecido até á temperatura rubra. Tracta-se por agua a massa fundida, faz-se passar no liquido uma corrente de acido carbonico para transformar em carbonato o alcali caustico formado pela decomposição do nitro, filtra-se, lava-se completamente a parte insolavel na agua e dissolve-se no acido azotico.

Evapora-se esta solução até á secura numa capsula de porcellana para expulsar todo o acido livre, tracta-se o residuo por agua e juncta-se-lhe acido chlorhydrico: a *prata* e a maior parte do *chumbo* são precipitados por este reagente, e a sua verificação pôde fazer-se como fica dicto a pag. 110. Evapora-se novamente o liquido até quasi á secura, dilue-se o residuo com uma grande quantidade de agua e juncta-se-lhe acido sulphydrico para precipitar uma pequena quantidade de chumbo que pôde existir em solução; no liquido filtrado procura-se o *baryo* por meio do acido sulfurico. — Se no tractamento pelo acido azotico fica um residuo insolavel, é necessario verificar se nelle existe ainda o sulfato de baryo. Para este fim ferve-se por alguns minutos com carbonato de sodio, filtra-se o liquido ainda fervente, lava-se a parte insolavel (v. pag. 10, nota 4), e tracta-se pelo acido chlorhydrico para depois precipitar o baryo por meio do acido sulfurico.

## 2. Investigação do phosphoro

O processo que ordinariamente se emprega para descobrir o phosphoro livre nas materias suspeitas é o que foi inventado por Mitscherlich. Este processo é fundado na propriedade, que o phos-

phoro possui, de se volatilizar quando é submettido á distillação com agua, dando vapores luminosos na obscuridade (*phosphorescencia*).

O aparelho que serve para esta experiencia compõe-se de um balão de vidro com uma rolha atravessada por um tubo abductor, curvo em angulo mais ou menos agudo, e ligado pela sua extremidade livre com um simples refrigerante de Liebig convenientemente inclinado. O balão assenta sobre uma rede metallica, ou sobre um banho de areia collocado sobre um supporte apropriado, e a sua capacidade deve ser dupla do volume das materias que têm de ser submettidas á analyse; o tubo abductor tem a curvatura a uma certa distancia da rolha, para impedir que o liquido que deve ser introduzido no balão possa elevar-se até ao refrigerante por effeito das projecções que algumas vezes têm lugar; a extremidade inferior do refrigerante entra num frasco ou vaso apropriado para receber o liquido que se condensa durante a operação, a qual deve ser feita num local completamente escuro.

As materias suspeitas, convenientemente divididas, diluidas com agua distillada e aciduladas com acido sulfurico puro <sup>1</sup>, são submettidas á distillação no aparelho que fica descripto, com a precaução de fazer circular no refrigerante uma corrente de agua fria, e de obstar por qualquer meio á irradiação luminosa da chamma empregada para aquecer o balão. Se as materias submettidas á analyse contêm o phosphoro livre, vê-se apparecer por muito tempo durante a distillação o vapor luminoso d'esta substancia, ordinariamente em fórma de anel, na parte do refrigerante onde o vapor aquoso se condensa. O producto da distillação apresenta reacção acida em consequencia da oxydação do phosphoro e formação do acido phosphoroso, e se o metalloide existia nas materias suspeitas em quantidade consideravel, póde apparecer em pequenos grãos no fundo do vaso recipiente, ao mesmo tempo que o liquido apresenta o phenomeno da phosphorescencia.

As materias gordurosas não influem nos resultados da experiencia; mas o alcohol (empregado ordinariamente para conservar

---

<sup>1</sup> O acido sulfurico tem por fim neutralisar o ammoniaco, que impede o phenomeno da phosphorescencia, e facilitar a distillação, transformando em assucar as materias feculentas.—Quando se pretende reconhecer o acido cyanhydrico ao mesmo tempo que o phosphoro, emprega-se o acido tartrico em logar do acido sulfurico.

as materias suspeitas), o ether (empregado algumas vezes em medicamentos), a essencia de terebinthina (contra-veneno do phosphoro), o acido sulphydrico, diversos productos da putrefacção, etc., podem impedir parcial ou totalmente o phenomeno da phosphorescencia, sem todavia embarçarem a distillação do phosphoro <sup>1</sup>. O alcool, o ether e outras substancias muito volateis passam nas primeiras porções do liquido que distilla, e, se a quantidade do phosphoro não é excessivamente pequena, apparece depois a phosphorescencia; mas a essencia de terebinthina impede a producção d'este phenomeno d'um modo permanente (Otto).—Alguns auctores, receando que o phosphoro se oxyde completamente pelo ar contido no balão (quando este metalloide existe em pequenissima quantidade nas materias suspeitas) e não appareça no producto distillado, fazem passar no aparelho uma corrente de acido carbonico durante a distillação: neste caso a phosphorescencia não tem logar e a operação póde ser feita á luz ordinaria.

A presença do phosphoro livre nas materias suspeitas fica sufficientemente demonstrada quando a phosphorescencia se produz com toda a nitidez. Mas como este phenomeno póde ser impedido pelas differentes substancias que ficam mencionadas, é necessario examinar o producto da distillação, evaporando-o até á seccura com acido azotico puro e concentrado, que transforma o phosphoro e o acido phosphoroso em acido phosphorico, tractando o residuo por agua e fazendo com este liquido as reacções do molybdato de ammonio e sulfato de magnesio, mencionadas a proposito do acido phosphorico. Para que estas reacções tenham valor, é necessario que o liquido, submettido á acção do calor no balão distillatorio, não tenha occasionado projecções durante a distillação.—Aconselha-se algumas vezes o emprego do azotato de prata para verificar a presença do acido phosphoroso no producto distillado: este acido reduz o sal de prata e fórma precipi-

---

<sup>1</sup> Numa experiéncia em que submetti á distillação 150 grammas de pulmão de carneiro com 300 grammas de agua, 60 de acido sulfurico, 30 de alcool a 85° e a massa phosphorica de um palito ordinario de cera, a phosphorescencia appareceu sómente depois de terem distillado 110<sup>cc</sup> de liquido, e continuou por espaço de meia hora, durante o qual distillaram 155<sup>cc</sup>. Ambos estes liquidos tinham apparencia lactea e reacção acida; o primeiro apresentava cheiro alcoolico, reduzia abudantemente o nitrato de prata e continha maior quantidade de phosphoro do que o segundo.

tado negro. Como, porém, muitas outras substancias podem igualmente produzir precipitado negro na solução d'este sal, taes como o acido sulphurico, o acido formico, os aldehydes, etc., a reacção tem um valor muito secundario.

### 3. Investigação do acido cyanhydrico

Quando se submettem á distillação as materias suspeitas diluidas com agua e aciduladas por um acido (v. pag. 154, nota 1), para reconhecer a presença do phosphoro livre, nas primeiras porções do liquido que distilla passa a maior parte do acido cyanhydrico que póde existir nas referidas materias no estado livre, assim como o que resulta da decomposição dos cyanetos pelo acido empregado. Convém, por tanto, mudar de recipiente logo que se obtenha pouco mais ou menos 15<sup>cc</sup> de liquido, a fim de evitar que o acido cyanhydrico fique muito diluido.

O acido cyanhydrico é posto em evidencia no liquido distillado por meio da reacção que dá o azul da Prussia (v. pag. 70, nota 1), e pela formação do sulfocyanato de ferro (v. pag. 71, n.º 3). Nesta ultima reacção é necessario empregar algumas gottas de acido chlorhydrico para evitar a influencia do acetato de ammonio que póde formar-se quando no producto distillado existe o acido acetico (v. pag. 26, n.º 5).

Como o prussiato amarello ou ferrocyaneto de potassio, substancia que não é venenosa, póde dar o acido cyanhydrico, se fôr aquecido com um acido, torna-se necessario verificar a presença ou ausencia d'este sal nas materias suspeitas antes de as submeter á distillação. Para este fim dilue-se com agua uma porção das referidas materias, filtra-se o liquido, acidula-se com acido chlorhydrico e juncta-se-lhe chloreto ferrico. Se este reagente não produz precipitado azul, mostra a ausencia do prussiato amarello, e neste caso procede-se á distillação das materias suspeitas, como acima fica dicto. Mas se o chloreto ferrico produz precipitado ou simplesmente côr azul, mostra que nas materias suspeitas existe o prussiato amarello, e então emprega-se o processo indicado por Otto para reconhecer a presença dos cyanetos toxicos.— Este processo consiste em acidular fracamente as materias suspeitas, junctar um excesso de carbonato de calcio puro (obtido por precipitação) e distillar a bm. de modo que a temperatura não

exceda 50°. O acido ferrocyanhydrico, posto em liberdade pelo acido que se empregou, é saturado pelo carbonato de calcio, mas o acido cyanhydrico primitivamente livre, ou o que proveio da decomposição dos cyanetos simples, passa á distillação. O carbonato de calcio não deve ser substituido pelo carbonato de sodio, porque em tal caso tambem o acido cyanhydrico seria saturado e não passaria á distillação, ou passaria sómente uma parte; e se a operação fosse feita a fogo nú, distillaria sempre uma certa quantidade de acido cyanhydrico, ainda que nas materias suspeitas existisse sómente o prussiato amarello.

#### 4. Investigaçãõ dos principaes alcaloides

Os alcaloides (alcalis organicos) são compostos azotados, que possuem a propriedade de se combinarem com os acidos, formando saes mais ou menos definidos. Muitos d'estes compostos basicos obtêm-se artificialmente, substituindo em parte ou em totalidade o hydrogenio do ammoniaco por um ou mais grupos organicos: mas os mais importantes, debaixo do ponto de vista da chimica toxicologica, são os que se encontram nos differentes vegetaes.

Os alcaloides naturaes actualmente conhecidos são numerosos, e quasi todos venenos energicos. Comtudo os envenenamentos produzidos por estas substancias são raros, não só pela difficuldade que tem o publico ignorante em as obter, mas porque o seu sabor, assim como o dos preparados vegetaes que as contêm, difficulta ordinariamente o seu emprego.

A investigaçãõ dos alcaloides nos casos de envenenamentos constitue uma das maiores difficuldades da analyse chimica, e muitas vezes é inteiramente impossivel chegar a uma conclusãõ segura. Com effeito, o envenenamento póde ter logar pela applicaçãõ de pequenissimas dóses de alcaloides, que, diffundindo-se no organismo (e transformando-se provavelmente), não podem ser encontrados no cadaver, ou não podem ser extrahidos num estado de pureza sufficiente para darem reacções nitidas. Além d'isto, existem certos alcaloides (e corpos neutros toxicos, taes como a digitalina), que não possuem reacções chemicas bem caracteristicas, e outros que não podem ser obtidos num estado de pureza sufficiente, ainda que se possa dispôr de quantidades considera-

veis das plantas que os contêm: estão nestas condições as substancias a que a cicuta, a belladona, o estramonio, o meimendo, o colchico, o aconito, a digital e varias outras plantas devem as suas propriedades venenosas. Nestes casos as reacções physiologicas (experiencias nos animaes vivos) podem prestar grande auxilio; mas este recurso é insufficiente, sobretudo depois que se sabe, pelas experiencias de Selmi, professor em Bolonha, que na putrefacção das materias animaes se formam productos diversos (alcaloides cadavericos ou *ptomainas*), que possuem as propriedades geraes chemicas e organolepticas dos alcaloides vegetaes <sup>1</sup>.

Em 1881, Brouardel e Boutmy verificaram que as *ptomainas* reduzem instantaneamente o prussiato vermelho, transformando-o em prussiato amarello, que pela addição do chloreto ferrico produz o azul da Prussia. Para fazer esta reacção transforma-se o alcaloide em sulfato por meio do acido sulfurico diluido, e junctam-se algumas gottas do liquido á solução do prussiato vermelho contida num vidro de relógio; uma gotta de perchloreto de ferro neutro deitada na mistura produz immediatamente o azul da Prussia. Mas esta reacção não é privativa das *ptomainas*, porque muitos alcaloides artificiaes e alguns naturaes dão o mesmo resultado, como observou Gautier. Entre estes ultimos a morphina, a apomorphina, a veratrina, a nicotina, a hyoscyamina, a colchicina e alguns outros reduzem mais ou menos promptamente o prussiato vermelho. As difficuldades levantadas pela descoberta dos alcaloides cadavericos não estão, portanto, removidas, e, comò facilmente se póde comprehender, serão tanto mais consideraveis quanto mais adeantada estiver a decomposição do cadaver na occasião em que as vicerias forem submettidas á analyse. Brouardel e Boutmy extrahiram d'um cadaver, que esteve

---

<sup>1</sup> Num caso de envenenamento, que ha alguns annos teve logar na Italia, os peritos concluíram que nas visceras da victima existia a *strychnina*, fundando-se na reacção que esta substancia dá com o acido sulfurico e bichromato de potassio; mas não obtiveram o alcaloide crystallizado, nem as experiencias physiologicas e outras reacções observadas eram as proprias da *strychnina*. Selmi, sendo chamado por instancias da defesa para dar o seu parecer sobre este assumpto, declarou que as reacções observadas não provavam a existencia d'aquelle alcaloide nas visceras, porque podiam pertencer a uma *ptomaina*, e o réo foi absolvido.—Este factó e outros analogos, igualmente recentes, que tiveram logar na Italia, mostram claramente o estado de confusão em que se acha a chimica toxicologica depois da importante descoberta dos alcaloides cadavericos, feita por Selmi em 1878.

debaixo de agua por espaço de dezoito mezes, uma ptomaina que apresentava todas as reacções chimicas e physiologicas da veratrina; se um envenenamento fosse produzido pela veratrina, seria impossivel verificar a presença d'este corpo, quando o cadaver estivesse em decomposição.

Ordinariamente o envenenamento apresenta-se revestido de circumstancias diversas (indicios), que dirigem a attenção do analysta para um ponto determinado, e neste caso todo o trabalho se resume em verificar se existe realmente o veneno sobre que se haviam levantado as suspeitas. Mas quando os indicios faltam, o analysta não poderá emittir uma opinião segura ácerca do envenenamento por um alcaloide, se as experiencias chimicas deram resultados negativos, ou se o alcaloide foi obtido em quantidade minima e além d'isto impuro, como acontece na maior parte dos casos. «Sem provas tiradas dos indicios, diz Mohr, um envenenamento pelos toxicos vegetaes quasi nunca motivará uma condemnação, e com estas provas a condemnação pôde ter lugar, ainda que a analyse não dê resultado algum, como no caso de Palmer <sup>1</sup>.»

*Extracção dos alcaloides.* — Na investigação chimico-legal dos alcaloides emprega-se geralmente o processo indicado por Stas, em 1850, com as modificações que lhe foram feitas por Otto. Este processo funda-se na propriedade, que têm os alcaloides, de formarem com os acidos, especialmente com o acido tarttrico, saes acidos soluveis na agua e no alcool, insoluveis no ether, decomponiveis pelas soluções aquosas dos alcalis e seus carbonatos neutros ou acidos: os alcaloides, postos em liberdade, retêm uma certa quantidade de agua combinada, que lhes dá a propriedade

---

<sup>1</sup> Palmer, medico inglez, envenenou com strychnina o seu amigo J. Parson Cook, em novembro de 1855. As irregularidades commettidas no acto da autopsia fizeram com que os chimicos não podessem reconhecer no cadaver de Cook a presença do veneno; mas a observação dos phenomenos que precederam a morte, os restos do veneno encontrados em poder do accusado e varias outras circumstancias fizeram com que Palmer fosse executado.—Egual sorte coube a Castaing, que numa hospedaria de Saint-Cloud envenenara com acetato de morphina Augusto Ballet, seu companheiro de viagem. A analyse das visceras de Ballet não mostrou a presença do veneno; mas as alterações observadas no cadaver, a coincidência de terem sido vendidos na pharmacia de Chevalier 2 grammas de acetato de morphina e a discussão que teve lugar no tribunal deram em resultado a condemnação de Castaing. (Tardieu e Roussin, *Estudo medico-legal sobre o envenenamento.*)

de se dissolverem no ether, ainda que no estado anhydro sejam insolúveis neste reagente.

As materias suspeitas (alimentos, contents do estomago e intestinos, órgãos miudamente divididos, etc.) são introduzidas num balão e misturadas com o dobro do seu peso de alcool concentrado (a 90° pouco mais ou menos), addicionadas de uma solução concentrada de acido tartrico até que a mistura apresente reacção distinctamente acida, e aquecidas por algum tempo a *bm.* na temperatura de 70° a 75°. Depois do arrefecimento filtra-se, lava-se a parte insolúvel com alcool concentrado, e evapora-se o liquido a uma temperatura branda <sup>1</sup>. Se durante a evaporação se depositam gorduras ou outras substancias insolúveis, separam-se por meio d'um filtro humedecido com agua, e evapora-se o liquido filtrado junctamente com as aguas de lavagem até á consistencia de extracto, fazendo uso de banho-maria moderadamente aquecido, e ultimando a operação sobre o acido sulfurico debaixo d'uma campanula de vidro.

Dilue-se pouco a pouco o residuo da evaporação com pequenas porções de alcool absoluto frio, juncta-se por ultimo uma quantidade consideravel d'este solvente, separa-se a parte insolúvel por meio d'um filtro humedecido com alcool, e evapora-se o liquido com as precauções acima dictas. Dissolve-se o extracto alcoolico acido em pequena quantidade de agua, neutralisa-se com precaução a maior parte do acido por uma solução diluida de soda caustica ou carbonatada, e agita-se com ether puro, que dissolve as materias córantes, a *picrotoxina*, a *digitalina* e a *colchicina*, deixando no liquido aquoso ainda acido os saes dos differentes alcaloides (Otto). — Separa-se o liquido ethereo da solução aquosa por meio d'um funil de torneira, repete-se o tractamento pelo ether, até que este deixe de apparecer córado <sup>2</sup>,

---

<sup>1</sup> Segundo Stas a temperatura não deve passar de 35°, e por isso convém fazer a evaporação no recipiente da machina pneumatica sobre uma capsula com acido sulfurico, ou numa retorta aquecida a *bm.*, fazendo passar no liquido uma forte corrente de ar por meio d'um aspirador. Estas precauções são necessarias, quando se procuram os alcaloides volateis (nicotina, conicina); no caso contrario a evaporação pôde ser feita numa capsula de porcellana descoberta, aquecida sobre o *bm.*

<sup>2</sup> Otto recommenda que se guardem as primeiras porções do liquido ethereo, sem as misturar com as ultimas porções do mesmo liquido, que são menos córadas e podem dar, pela simples evaporação, a *digitalina* e a

evapora-se a solução etherea, aquece-se o residuo com agua e filtra-se. Se este liquido apresenta reacção muito acida, neutralisa-se pelo carbonato de calcio obtido por precipitação, evapora-se até á seccura, tracta-se o residuo pelo ether, evapora-se o liquido ethereo e guarda-se o residuo para um exame ulterior.

Aquece-se brandamente o liquido aquoso acido para expulsar a pequena quantidade do ether que se dissolveu, ajuncta-se-lhe soda caustica, até que o liquido escureça o papel de curcuma, e agita-se de novo com ether puro. Os differentes alcaloides que podem existir no liquido são postos em liberdade e dissolvem-se no ether, excepto a morphina que fica em solução no excesso do alcali empregado.

Se uma porção do liquido ethereo, evaporada num vidro de relógio em temperatura não excedente a 30°, deixa residuo, separa-se o resto do ether e repete-se tres ou quatro vezes o tratamento do liquido alcalino pelo mesmo solvente; reúnem-se todas as porções do liquido ethereo e deixam-se evaporar espontaneamente numa pequena capsula de vidro, na qual se vai deitando o liquido por pequenas porções á medida que a evaporação se effectua. O residuo da evaporação contém o alcaloide, que pôde ser liquido oleoso, e desenvolver cheiro mais ou menos penetrante quando se aquece brandamente, ou solido e crystallino ou amorpho, apresentando ordinariamente o cheiro desagradavel das materias animaes, mas não penetrante. Se o residuo é liquido, pôde conter a *nicotina* e a *conicina*; se é solido, pôde conter a *strychnina*, a *brucina*, a *narcotina*, a *veratrina*, a *atropina*, a *aconitina* e varios outros alcaloides.

Para obter os alcaloides em estado de pureza sufficiente para a verificação das reacções chimicas é necessario, em geral, submeter o residuo a uma nova serie de operações semelhantes ás precedentes. Ajuncta-se ao residuo agua acidulada pelo acido sulfurico ou pelo acido tartrico a fim de transformar o alcaloide em sulfato ou tartrato acidos, e agita-se com differentes porções de ether, que dissolve as materias estranhas deixando o alcaloide no liquido acido. Depois de separado o liquido ethereo ajuncta-se soda caustica ao liquido acido e agita-se de novo com ether, que

---

colchicina em estado de pureza sufficiente para a verificação das reacções que caracterizam estas substancias.

dissolve os alcaloides, postos em liberdade pela soda, e deposita-os sufficientemente puros quando se abandona á evaporação espontanea.

O liquido alcalino, separado do ether nestas duas series de operações, pôde conter a *morphina*, como acima fica dicto. Para extrahir este alcaloide, ajuncta-se acido chlorhydrico ao liquido alcalino, até que se observe reacção acida, ajuncta-se-lhe depois ammoniaco em excesso e agita-se immediatamente com alcool amylico, aquecendo brandamente o vaso em que se faz a operação para facilitar o poder solvente do alcool. Separa-se a camada alcoolica por meio do funil de torneira, repete-se o tratamento do liquido ammoniacal por novas porções do mesmo alcool, e evaporam-se todos os liquidos alcoolicos. — Para purificar o alcaloide tracta-se o residuo da evaporação pela agua acidulada por acido sulfurico, filtra-se o liquido e agita-se com alcool amylico, que dissolve as materias estranhas. Depois de separado o alcool amylico, ajuncta-se ammoniaco ao liquido aquoso e agita-se de novo com alcool amylico, que dissolve o alcaloide posto em liberdade pelo ammoniaco. Evaporando o liquido alcoolico, obtem-se a *morphina* sufficientemente pura para a verificação das reacções que a caracterisam.

Notam-se no methodo de Stas algumas imperfeições, taes como a insolubilidade de alguns tartratos ou oxalatos dos alcaloides no alcool; a differente solubilidade dos alcaloides no ether; a solubilidade ou insolubilidade de algumas destas bases no referido liquido segundo ellas se acham no estado amorpho ou no estado crystallino; a reunião de todos os alcaloides num unico solvente etc. Para evitar estes inconvenientes, diversos chimicos têm imaginado novos methodos de extracção, substituindo o ether pelo chloroformio, o alcool amylico, etc.; mas, apezar de todos os esforços, é ainda desconhecido um solvente que convenha igualmente a todos os alcaloides em particular.

*Methodo de Dragendorff.*—Este methodo abrange, como o precedente, um grande numero de alcaloides e de diversas substancias não alcaloidicas, sendo porisso de grande utilidade naquelles casos em que os indicios a respeito do veneno que se procura, faltam completamente. Resume-se nas operações seguintes <sup>1</sup>. —

---

<sup>1</sup> Dragendorff, *Manual de Toxicologia*, 2.<sup>a</sup> edição franceza, pag. 159, 196 e seguintes.

As materias a examinar, miudamente divididas e reduzidas a massa bastante fluida pela mistura com agua distillada, são addicionadas de acido sulfurico diluido (1:5) na proporção de 15<sup>cc</sup> do acido para 100<sup>cc</sup> da massa fluida, ou antes em quantidade sufficiente para que a mistura apresente reacção nitidamente acida<sup>1</sup>, e postas em digestão durante algumas horas na temperatura de 40°-50°; separa-se o liquido espremendo a massa, e repete-se o mesmo tractamento duas ou trez vezes. Os differentes liquidos obtidos, depois de reunidos e filtrados, são evaporados até á consistencia xaroposa, e o residuo é introduzido num frasco, misturado com 3 a 4 volumes de alcool a 95°, e posto em digestão durante 24 horas na temperatura de 30°; depois do arrefecimento completo filtra-se para separar as materias insolueis, que se lavam com alcool a 70°, separa-se o alcool por meio da distillação, e dilue-se o residuo aquoso com agua distillada para o filtrar se fôr necessario.

Este liquido aquoso é successivamente agitado com ether de petroleo, benzina e chloroformio, separando-se estes liquidos da parte aquosa por meio de um funil de torneira, e distribuindo-os por differentes vidros de relógio ou por pequenas capsulas de porcellana, a fim de facilitar a sua evaporação, que deve ser feita em temperaturas baixas<sup>2</sup>. Agita-se depois o liquido acido com ether de petroleo para eliminar o resto do chloroformio, ajuncta-se-lhe ammoniaco até reacção alcalina, e agita-se novamente com ether de petroleo, benzina, chloroformio, e, finalmente, com alcool amylico, separando estes liquidos e evaporando-os como fica dicto.

Temos, por conseguinte, diversos residuos, que podem conter numerosos alcaloides e diversas outras substancias, das quaes mencionarei apenas algumas.

---

<sup>1</sup> A colchicina, a digitalina e alguns outros alcaloides e glucosides podem soffrer alteração por influencia do calor e da agua acidulada pelo acido sulfurico, se a proporção deste for superior á que fica indicada. Em taes casos o tractamento deve ser feito a frio, ou com o acido acetico.

<sup>2</sup> A evaporação do ether de petroleo e do chloroformio pode fazer-se na temperatura ordinaria; a da benzina deve ser feita na temperatura de 40° pouco mais ou menos, porque em temperaturas muito baixas, alem de ser muito morosa, formam-se algumas vezes productos de oxydação pouco volateis, que difficultam o reconhecimento de pequenas quantidades de alcaloides.

## A. Provenientes da solução acida

1. *Ether de petroleo*: Acidos picrico, salicylico, benzoico, carbonico, etc.
2. *Benzina*: colchiceina, digitalina, vestigios de veratrina, etc.
3. *Chloroformio*: papaverina, narceina, picrotoxina, digitaleina, colchicina, vestigios de brucina, narcotina, veratrina, etc.

## B. Provenientes da solução alcalina

4. *Ether de petroleo*: strychnina, aconitina, brucina, veratrina, nicotina, conicina, etc.
5. *Benzina*: strychnina, brucina, atropina, veratrina, narcotina, etc.
6. *Chloroformio*: papaverina, narceina, morphina, etc.
7. *Alcool amylico*: morphina, narceina, etc.

Depois da agitação do liquido aquoso ammoniacal com o alcool amylico ajuncta-se-lhe vidro móido, evapora-se até á seccura e tracta-se o residuo pelo chloroformio, que dissolve a curarina.

Como se vê, alguns alcaloides apparecem no residuo da evaporação de dois liquidos differentes, o que significa que a sua separação não é perfeita. Apesar d'isto, o agrupamento dos alcaloides que o methodo estabelece facilita consideravelmente o exame dos diversos residuos.

Tem-se como um dos principaes inconvenientes d'este methodo a geléa ou emulsão espessa que ordinariamente se fórma quando se agita o liquido aquoso com os diversos solventes, e que difficulta consideravelmente as filtrações. Esta geléa pode desfazer-se quasi completamente, segundo affirma Dragendorff, deitando-a sobre um filtro secco depois de separada, tanto quanto possivel, da parte aquosa, cobrindo o filtro com uma placa de vidro, deixando em repouso por uma ou duas horas e comprimindo depois com uma vareta de vidro.

Reagentes geraes dos alcaloides <sup>1</sup>

Para verificar se no residuo da evaporação dos solventes empregados no tractamento do liquido aquoso acido ou alcalino como acima fica dicto, existem realmente alcaloides, faz-se uso de certos reagentes que possuem a propriedade de precipitarem todas as bases organicas em soluções aquosas neutras ou levemente acidas, sem todavia indicarem a natureza particular de cada uma d'ellas. Estes reagentes geraes são o *phosphomolybdato de sodio* ou o *acido phosphomolybdico* (reagente de *Sonnenschein*), o *iodeto de potassio iodado* (reagente de *Wagner* ou de *Boucharlat*), o *iodeto duplo de mercurio e potassio* (reagente de *Mayer*), o *chloreto de platina*, o *tannino* e outros que é inutil mencionar.

1. *Acido phosphomolybdico*.—Para preparar este reagente precipita-se a solução azotica do molybdato de ammonio pela do phosphato de sodio, lava-se o precipitado, dilue-se em agua e aquece-se com carbonato de sodio até completa solução; evapora-se o liquido até á secco, calcina-se o residuo até que todo o ammoniaco se desenvolva, humedece-se com acido azotico e aquece-se novamente até ao rubro. Aquece-se este residuo com agua e ajuncta-se-lhe acido azotico até que o liquido apresente côr amarella dourada, filtra-se e guarda-se o liquido em frasco bem esmerilhado para evitar a influencia dos vapores ammoniacaes. Com 1 parte do residuo preparam-se 10 partes da solução (*Fresenius*).

Este reagente fórma precipitados de côr amarellada nas soluções de todos os alcaloides. Estes precipitados são insolueis ou

---

<sup>1</sup> As diferentes reacções dos alcaloides fazem-se em pequenas capsulas de porcellana, ou em vidros de relógio collocados sobre um papel branco, ou ainda numa placa de vidro collocada sobre um papel escuro, quando os reagentes não devem produzir uma côr caracteristica.— Colloca-se uma pequena parcella do alcaloide num vidro de relógio e tritura-se com uma ou duas gottas de agua muito fracamente acidulada pelo acido chlorhydrico ou sulfurico, que effectua facilmente a solução; distribuem-se pequenas gottas d'esta solução pelas capsulas ou pelos vidros de relógio por meio de uma vareta de vidro delgada, e applicam-se-lhes os diferentes reagentes, fazendo igualmente uso da vareta de vidro. Muitas vezes tambem se applica directamente uma ou duas gottas do reagente sobre o residuo da evaporação da solução alcoolica, etherea, etc.

muito pouco soluveis na agua, no alcool, no ether e nos acidos mineraes diluidos (excepto no acido phosphorico), soluveis nos alcalis causticos e seus carbonatos, que põe o alcaloide em liberdade; a mesma decomposição tem lugar pela baryta e pela cal. O alcaloide pôde ser extrahido da solução alcalina, ou do residuo da evaporação da baryta ou da cal, por meio do ether, do alcool amylico, etc.

2. *Iodeto de potassio iodado*.—Prepara-se este reagente dissolvendo 12,7 de iodo e 16-18 gr. de iodeto de potassio em 1 litro de agua. Este liquido forma precipitados de côr escuro-avermelhada nas soluções dos saes de todos os alcaloides neutras ou levemente aciduladas pelo acido sulfurico. Purificam-se os precipitados dissolvendo-os numa solução diluida de hyposulfito de sodio, filtrando e precipitando novamente pelo liquido iodado.

Para isolar os alcaloides podem empregar-se diferentes meios, taes como a evaporação dos precipitados com agua de baryta, o tractamento pela potassa, etc.; mas Dragendorff receia que alguns alcaloides se decomponham profundamente. Segundo Fresenius, quando se dissolve o precipitado numa solução aquosa de acido sulfuroso, e se evapora a solução a banho de agua para expulsar o excesso de acido sulfuroso e o acido iodhydrico, a base fica em combinação com o acido sulfurico.

Conhece-se com a denominação de reagente de Bouchardat a solução de 1 p. de iodo e 2 p. de iodeto de potassio em 50 p. de agua.

3. *Iodeto duplo de mercurio e potassio*.—Prepara-se este reagente ajunctando a uma solução de chloreto mercurio a solução do iodeto de potassio até que se redissolva o precipitado de iodeto mercurico que se forma ao principio; ou, segundo a indicação de Mayer, dissolvendo em agua 13,54 de chloreto mercurico e 49,80 de iodeto de potassio, e diluindo a solução até fazer 1 litro.

Este reagente fórma nas soluções dos saes de todos os alcaloides precipitados brancos ou amarellados, insolueis na agua e no acido chlorhydrico diluido. Estes precipitados são combinações de iodhydratos dos alcaloides com o iodeto mercurico, e podem ser decompostos pelo acido sulfhydrico ou pela evaporação com agua de baryta a bm. até á seccura, extrahindo-se depois o alcaloide por um solvente aprópriado. Com a *nicotina* e a *conicina* este reagente fórma precipitados brancos amorphos, que no fim

de vinte e quatro horas se apresentam crystallinos; nenhum outro alcaloide possui esta propriedade, segundo affirma Dragendorff.

4. O *chloreto de platina* fórma saes duplos com os chlorhydratos dos differentes alcaloides, mas nem todos estes compostos são insolueis na agua; os precipitados são amarellos, flocosos ou crystallinos, soluveis no acido chlorhydrico. Os alcaloides podem ser extrahidos d'estas combinações, diluindo-as em agua fervente e fazendo passar no liquido uma corrente de acido sulphydrico para precipitar a platina, evaporando até á secco e tractando o residuo por um dissolvente apropriado.

5. O *tannino* precipita muitos alcaloides, e os precipitados são brancos ou amarellados, soluveis no acido chlorhydrico: mas tambem precipita muitas outras substancias que não são toxicas. Comtudo este reagente póde servir algumas vezes para extrahir os alcaloides das suás soluções neutras ou fracamente acidas: o precipitado produzido nestas soluções, separado por meio do filtro, misturado ainda humido com oxydo de chumbo, secco a bm. e tractado pelo alcool, cede o alcaloide a este solvente.

Alem destes reagentes geraes, que produzem precipitados semelhantes nas soluções de todos os alcaloides, outros ha que produzem côres differentes, por meio das quaes são caracterisadas muitas destas bases. São o *acido azotico de densidade 1,4*; o *acido sulfurico puro e concentrado*; o *reagente de Erdmann*, que se prepara com 20 gram. de acido sulfurico puro e concentrado a que se ajunctam 10 gottas de um liquido composto de 100<sup>cc</sup> de agua e 6 gottas de acido azotico de densidade 1,25; o *reagente de Fröhde*, que se prepara dissolvendo 1 centigr. de molybdato de sodio em 1<sup>cc</sup> de acido sulfurico concentrado; o *reagente de Mandelin*, que se prepara dissolvendo o vanadato de ammonio no acido sulfurico concentrado na proporção de 1:200; a *agua de bromo*, etc.

### Reacções dos principaes alcaloides

1) Alcaloides volateis. — a. *Nicotina*. — Alcaloide que existe nas folhas e nas sementes do tabaco. Liquido oleoso incolor ou amarellado, que escurece pelo contacto do ar; cheiro semelhante ao do tabaco, tornando-se mais intenso pelo calor, sabor ardente e caustico; solúvel na agua, no alcool e no ether, dando a estes

liquidos reacção alcalina. Os saes são fixos, inodoros, e, em geral, difficilmente crystallisaveis, soluveis na agua e no alcool, insoluveis no ether. — As soluções aquosas da nicotina ou dos seus saes dão com o chloreto de platina precipitado floco branco amarellado, que se dissolve quando se aquece o liquido, mas que se deposita depois com o aspecto crystallino e côr amarello-alaranjada.

b. *Conicina*. — Alcaloide que existe na cicuta e que é conhecido tambem pelos nomes de *concina* e *cicutina*. Liquido com propriedades semelhantes ás da nicotina, da qual differe principalmente pelo cheiro, que é repellente e analogo ao da urina dos ratos, e pela menor solubilidade na agua, que faz com que a solução alcoolica se turve pela addição d'este ultimo liquido. — As soluções aquosas um pouco diluidas não são precipitadas pelo chloreto de platina.

A conicina evaporada num vidro de relógio á temperatura de 20° a 30° com acido chlorhydrico ethereo (solução do acido no ether) deixa um residuo *crystallizado* de chlorhydrato de conicina emquanto que a nicotina, em egualdade de circumstancias, deixa residuo amarello e *amorpho*.

Os envenenamentos produzidos pela nicotina e pela conicina puras são extremamente raros. Pelo contrario, os envenenamentos provocados pelo tabaco e pela cicuta são relativamente frequentes, mas na maior parte d'estes casos é impossivel reconhecer nos orgãos a presença do principio venenoso. Se nos contentos do estomago e intestinos, ou nas materias do vomito, apparecem fragmentos vegetaes suspeitos, o seu exame pôde algumas vezes fazer conhecer a existencia do veneno. Um pequeno fragmento d'uma folha de tabaco, aquecido com soda caustica em um tubo de vidro, desenvolve o cheiro do tabaco manufacturado, que encobre o cheiro proprio da planta recente; qualquer pequeno fragmento da cicuta ou um simples mericarpo (semente), triturado com soda caustica em um almofariz, produz o cheiro caracteristico da conicina.

2) Alcaloides fixos. — a. *Morphina*. — Alcaloide que existe no opio junctamente com a narcotina e varios outros. Apresenta-se em prismas incolores ou em pó crystallino branco, pouco solúvel na agua fria e no chloroformio, insolúvel no ether (quando é

crystallisada), muito solúvel no alcool concentrado, no alcool amylico e nos alcalis fixos.

O *acido azotico* (densidade 1,4), posto em contacto com a morphina, produz côr vermelha, que pouco a pouco se torna amarella. — O *acido sulfurico*, puro e concentrado, dissolve este alcaloide sem produzir côr; e quando se introduz neste liquido um fio de platina molhado no acido azotico (densidade 1,4), obtem-se côr amarella. Aquecendo moderadamente por algum tempo a solução sulfurica da morphina contida em um vidro de relógio, deixando arrefecer e ajunctando-lhe depois os vestígios do acido azotico pelo modo que fica indicado, o liquido, que pela acção do calor se conservou incolor, adquire côr violeta ou vermelho-escura; esta ultima côr manifesta-se especialmente no centro do liquido e na borda a côr violeta.

O *chloreto ferrico* em solução perfeitamente neutra, posto em contacto com a morphina, ou com os seus saes no estado solido ou em soluções concentradas, produz côr azul, que passa ao verde-sujo, se o reagente foi empregado em excesso.

O *acido iodico* é reduzido pelas soluções da morphina ou dos seus saes, separando-se o iodo, que dá ao liquido côr amarella ou escura. A reacção é mais sensível quando se faz a experiencia num tubo de vidro, empregando a solução de amido ou o chloroformio, como fica dicto nas reacções do iodo (pag. 69).

b. *Narcotina*. — Prismas incolores ou pó crystallino branco, insolúvel na agua, pouco solúvel no alcool, no ether e no alcool amylico frios, mais solúvel nestes liquidos quentes, facilmente solúvel no chloroformio.

O *acido azotico* (densidade 1,4) dissolve a narcotina, formando liquido amarello. — O *acido sulfurico*, puro e concentrado, dissolve igualmente este alcaloide, formando liquido incolor, que pouco depois se torna amarellado; introduzindo neste liquido vestígios de acido azotico pelo modo acima indicado para a morphina, obtem-se côr vermelha, cuja intensidade augmenta sensivelmente durante um certo tempo. Aquecendo a solução sulfurica, apparece promptamente a côr amarella, que pouco a pouco se torna rubro-escura ou violacea; o acido azotico, introduzido no liquido depois de frio, dá-lhe a côr vermelha intensa como no caso antecedente. Com uma quantidade relativamente

grande de narcotina, a solução sulfurica adquire côr amarella intensa pela acção do calor, e depois torna-se violeta.

c. *Strychnina*. — Este alcaloide existe, junctamente com a brucina, em certos productos vegetaes, especialmente na noz vomica e na fava de Sancto Ignacio. Prismas brilhantes ou pó crystallino branco, sabor excessivamente amargo, quasi insolúvel na agua, no alcool absoluto e no ether, solúvel no alcool amylico e no chloroformio.

O *acido azotico* (densidade 1,4) dissolve a strychnina, formando liquido incolor, que pela acção do calor se torna amarellado. — O *acido sulfurico*, puro e concentrado, dissolve o alcaloide e o liquido fica incolor, mesmo depois de aquecido; ajunctando-lhe vestigios de acido azotico fica ainda incolor, mas quando se aquece adquire côr amarellada. Introduzindo na solução sulfurica da strychnina contida num vidro de relógio um crystal de *bichromato de potassio* e movendo-o em differentes direcções por meio d'um fio de platina ou de uma vareta de vidro, apparece côr azul ou violeta, que promptamente se modifica, dando ao liquido côr vinosa e, por ultimo, vermelho-amarellada.

Esta reacção pôde fazer-se com o acido sulfurico e o chromato de strychnina, que se obtem facilmente pela acção do bichromato de potassio sobre a solução aquosa d'um sal d'este alcaloide. Se a solução do sal é concentrada, fórma-se immediatamente um abundante precipitado amarello de chromato de strychnina; decantando o liquido, uma parcella d'este precipitado, por pequena que seja, pôde produzir a côr violeta pela addição do acido sulfurico. Se a solução do sal de strychnina é excessivamente diluida, a solução do bichromato de potassio não produz precipitado immediatamente, ou produz apenas leve turvação, que augmenta pela evaporação do liquido feita num vidro de relógio ou numa capsula de porcellana; uma gotta d'este liquido turvo, posta sobre o papel de filtro, deixa mancha amarella, depois da absorpção do liquido pelo papel; e o acido sulfurico, applicado a esta mancha por meio de uma vareta de vidro delgada ou d'um fio de platina, produz a côr violeta, que se modifica promptamente, como acima fica dicto. O mesmo phenomeno se produz quando se applica uma vareta de vidro molhada no acido sulfurico ao residuo da evaporação completa do liquido contido na capsula. — Esta reacção do acido sulfurico sobre o chromato de strychnina é a

que mais convém nas investigações chimico-legaes, não só porque o alcaloide raras vezes pôde ser obtido num estado de pureza sufficiente para dar com o acido sulfurico e o crystal de chromato de potassio uma reacção bem nitida, mas tambem porque nenhum outro alcaloide fórma com o chromato de potassio uma combinação tão insolúvel.

d. *Brucina*. — Aspecto semelhante ao da strychnina, difficilmente solúvel na agua e no ether, facilmente solúvel no alcool absoluto ou aquoso, no alcool amylico e no chloroformio.

O *acido azotico* (densidade 1,4) produz côr vermelha, que pouco depois se apresenta alaranjada e torna-se amarella pela acção do calor. Evaporando o liquido quasi completamente, ajunctando uma gotta d'agua, depois uma gotta de *sulfureto de ammonio* e evaporando até á secura, obtem-se um residuo azul intenso. A morphina, que o acido azotico tambem côra de vermelho, não dá esta reacção.

O *acido sulfurico*, puro e concentrado, dissolve a brucina, formando liquido incolor (ou muito levemente rosado), que o calor não altera sensivelmente; introduzindo neste liquido vestigios de acido azotico, produz-se côr vermelha, que pouco depois se torna amarella, sobretudo quando se aquece.

A brucina e a strychnina podem ser separadas por meio do alcool absoluto, que dissolve a brucina e deixa a strychnina.

e. *Veratrina*. — Alcaloide que existe nas sementes da cevadilha. Apresenta-se ordinariamente em pó branco, que provoca excessiva esternutação, insolúvel na agua, solúvel no alcool, no ether, no alcool amylico e no chloroformio.

O *acido azotico* (densidade 1,4) fórma com a veratrina liquido incolor. — O *acido sulfurico*, puro e concentrado, dissolve o alcaloide, formando liquido amarello, que pouco a pouco se torna vermelho; pela acção do calor adquire promptamente a côr vermelho-carmim. A solução sulfurica da veratrina, vista sobre um fundo escuro, parece verde, e sobre um fundo branco é amarella ou avermelhada; o reflexo verde não se observa quando a solução adquiriu a côr carmim. — Convem notar que a solução sulfurica da veratrina adquire a côr vermelha *pouco a pouco*, emquanto que a da brucina só a adquire por influencia do acido azotico.

O *acido chlorhydrico concentrado* dissolve a veratrina, formando

liquido incolor, que pela ebulição durante alguns miutos adquire côr vermelho-intensa.

f. *Atropina*.—Alcaloide que existe na belladona, e que parece identico ao que se extrahê do estramonio ou figueira do inferno. Substancia crystallina branca, pouco soluvel na agua fria, soluvel no alcool, no ether, no alcool amylico e no chloroformio.

*incol.* O *acido azotico* (densidade 1,4) fórma com este alcaloide um soluto incolor.—O *acido sulfurico*, puro e concentrado, fórma tambem solução incolor ou levemente rosada, que pela addição dos vestigios de acido azotico e o concurso do calor se apresenta amarella. Aquecendo algumas gottas de acido sulfurico puro com um crystal de bichromato de potassio em uma capsula de porcellana ou em um vidro de relógio, introduzindo no liquido quente uma parcella de atropina e depois algumas gottas d'agua, desenvolve-se cheiro aromatico particular, que lembra o das flores de larangeira, de ameixeira, ou da essencia de amendoas amargas; este ultimo é ordinariamente bem distincto, *mas m.º fugitiva*

Humedecendo a atropina ou seus saes com acido azotico fumante e evaporando até á seccura a banho d'agua, obtem-se residuo amarellado, que tractado por uma gotta de uma solução de potassa caustica no alcool a 90°, produz côr *violeta*, passando logo ao vermelho. A reacção é muito sensivel (*Vitali*). Ou, triturando a atropina com acido sulfurico concentrado e alguns crystaes de azotito de potassio, obtem-se massa de côr amarello-intensa ou alaranjada, que pela solução alcoolica de potassa se torna *violeta* e depois rosa (Arnold).—Esta reacção dá-se tambem com a *nepalina* ou *pseudoaconitina* (alcaloide que existe nos tuberculos do *Aconitum ferox*) e não com a aconitina.

A atropina e seus saes, introduzidos no olho d'um animal, dilatam fortemente a pupilla; esta propriedade pertence tambem á hyoscyamina.

g. *Aconitina*.—Alcaloide que existe nas diversas especies de aconito, especialmente na raiz. Pó branco amorpho, pouco soluvel na agua, soluvel no alcool, no ether, no alcool amylico e no chloroformio.

O *acido azotico* (densidade 1,4) dissolve este alcaloide sem o córar.—O *acido sulfurico*, puro e concentrado, dissolve egualmente o alcaloide, formando liquido amarello, que pela acção do calor se torna escuro e depois mais ou menos *violeta*; pela addição do acido azotico o liquido faz-se amarello.

Aquecendo com precaução a aconitina em um vidro de relógio com *acido phosphorico aquoso*, produz-se côr avermelhada que depois se torna violeta. A digitalina dá a mesma reacção; mas quando se tracta a sua solução sulfurica pela agua de bromo obtem-se côres que a aconitina, em egualdade de circumstancias, não produz.

A aconitina pura é crystallizada; a sua solução, muito diluida e acidulada pelo acido acetico, dá com o *iodeto de potassio*, precipitado crystallino, que facilmente se pode obter, evaporando o liquido até á seccura e tractando o residuo por uma gottá de agua para separar o excesso do reagente. A *nepalina* comporta-se com o iodeto de potassio como a aconitina.

h. *Colchicina*.—Alcaloide que existe nos tuberculos e nas sementes do colchico do outono. Pó amarello ou massas de aspecto resinoso, soluvel na agua formando liquido amarello, no alcool, no ether, no alcool amylico e no chloroformio.

O *acido azotico* (densidade 1,4) dissolve a colchicina produzindo côr azul ou violeta, que pouco a pouco se torna amarella. Diluindo com agua a solução azotica, obtem-se um liquido amarello-claro, que pela addição de algumas gottas de soda caustica adquire côr de rosa ou vermelho-alaranjada.—O *acido sulfurico*, puro e concentrado, dissolve egualmente a colchicina, formando liquido amarello-intenso; pela addição do acido azotico produz-se côr verde-azulada, que se torna violeta e desaparece promptamente, ficando o liquido amarello-pallido ou quasi incolor. No logar do acido azotico pode-se empregar o nitro em pó.

Por influencia dos acidos diluidos e de varias outras causas, a colchicina transforma-se facilmente em *colchiceina*, que possui quasi as mesmas propriedades chimicas, mas que se distingue pela sua insolubilidade na agua, a propriedade de crystallisar e a de ser tirada ás soluções acidas pela benzina.

Dosagem volum. dos alcaloides, P. Linden.  
V. *Moniteur scient.* p. 296, 1900.

## Resumo das reacções dos alcaloides

(Tab. VIII)

| Alcaloides fixos  | NO <sup>3</sup> H<br>(d.º 1,4) | SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup><br>(p. e conc.) | SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup><br>(e NO <sup>3</sup> H) | Reacções especiaes                                                             |
|-------------------|--------------------------------|------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| <i>Morphina</i>   | vermelho, amarello             | incolor                                        | (previamente aquecido) vermelho-violaceo                | Fe <sup>2</sup> Cl <sup>6</sup> redução do acido iodico                        |
| <i>Narcotina</i>  | amarello                       | incolor, amarello; vermelho-escuro ou violeta  | vermelho-intenso                                        | —                                                                              |
| <i>Strychnina</i> | incolor ou amarellado          | incolor                                        | incolor                                                 | SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup> e K <sup>2</sup> Cr <sup>2</sup> O <sup>7</sup> |
| <i>Brucina</i>    | vermelho, amarello             | incolor                                        | vermelho, depois amarello                               | reacção do (NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> S                                   |
| <i>Veratrina</i>  | incolor                        | amarello com reflexos verdes; vermelho-carmim  | —                                                       | ebullição com o HCl concentrado                                                |
| <i>Atropina</i>   | incolor                        | incolor                                        | amarello                                                | reacção de <i>Vitali</i> ou de <i>Arnold</i>                                   |
| <i>Aconitina</i>  | incolor                        | amarellado; escuro e violaceo                  | amarello                                                | reacção do H <sup>3</sup> PO <sup>4</sup> e do KI                              |
| <i>Colchicina</i> | violeta, amarello              | amarello                                       | verde-azulado                                           | —                                                                              |

Estas reacções podem fazer conhecer a natureza particular de qualquer dos alcaloides que ficam mencionados, comtanto que elles se achem no estado de pureza e não no estado de mistura uns com os outros ou com materias extranhas.

Nas investigações chimico-legaes é inutil procurar mais do que um alcaloide, excepto nos casos de envenenamentos provocados pelo opio e pela noz vomica ou seus preparados pharmaceuticos. No primeiro caso o processo de extracção que acima fica descripto separa a morphina de todos os outros alcaloides,

e além disto a morfina pôde separar-se da narcotina por meio do ether; e no segundo pôde separar-se a strychnina da brucina por meio do alcool absoluto, como acima fica dicto (v. brucina). Mas ainda que a separação dos dois alcaloides do opio não seja perfeita, a reacção do chloreto de ferro não é embaraçada pela presença da narcotina, e a do acido sulfurico, a frio e a quente, pôde fazer conhecer a narcotina em presença da morfina. Pelo que diz respeito aos dois alcaloides da noz vomica, ainda que a sua separação pelo alcool absoluto não seja completa, a reacção do acido azotico e a do acido sulfurico fazem conhecer a brucina em presença da strychnina; e a reacção do acido sulfurico e bichromato de potassio para a strychnina pôde apenas ser um pouco embaraçada pela presença de pequenas quantidades de brucina.

Chega-se facilmente a conhecer a natureza particular de qualquer dos alcaloides que ficam mencionados, empregando os reagentes pela ordem seguinte:

1) O *acido azotico*, posto em contacto com uma pequena parcella da substancia contida num vidro de relógio collocado sobre um papel branco, produz *côr vermelha*, que pouco a pouco se torna amarella, indicando a *brucina* e a *morfina* <sup>1</sup>.

Evaporando a solução azotica até quasi á seccura, junctando ao residuo uma gotta de sulfureto de ammonio e evaporando até á seccura, obtem-se um residuo azul intenso, ou de *côr violeta*, que mostra a presença da ..... *brucina*.

Se não existe a brucina, ajuncta-se uma gotta de chloreto ferri-rico a uma nova parcella da substancia, que produz *côr azul*, indicando a ..... *morfina*.

Esta reacção não tem logar com a brucina.

2) O *acido azotico* produz *côr amarella*, se a substancia é a ..... *narcotina*.

Uma nova parcella da mesma substancia, aquecida com acido sulfurico, produz *côr amarella*, que pouco a pouco se torna vermelho-escuro ou violeta pela acção do calor, e passa ao vermelho-intenso pela addição de vestigios de acido azotico.

<sup>1</sup> Quando se examina o residuo da evaporação do alcool amylico (pag. 162), a *côr vermelha*, produzida pelo acido azotico, só pôde indicar a presença da morfina, porque no processo de extracção que acima foi descripto este alcaloide fica separado de todos os outros por meio da solução da soda caustica (pag. 161).

3) Se o *acido azotico* produz liquido incolor, ou apenas amarelado pela acção do calor, é necessario tomar em consideração a *veratrina*, *aconitina*, *strychnina* e *atropina*.

Tracta-se uma nova parcella da substancia suspeita pelo acido sulfurico puro. Se este reagente produz côr *amarella* (com reflexos verdes), que pela acção do calor passa promptamente ao vermelho carmim, indica a..... *veratrina*.

Se o acido sulfurico produz côr *amarellada*, que pela acção do calor se torna escura mais ou menos violacea, e pela addição de vestigios de acido azotico passa novamente ao amarello; o iodeto de potassio produz na solução muito diluida precipitado crystallino, é a..... *aconitina*.

Se o acido sulfurico puro não produz côr distincta, introduz-se no liquido sulfurico um crystal de bichromato de potassio, que produz côr azul e depois violeta, indicando a presença da..... *strychnina*.

Se esta experiencia não mostra a presença da *strychnina*, humedece-se uma parcella da substancia com acido azotico fumante, evapora-se até á seccura e tracta-se o residuo pela potassa alcoolica, que dará côr violeta depois vermelha, indicando a..... *atropina*.

4) O *acido azotico* produz côr violeta, se a substancia é a..... *colchicina*<sup>1</sup>. O liquido azotico, diluido com agua e tractado pela soda caustica, produz côr de rosa ou vermelho-alaranjada.

A esta lista dos alcaloides convém junctar ainda a *digitalina* e a *picrotoxina*, substancias venenosas que não possuem propriedades basicas e que o ether extrahe das soluções acidas, como em outra parte fica dicto.

a. *Digitalina*.—Principio activo das folhas e sementes da dedaleira (*digitalis purpurea*<sup>2</sup>). Apresenta-se ordinariamente em pó

<sup>1</sup> A *colchicina* dissolve-se no ether quando se tracta o liquido acido por este solvente; mas como a extracção nunca é completa, segundo affirma Otto, o alcaloide pôde apparecer no residuo da evaporação do ether que se emprega no tractamento do liquido alcalina (pag. 161).

<sup>2</sup> Existem na digital outros principios activos, nomeadamente a *digitalina*, corpo amorpho, facilmente soluvel na agua, no alcool e no chloroformio, insoluvel na benzina, e que possui propriedades chemicas muito semelhantes ás da digitalina.

amarellado, pouco solúvel na água e no ether, facilmente solúvel no alcohol e no chloroformio.

O *acido azotico* (densidade 1,4) dissolve a digitalina, produzindo côr amarella, que diminue de intensidade pela acção do calor.— O *acido sulfurico*, puro e concentrado, escurece a digitalina, dissolve-a e fórma liquido amarello, que pela exposição ao ar adquire côr vermelha; escurece pela acção do calor e depois de frio adquire côr vinosa, que desaparece pela acção do acido azotico.

Quando se introduz na solução sulfurica da digitalina, antes de modificada pelo calor, a extremidade de um fio de platina molhado no acido azotico, vê-se apparecer na borda do liquido côr violeta, que pouco a pouco se propaga e se modifica, dando a todo o liquido a côr purpura. O phenomeno é ainda mais elegante quando se faz reagir o vapor do acido azotico sobre a superficie do liquido mediante uma vareta de vidro molhada neste acido, que se colloca a pequena distancia da superficie do mesmo liquido e se lhe assopra durante algum tempo.

Quando se agita a solução sulfurica da digitalina com uma vareta de vidro molhada na *agua de bromo*, produz-se egualmente a côr purpura.— Ambas estas reacções são extremamente sensiveis.

b. *Picrotoxina*. — Principio activo da cóca do Levante ou das Indias Orientaes. Crystallisa em agulhas brancas e brilhantes, solúvel na água, no alcohol, no ether, no alcohol amylico e no chloroformio.

O *acido azotico* (densidade 1,4) não produz côr.— O *acido sulfurico*, puro e concentrado, dissolve a picrotoxina, formando liquido amarello mais ou menos intenso, que pela addição de vestigios de *bichromato de potassio* se torna violeta e depois verde pomo.

Misturando a picrotoxina com o triplo do seu peso de *nitro*, humedecendo a mistura com *acido sulfurico concentrado*, e ajuntando lixivia de *soda* concentrada e em excesso, obtem-se liquido vermelho côr de tijolo.

A picrotoxina reduz as soluções alcalinas dos saes de cobre (licor de Fehling), formando precipitado vermelho de oxydo cuproso.

Para verificar se no residuo da evaporação do ether que serviu

no tractamento do liquido acido existe a *colchicina*, a *digitalina* ou a *picrotoxina*, como fica dicto a pag. 160, tracta-se uma parcella d'este residuo pelo acido azotico e depois pela soda caustica, que mostram a presença da *colchicina*.

Uma nova parcella do mesmo residuo, tractada pelo acido sulfurico e depois pela agua de bromo, faz conhecer a presença da *digitalina*.

Se estas experiencias mostram a ausencia da *colchicina* e da *digitalina*, dissolve-se na agua a ultima porção do residuo e evapora-se o liquido muito lentamente, a fim de obter os crystaes de aspecto sedoso, caracteristicos da *picrotoxina*. Como estes crystaes só se formam quando as soluções da *picrotoxina* são puras, Otto ajuncta ás soluções que se apresentam muito córadas uma solução de acetato de chumbo em quanto se fórma precipitado, filtra, precipita o chumbo pelo acido sulfhydrico, filtra novamente e evapora o liquido. O residuo ou os crystaes obtidos pela evaporação, dissolvidos na agua e aquecidos com o licor de Fehling dão o precipitado vermelho de protoxydo de cobre, ou simplesmente uma turvação amarellada, se a *picrotoxina* existe em diminuta quantidade.

No que vai seguir-se resumem-se as indicações de Dragendorff com applicação ao exame dos diversos residuos que ficam mencionados a pag. 164.

1.º *Residuo do ether de petroleo* (solução acida).—Neste residuo não existe nenhum alcaloide importante.

2.º *Residuo da benzina* (solução acida).—Reconhece-se neste residuo a *colchiceina* pela reacção do acido sulfurico e acido azotico (pag. 173), e a *digitaleina* pela reacção do mesmo acido e agua de bromo (pag. 177).

3.º *Residuo do chloroformio* (solução acida).

a) *Residuo crystallisado mais ou menos distinctamente*.—Por meio do reagente de Bouchardat verifica-se a presença ou ausencia dos alcaloides neste residuo. No caso affirmativo a solução sulfurica do residuo é incolor a frio e torna-se azul-violeta a quente, se existe a *papaverina* (sendo azul a frio mostra impurezas da *papaverina* do commercio); é cinzento escuro, tornando-se rubro de sangue no fim de 24 horas; se existe a *narceina*, e neste caso a agua iodada córa o residuo de azul.

No caso negativo procura-se a *picrotoxina* pela reacção do acido

sulfurico, e pela mistura do residuo com o nitro, acido sulfurico e soda (pag. 177).

b) *Residuo amorpho*.—Procura-se a *digitaleina* pelo acido sulfurico e agua de bromo, e a *colchicina* pelo acido sulfurico e acido azotico ou nitro.

4.º *Residuo do ether de petroleo* (solução alcalina).

a) *Residuo solido crystallizado*.—Procura-se a *strychnina* por meio do acido sulfurico e chromato de potassio. Procura-se a *aconitina*, precipitando a solução, muito diluida, pelo iodeto de potassio, e verificando que a reacção do acido azotico fumante e potassa alcoolica não produz a côr rubro-violeta. (Produzindo-se esta côr indica a *nepalina*).

b) *Residuo solido amorpho*.—A solução sulfurica deste residuo é quasi incolor e torna-se vermelha, depois alaranjada pela adição de vestigios de acido azotico, indicando a *brucina*. A solução sulfurica é amarella e pouco a pouco torna-se vermelha, indicando a *veratrina*.

c) *Residuo fluido*.—Evaporado com acido chlorhydrico ethereo deixa residuo amorpho, e a solução aquosa diluida é precipitada pelo chloreto de platina, indicando a *nicotina*; se o residuo é crystallizado e a solução aquosa não dá precipitado com o chloreto de platina indica a *conicina*.

5.º *Residuo da benzina* (solução alcalina).

a) *Residuo ordinariamente crystallizado*.—Se a solução sulfurica deste residuo é incolor e não se modifica sensivelmente pelo calor, procura-se a *strychnina* pelo bichromato de potassio, e a *atropina* pela reacção do acido azotico fumante e potassa alcoolica. Se a solução sulfurica é incolor, mas pela acção do calor se faz amarella e depois vermelho-escuro ou violeta, e o acido azotico lhe dá côr vermelho-intensa, indica a *narcotina*.

b) *Residuo ordinariamente amorpho*.—A solução sulfurica é incolor ou levemente rosada e o calor não a modifica sensivelmente; mas o acido azotico dá-lhe immediatamente côr vermelha, que depois se torna alaranjada, indicando a *brucina*. A solução sulfurica é amarella tornando-se pouco a pouco vermelha, e a solução chlorhydrica torna-se vermelha pela ebullicão, indicando a *veratrina*.

6.º *Residuo do chloroformio* (solução alcalina).—A solução sulfurica é incolor e o calor não a modifica sensivelmente; mas o

acido azotico, introduzido no liquido depois de frio, dá-lhe côr violeta ou vermelho-escuro; o chloreto ferrico dá ao residuo côr azul, e o reagente de Fröhde dá-lhe côr violeta, indicando a *morphina*. A solução sulfurica é incolor a frio, mas torna-se azul-violeta a quente, se existe a *papaverina*. Se a solução sulfurica é cinzento-escuro, tornando-se rubra de sangue depois de algum tempo, é a *narceina*.

7.º *Residuo do alcool amylico* (solução alcalina).—A *morphina* e a *narceina*, que podem existir neste residuo, reconhecem-se como precedentemente fica dicto.

A *curarina*, que pode finalmente ser extrahida pelo chloroformio e ficar no residuo da evaporação deste liquido, dá com o acido sulfurico concentrado e bichromato de potassio côr azul, que se torna vermelha e persiste; e com o acido sulfurico diluido dá côr vermelha.

### 5. Ensaio qualitativo das urinas, dos sedimentos e dos calculos urinarios

#### A. Urinas

No estado normal, a urina humana é um liquido limpido (quando recente), amarellado, com cheiro particular e reacção distinctamente acida, motivada principalmente pela presença do phosphato acido de sodio. Pelo arrefecimento e o repouso mais ou menos prolongado, a urina fórma ordinariamente depositos (*sedimentos*) de côr e composição diversas; passados alguns dias adquire cheiro ammoniacal e reacção alcalina, em consequencia da formação do carbonato de ammonio que resulta da decomposição da urea.

Os elementos *normaes* da urina são os seguintes:

a. *Agua, chloretos e sulfatos alcalinos, phosphatos de sodio, calcio e magnesio, vestigios de ferro e de sílica.*

b. *Urea, acido urico e uratos diversos, acido hippurico, creatinina e creatina, materias córantes e extractivas, etc.*

Nos estados pathologicos, a composição da urina pôde ser alterada pela variação das quantidades de alguns dos corpos que ficam indicados, ou pelo apparecimento de novos principios, pela maior parte de natureza organica.

Os elementos *anormaes* da urina são numerosos, mas os que mais importa conhecer são: a *albumina* e o *assucar*.

Além dos elementos *anormaes*, a urina póde conter ainda varias outras substancias depois da ingestão de diferentes medicamentos ou venenos. Entre estes elementos *accidentaes* poderemos contar os *iodetos metallicos*, os *carbonatos alcalinos*, os compostos do *arsenico*, *antimonio*, *mercurio*, *chumbo* e *cobre*, a *strychnina* e *varios outros alcaloides*, etc.

1) Elementos normaes da urina.—Depois do exame dos caracteres physicos e da reacção sobre os papeis de tornesol, filtra-se a urina, sendo necessario, e procede-se á investigação dos principaes elementos.

a. Para verificar a existencia dos constituintes *inorganicos* evapora-se até á seccura uma porção de urina (30 a 40 grammas), aquece-se o residuo para destruir as materias organicas, tracta-se por agua e filtra-se. Na solução assim obtida e acidulada pelo acido azotico reconhece-se o *chloro* pelo azotato de prata, o *acido sulfurico* pelo chloreto de baryo, o *acido phosphorico* pelo molybdato de ammonio ou pelo sulfato de magnesio chloreto de ammonio e ammoniaco; reconhece-se a *patassa* (na solução concentrada) pelo chloreto de platina, e a *soda* pela côr da chamma.

Dissolve-se no acido chlorhydrico o residuo carbonoso insolvel na agua e filtra-se. Ferve-se uma parte da solução com uma gotta de acido azotico e procura-se o ferro por meio do sulfocyanato de potassio. Ajuncta-se ao resto do liquido uma pequena quantidade de chloreto ferrico e acetato de sodio em excesso, ferve-se e filtra-se para separar o phosphato basico de ferro que se precipitou. No liquido filtrado precipita-se a *cal* pelo oxalato de ammonio; filtra-se novamente e precipita-se a *magnesia* pelo phosphato de sodio e ammoniaco.

b. *Urea*.—Evapora-se uma porção de urina (15 a 20 grammas) a *bm.* até á consistencia xaroposa, tracta-se o residuo por alcool concentrado, filtra-se e evapora-se o liquido alcoolico até á seccura. Dissolve-se este residuo numa pequena quantidade de agua distillada, divide-se o liquido em duas partes e tracta-se uma d'ellas pelo acido azotico incolor e concentrado, outra por uma solução concentrada de acido oxalico: ambos estes acidos se combinam com a urea e formam immediatamente depositos crystallinos.—Visto no campo do microscopio, o azotato de urea

apresenta-se ordinariamente em laminas hexagonaes e rhomboidaes sobrepostas; o oxalato apresenta fórmias variadas, e algumas vezes analogas ás do azotato.

Se a urina é albuminosa, ajuncta-se-lhe uma ou duas gottas de acido acetico e aquece-se até á ebullição, filtra-se e procura-se a urea como acima fica dicto. Se contém assucar, evapora-se até á seccura e tracta-se o residuo por ether alcoolizado, que dissolve sómente a urea e deixa o assucar. Evapora-se o ether, tracta-se o residuo pela agua e ajuncta-se-lhe acido azotico para formar o azotato de urea (Yvon).

c. *Acido urico*.—Ajuncta-se acido chlorhydrico (6 a 7<sup>cc</sup>) a uma porção de urina (200<sup>cc</sup>) contida em um vaso de vidro, e deixa-se o liquido em repouso por espaço de vinte e quatro a quarenta e oito horas. No fim d'este tempo vê-se o acido urico adherente ás paredes e ao fundo do vaso (e fluctuando á superficie do liquido) em crystaes mais ou menos córados. Reune-se o precipitado sobre um filtro, lava-se e secca-se para o examinar por meio do microscopio e dos reagentes chimicos.

O acido urico pôde apresentar fórmias crystallinas extremamente variadas; o que se deposita nas urinas, espontaneamente ou pela acção de um acido, apresenta ordinariamente a fórmula de placas rhomboidaes com os angulos obtusos mais ou menos arredondados.

O acido urico é quasi insolúvel na agua e no acido chlorhydrico diluido, completamente insolúvel no alcool e no ether, facilmente solúvel nos liquidos alcalinos, no carbonato de sodio, no phosphato, etc.

O *acido azotico* moderadamente concentrado dissolve o acido urico produzindo effervescencia. Evaporando com precaução este liquido até á seccura, obtem-se um residuo avermelhado, que humedecido com ammoniaco adquire côr vermelho-purpura e torna-se violeta pela addição da soda caustica. Esta reacção é caracteristica.

Quando se evapora a urina até á consistencia xaroposa e se tracta o residuo pelo alcool concentrado, como acima fica dicto, o acido urico fica no residuo insolúvel no alcool. Tractando este residuo pelo acido chlorhydrico diluido, dissolvem-se os phosphatos alcalino-terrosos e outros saes, e fica insolúvel o acido urico junctamente com uma quantidade mais ou menos conside-

ravel de muco. Introduzindo este ultimo residuo em um tubo de ensaio e aquecendo-o com algumas gottas de soda caustica, dissolve-se o acido urico, que póde ser precipitado pelo acido chlorhydrico e examinado como precedentemente se disse.

2) Elementos anormaes da urina.—a. *Albumina*.—Reconhece-se pela acção do calor sobre a urina ou pela acção do acido azotico.

*Aquecendo* a urina até á ebullição num tubo de ensaio, fórma-se um coagulo abundante, ou turvação branca mais ou menos consideravel segundo a quantidade da albumina contida no liquido.—Se a urina é neutra ou tem reacção fracamente acida, a ebullição póde produzir um precipitado (phosphatos terrosos), ainda que no liquido não exista albumina; neste caso o precipitado desaparece quando se agita o liquido com algumas gottas de acido azotico. Se o liquido é neutro ou tem reacção alcalina, é necessario ajunctar-lhe uma ou duas gottas de acido acetico, filtrar e aquecer depois até á ebullição.

O acido azotico, empregado gotta a gotta, produz na urina albuminosa um precipitado branco mais ou menos abundante segundo a quantidade da albumina. O precipitado, formado pelas primeiras gottas do reagente, desaparece pela agitação do liquido, mas torna-se permanente pela addição de maior quantidade do mesmo acido; um grande excesso do reagente póde fazer desaparecer completamente o precipitado. Para descobrir pequenas quantidades de albumina recommenda-se o processo de Heller, que consiste em ajunctar com precaução a urina suspeita ao acido concentrado e puro contido num vaso de vidro; se existe albumina, fórma-se na superficie de separação dos dois liquidos uma zona turva de albumina coagulada <sup>1</sup>, cuja espessura augmenta á medida que os liquidos se diffundem.

Nas urinas, em que não existe albumina, o acido azotico póde produzir turvação, se nellas existe um excesso de acido urico (uratos); mas esta turvação é sempre insignificante, desaparece pela acção do calor brando, e além d'isto póde reproduzir-se numa nova porção de urina pela addição de acidos que não

---

<sup>1</sup> Ordinariamente fórma-se tambem na superficie de separação dos dois liquidos um circulo vermelho, violeta e depois azul, que denuncia a presença da uroxantina.

coagulam a albumina, como por exemplo o acido acetico. Se a urina contém urea em excesso, o acido azotico pôde produzir um precipitado de azotato de urea, mas este precipitado é crystallino e desaparece pela addição da agua. Se a urina contém materias resinosas, como acontece algumas vezes em consequencia do uso da terebinthina, dos balsamicos, etc., o acido azotico pôde produzir precipitado amarellado; mas este precipitado conserva-se em suspensão no liquido por alguns dias e a albumina precipita-se no fim de algumas horas, e além d'isto o precipitado resinoso desaparece pela addição do alcool.

O *tannino*, o *acido phenico*, o *chloreto mercurico* e diversos saes metallicos precipitam egualmente a albumina.

b. *Assucar (glucosa)*.—Reconhece-se a presença do assucar nas urinas, empregando a *potassa* ou *soda caustica*, a *solução cupro-potassica*, e o *azotato de bismutho*.

1) Aquece-se uma porção de urina (5 a 10<sup>cc</sup>) até á ebullição em um tubo de ensaio com metade do seu volume (proximamente) de *soda caustica*; se existe o assucar o liquido adquire côr escura mais ou menos intensa.

2) Ajuncta-se a uma porção de urina contida num tubo de ensaio, metade do seu volume de *soda caustica*, aquece-se brandamente por algum tempo e filtra-se, no caso de se formar um precipitado abundante (phosphatos terrosos); ajuncta-se-lhe depois uma solução diluida de *sulfato de cobre* em quanto o precipitado que se fórma vai desaparecendo, e aquece-se *brandamente*. Se existe o assucar, o liquido torna-se amarello-alaranjado, turva-se promptamente e fórma um deposito vermelho de protoxydo de cobre. A redução do sal de cobre pela glucosa tem logar mesmo a frio, mas neste caso é necessario deixar o liquido em repouso durante vinte e quatro horas. O liquido não deve ser aquecido até á ebullição, porque nesta temperatura, mais ou menos demorada, varias substancias podem reduzir tambem o sal de cobre em solução alcalina.

Em logar das soluções de soda e sulfato de cobre, emprega-se ordinariamente a solução do *tartrato cupro-potassico (licor de Fehling)*. Aquecem-se 3 a 4<sup>cc</sup> d'este liquido até á ebullição em um tubo de ensaio, a fim de verificar se ha turvação ou mudança de côr, e ajuncta-se-lhe depois a urina suspeita; se existe a glucosa, a côr azul do reagente desaparece em parte ou em totali-

dade, e fórma-se um precipitado vermelho de protoxydo de cobre, mais ou menos abundante segundo a quantidade da glucosa.

Para que o reagente cupro-potassico dê resultados decisivos quando a urina contém pequena quantidade de assucar, é necessario que não exista ao mesmo tempo albumina ou saes ammoniacaes, porque nestes casos, ainda que o reagente mude de côr, não se precipita o oxydo cuproso. É necessario, portanto, eliminar a albumina por meio da ebullição com algumas gottas de acido acetico, e decompor os saes ammoniacaes pela ebullição com soda caustica antes de empregar o reagente cupro-potassico. Póde-se tambem tractar a urina pelo acetato basico de chumbo, eliminar o excesso d'este reagente pelo carbonato de sodio ou pelo acido sulphydrico, e empregar depois o reagente cupro-potassico.

3) Ajuncta-se *potassa* ou *soda caustica* e uma pequena quantidade de *azotato basico de bismutho* a uma porção de urina contida em um tubo de ensaio, e ferve-se o liquido por alguns minutos; se existe o assucar, fórma-se um precipitado escuro ou negro de bismutho reduzido. A mesma reacção tem logar quando se emprega a solução alcalina do sal de bismutho preparada com o auxilio do acido tartrico (v. Reagentes).

Para que esta reacção mereça confiança é necessario que no liquido não exista albumina, porque esta substancia, que contém enxofre, decompõe-se por influencia do alcali e póde produzir o precipitado negro (sulfureto de bismutho), ainda que no liquido não exista o assucar.

3) Elementos accidentaes da urina. — a. O *arsenico*, *antimonio*, *mercurio*, *chumbo*, e *cobre* podem descobrir-se nas urinas, empregando os processos indicados em 1, pag. 137 e seguintes. A *strychnina* e outros alcaloides podem descobrir-se pelos processos indicados em 4, pag. 157 e seguintes.

b. O *iodo* reconhece-se pelo processo ordinario, empregando o cozimento de amido, o chloroformio ou o sulfureto de carbonio, e agua de chloro ou acido azotico fumante, contendo vapores nitrosos (v. pag. 69). Se a urina contém quantidades excessivamente pequenas de iodetos, é necessario evaporar até á seccura um litro d'este liquido com dois grammas de soda caustica, calcinar o residuo, dissolver em agua e tractar o liquido como fica dicto.

c. Verifica-se facilmente a presença dos *carbonatos alcalinos* na urina, principalmente depois da concentração do liquido, por

meio do papel vermelho de tornesol e pela effervescencia que os acidos produzem. Se a reacção alcalina é devida ao carbonato de ammonio, a côr azul produzida no papel de tornesol desaparece pela exposição ao ar, e a urina misturada com soda caustica desenvolve o ammoniaco; o contrario tem logar quando a reacção alcalina é devida só aos carbonatos fixos.

### B. Sedimentos urinarios

As substancias que mais frequentemente se encontram nos sedimentos urinarios são as seguintes:

*Acido urico, uratos alcalinos* (principalmente de sodio), *oxalato de calcio, phosphato de calcio, phosphato duplo de ammonio e magnesio*, e diversas substancias organisadas (muco, pus, sangue, etc.).

a. Os sedimentos de *acido urico* formam-se nas urinas que apresentam reacção francamente acida; têm côr amarella ou alaranjada e aspecto visivelmente crystallino. — Aquecidos sobre uma lamina de platina volatilizam-se sem deixar residuo, e tractados pelo acido azotico e o ammoniaco dão a côr purpura caracteristica (v. pag. 182). Contêm ordinariamente uratos e oxalato de calcio.

b. Os sedimentos de *uratos* depositam-se ordinariamente nas urinas acidas, misturados com o acido urico livre, e tambem nas urinas alcalinas, misturados com os phosphatos terrosos. A côr varia de cinzento ao vermelho-escuro. São quasi sempre amorphos e podem confundir-se com o muco, o pus, etc. — Os uratos dissolvem-se quando se aquece a urina até á ebullicão e depositam-se de novo pelo arrefecimento. Aquecidos sobre a lamina de platina deixam residuo alcalino, que faz effervescencia pelos acidos, excepto o urato de ammonio, que não deixa residuo; este ultimo, aquecido com soda caustica, desenvolve ammoniaco. Todos dão a reacção caracteristica do acido urico.

c. Os sedimentos de *oxalato de calcio* formam-se nas urinas acidas, neutras e alcalinas, e contêm frequentemente acido urico e uratos. Vistos no campo do microscopio apresentam octaedros de base quadrada, brilhantes, transparentes, refractando fortemente a luz. — São insolueis na agua e no acido acetico, soluveis no acido chlorhydrico diluido; a solução chlorhydrica é precipitada pelo ammoniaco e pelo acetato de sodio. Calcinados

sobre uma lamina de platina, deixam residuo, que faz effervescencia pela acção dos acidos.

d. Os sedimentos de *phosphatos terrosos* formam-se nas urinas alcalinas e neutras, e algumas vezes nas urinas levemente acidas; compõem-se ordinariamente de phosphato de calcio e phosphato duplo de ammonio e magnésio, contendo algumas vezes uratos, como acima fica indicado. O *phosphato de calcio* é ordinariamente amorpho, e confunde-se com o urato de ammonio. O *phosphato de ammonio* e *magnésio* apresenta diversas fórmias crystallinas, sendo a mais commum o prisma triangular com as extremidades cortadas obliquamente. — Estes phosphatos são insolúveis na agua, solúveis no acido acetico, e precipitam-se novamente pela addição do ammoniaco, apresentando-se o primeiro amorpho e o segundo crystallino. Calcínados sobre a lamina de platina, o residuo dissolve-se nos acidos sem produzir effervescencia. O acido phosphorico reconhece-se facilmente pela reacção do molybdato de ammonio, e as bases pelo processo acima indicado a proposito dos constituintes inorganicos da urina.

Resumindo os caracteres que ficam indicados, vê-se que a analyse dos sedimentos pôde ser feita do modo seguinte:

Agita-se a urina sedimentosa e aquece-se pouco a pouco até á ebullição. Os *uratos* dissolvem-se e precipitam-se de novo pelo arrefecimento (v. b).

Se o liquido sedimentoso não fica transparente por effeito da ebullição, filtra-se ainda fervente e aquece-se o sedimento com acido acetico. Os *phosphatos* dissolvem-se e podem ser precipitados pelo ammoniaco (v. d).

Se depois do emprego do acido acetico fica ainda uma parte insolúvel, aquece-se com acido chlorhydrico diluido. O *oxalato de calcio* dissolve-se e pôde ser precipitado novamente pelo ammoniaco (v. c).

Se o acido chlorhydrico deixa residuo insolúvel, emprega-se o acido azotico e o ammoniaco para verificar a presença do *acido urico* (v. pag. 182).

### C. Calculos urinarios

As substancias que se encontram ordinariamente nos calculos urinarios são as seguintes: *acido urico* e *uratos*, *oxalato* e *phos-*

*phato de calcio, phosphato duplo de ammonio e magnesio, carbonatos de calcio e magnesio*; algumas vezes contém xanthina, cystina e outras materias organicas. A sua analyse não differe essencialmente da analyse dos sedimentos.

Reduz-se o calculo a pó fino e aquece-se uma pequena porção até á temperatura rubra sobre uma lamina de platina. Se o calculo contém sómente materias organicas, ennegrece e volatilisa-se completamente. Neste caso procura-se immediatamente, na substancia primitiva reduzida a pó, o *acido urico* por meio do acido azotico (pag. 182) e o *ammoniaco* por meio de um fragmento de soda caustica, a frio.

Se o calculo contém ao mesmo tempo materias mineraes e organicas, ennegrece e deixa um residuo branco mais ou menos consideravel. Este residuo, humedecido com agua, póde azular o papel de tornesol, se contém um carbonato alcalino, proveniente da decomposição dos uratos, ou a cal caustica, proveniente da decomposição do urato, oxalato ou carbonato de calcio; póde fazer effervescencia pela addição de um acido, se contém um carbonato primitivamente existente no calculo, ou proveniente da decomposição dos saes de acido organico pela acção do calor moderado. A solução azotica do residuo, tractada pelo molybdato de ammonio, mostra a presença ou ausencia do *acido phosphorico*.

Nestes calculos complexos, o *acido urico* livre e combinado, assim como o *ammoniaco* do urato, e do phosphato duplo de ammonio e magnesio, reconhecem-se sempre pelo modo acima indicado. O *acido carbonico* reconhece-se pela acção do acido chlorhydrico sobre a substancia primitiva, que produz effervescencia. O *acido oxalico* (*oxalato de calcio*), reconhece-se pela addição do acetato de sodio á solução chlorhydrica, ou pela addição do ammoniaco, que precipita o oxalato e os phosphatos; estes ultimos dissolvem-se no acido acetico e o oxalato fica insolovel.

Para proceder com methodo na analyse d'um calculo urinario de natureza complexa, ferve-se repetidas vezes com agua a substancia reduzida a pó e filtra-se o liquido quente, que deve conter os differentes uratos.

Aquece-se o residuo com acido chlorhydrico diluido, que dissolve o oxalato de calcio, os carbonatos (com effervescencia) e os phosphatos. — Se fica um residuo, separa-se por meio do filtro,

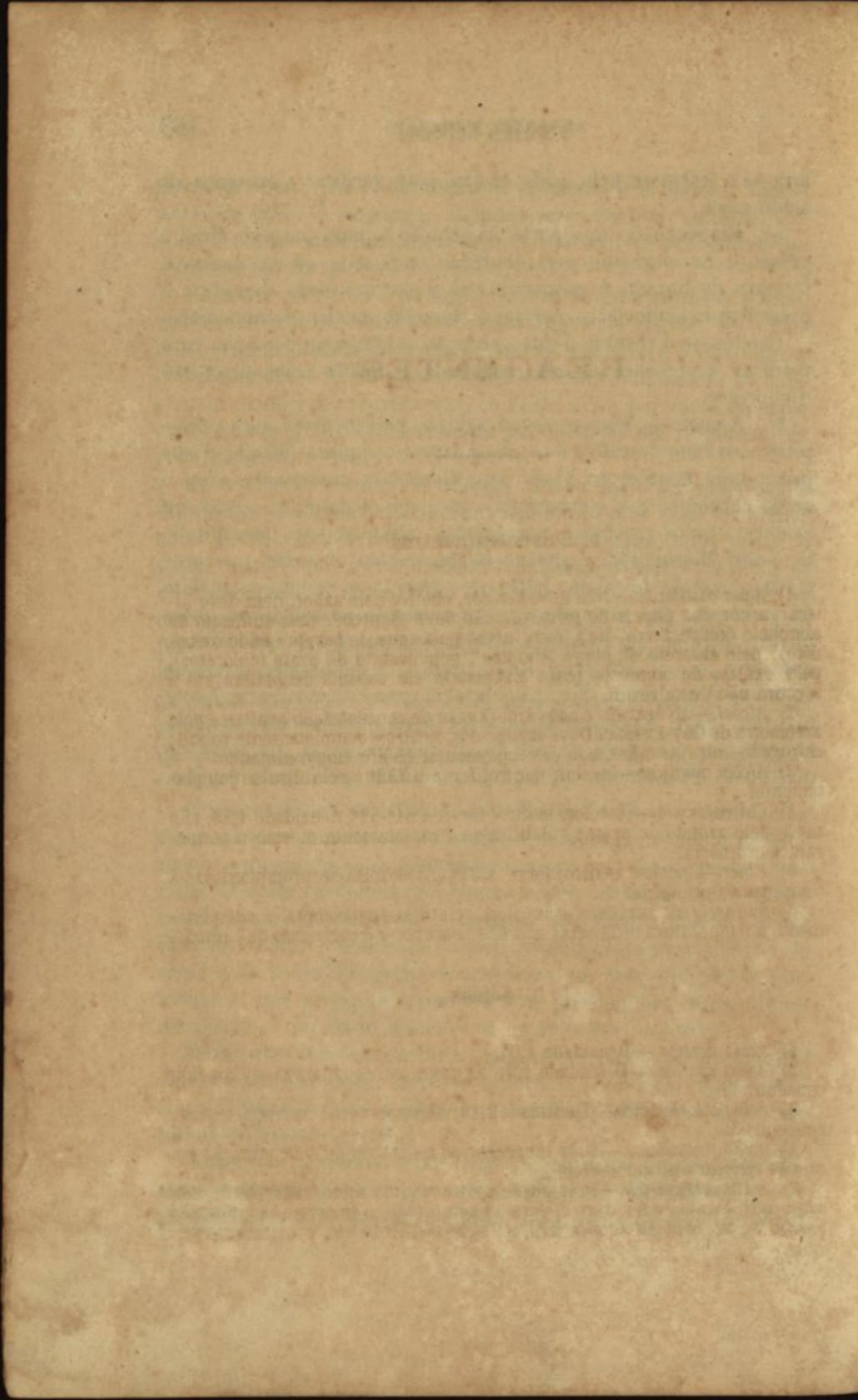
lava-se e tracta-se pelo acido azotico para verificar a presença do acido urico.

a). Emprega-se uma parte da solução aquosa para verificar a presença do ammonio pela ebullicão com soda ou cal caustica. O resto do liquido é evaporado até á seccura para descobrir a presença do acido urico por meio do acido azotico e ammoniaco.

Calcina-se o residuo d'esta operação, e tracta-se por agua para verificar a presença da cal, magnesia e alcalis pelos processos conhecidos,

b). Ajuncta-se ammoniaco á solução chlorhydrica para precipitar o oxalato de calcio e os phosphatos; o liquido filtrado d'este precipitado contém as bases primitivamente combinadas com o acido carbonico (cal e magnesia), as quaes podem ser postas em evidencia pelos reagentes apropriados. Dissolve-se o precipitado no acido chlorhydrico e ajuncta-se-lhe acetato de sodio, que precipita o oxalato de calcio. Filtra-se e ajuncta-se ao liquido oxalato de ammonio, que precipita o calcio existente no estado de phosphato; filtra-se novamente e ajuncta-se ammoniaco em excesso, que deve formar um precipitado branco de phosphato duplo de ammonio e magnesio. Se a precipitação por este ultimo reagente não tem logar, é necessario verificar se no liquido existe o acido phosphorico por meio do sulfato de magnesio, ou por meio do molybdato de ammonio no liquido acidulado pelo acido azotico.

---



## REAGENTES

### a. Solventes neutros

1) *Agua distillada*.—Não deve ter côr, cheiro, nem sabor, nem deve alterar a côr dos papeis de tornesol; não deve escurecer pelo sulfureto de ammonio (cobre, ferro, etc.), nem turvar pela agua de baryta (acido carbonico), pelo chloreto de baryo (sulfatos), pelo azotato de prata (chloretos), pelo oxalato de ammonio (cal). Evaporada em capsula de platina até á seccura não deixa residuo.

2) *Alcool*.—Hydratado e anhydro. O gráu de concentração avalia-se pelo areometro de Gay-Lussac. Deve ser incolor, neutro e completamente volatil; esfregado entre as mãos, não deve apresentar cheiro empyreumatico.

3) *Alcool amylico*.—Incolor, neutro, ferve a 132° e volatilisa-se completamente.

4) *Chloroformio*.—Incolor, neutro, ferve a 61°-62°, densidade 1,48, não turva pelo azotato de prata; volatilisa-se completamente mesmo á temperatura ordinaria.

5) *Ether*.—Incolor, neutro, ferve a 35°,5. volatilisa-se promptamente á temperatura ordinaria.

6) *Sulfureto de carbonio*.—Incolor, volatilisa-se prompta e completamente á temperatura ordinaria; não deve escurecer o carbonato de chumbo.

### b. Acidos

1) *Acido acetico*.—Densidade 1,04.

2) *Acido azotico*.—Densidade 1,2; algumas vezes emprega-se o acido concentrado.

3) *Acido chlorhydrico*.—Densidade 1,12; algumas vezes emprega-se mais concentrado.

4) *Acido fluosilicico*.—Póde empregar-se no estado de concentração em que se encontra no commercio.

5) *Acido sulphydrico*.—Prepara-se pela acção do acido sulfurico diluido sobre o sulfureto de ferro em apparelho apropriado, e emprega-se no estado gazoso ou em solução aquosa feita na agua distillada fria, previamente pri-

vada do ar pela ebulição. Conserva-se a solução em frasco cheio e invertido num vaso com agua.

6) *Acido sulfurico*.—Densidade 1,84; *acido diluido* 1:5. A diluição faz-se em capsula de porcellana, deitando o acido na agua por pequenas porções e agitando constantemente para evitar grande elevação de temperatura. Se houver turvação, deixa-se repousar e separa-se por decantação do deposito formado (sulfato de chumbo).

7) *Acido sulfuroso*.—Prepara-se aquecendo o acido sulfurico concentrado com carvão ou com mercurio em uma retorta, e fazendo entrar o gaz na agua previamente privada do ar pela ebulição. Conserva-se esta solução como a do acido sulphydrico.

8) *Acido tannico (tannino)*.—Dissolve-se 1 p. em 100 p. de agua. Prepara-se na occasião do emprego.

9) *Acido tartrico*.—Solução saturada a frio, ou 2 p. de acido em 1 p. de agua. Prepara-se na occasião do emprego.

10) *Agua regia*.—Mistura-se 1 p. de acido azotico puro com 3 a 4 p. de acido chlorhydrico egualmente puro.

### c. Bases

1) *Ammoniac*.—Densidade 0,96.

2) *Baryta* (agua).—Agita-se a baryta com agua durante algum tempo, deixa-se repousar e decanta-se o liquido, que deve ser transparente; ou dissolve-se 1 p. de baryta crystallisada em 20 p. de agua com o auxilio do calor. Conserva-se em frasco bem esmerilhado.

3) *Cal* (agua).—Prepara-se como a agua de baryta.

4) *Potassa* ou *soda*.—Densidade 1,43 a 1,15, correspondente a ~~8~~ ou ~~10~~ por 100. [117 - 2° = 1,12 (super.)] ou 11 a 12%

(V. Frac. 2.ª p. 804)

### d. Soluções alcalinas

1) *Acetato de baryo*.—1 p. do sal em 10 p. de agua.

2) *Acetato de chumbo*.—1:10.

3) *Acetato de sodio*.—1:10.

4) *Azotato de baryo*.—1:15.

5) *Azotato de chumbo*.—1:10.

6) *Azotato de cobatto*.—1:10.

7) *Azotato de prata*.—1:20. (5:100)

8) *Azotito de potassio*.—1:2. ou 250%

9) *Carbonato de ammonio*.—1:4, ajunctando-lhe 1 p. de ammoniac.

10) *Carbonato de baryo*.—Tritura-se com agua em quantidade sufficiente para formar liquido espesso.

11) *Carbonato de sodio*.—Sal crystallisado 1:2, ou sal calcinado 1:5.

12) *Chloreto de ammonio*.—1:8.

13) *Chloreto de baryo*.—1:10.

14) *Chloreto de calcio*.—1:5.

15) *Chloreto estannoso*.—Dissolve-se o estanho no acido chlorhydrico puro e concentrado, empregando um excesso de estanho e aquecendo o liquido até cessar a evolução do hydrogenio. Ajuncta-se a este liquido 4 partes de agua e conserva-se em um frasco bem tapado, no qual se introduz uma pequena porção de estanho e algumas gottas de acido chlorhydrico.

ou antes  
1700:42  
1.500:4

670:42

- 16) *Chloreto ferrico*.—1:10.  
 17) *Chloreto mercurico*.—1:15.  
 18) *Chloreto de ouro*.—1:30.  
 19) *Chloreto de platina*.—1:10.  
 20) *Chromatos de potassio*.—1:10.  
 21) *Cyaneto de potassio*.—1:5. Prepara-se na occasião do emprego.  
 22) *Iodeto de potassio*.—1:10.  
 23) *Molybdato de ammonio*.—1:5, ajunctando-lhe depois por *pequenas porções* 15<sup>cc</sup> de acido azotico (densidade 1,2) e agitando constantemente. Se o precipitado que se fórma ao principio não desaparece totalmente depois da addição do acido, aquece-se brandamente até que a solução seja completa. (30:150  
10<sup>3</sup>H=450)  
 24) *Oxalato de ammonio*.—1:24. 1:25  
 25) *Phosphato de sodio*.—1:10.  
 26) *Prussiato amarello*.—1:12.  
 27) *Prussiato vermelho*.—1:10.  
 28) *Solução cupro-potassica (licor de Fehling)*.—Sulfato de cobre crystallizado, 20 grammas; tartrato duplo de potassio e sodio, 80 grammas; lixivia de soda (densidade 1,12), 350 grammas. Dissolvem-se os saes na quantidade necessaria de agua distillada, juncta-se á solução a soda caustica e depois agua distillada até que o liquido occupe, a 15°, o volume de 577<sup>cc</sup>.  
 29) *Solução de acetato basico de chumbo*.—Dissolvem-se 30 grammas de acetato neutro em 100 grammas de agua distillada, ajunctam-se 10 grammas de oxydo de chumbo em pó, ferve-se até que o oxydo se dissolva e o liquido tenha a densidade 1,26, deixa-se arrefecer e filtra-se.  
 30) *Solução ds azolato basico de bismutho*.—Dilue-se 1 grammas do sal em 6 grammas de agua distillada, ajuncta-se 1 grammas de acido tarttrico em pó e depois soda caustica até que tudo se dissolva. Guarda-se em vaso bem tapado.  
 31) *Sulfato de ammonio*.—1:4.  
 32) *Sulfato de calcio*.—Agita-se com 100 p. de agua 1-p. de gesso crystallizado reduzido a pó, deixa-se repousar por algum tempo e decanta-se o liquido, que deve ser transparente.  
 33) *Sulfato ferroso*.—1:10.  
 34) *Sulfato de magnesio*.—1:10.  
 35) *Sulfato de potassio*.—1:12.  
 36) *Sulfato de sodio*.—1:10.  
 37) *Sulfocyanato de potassio*.—1:10.  
 38) *Sulfureto de ammonio*.—Saturam-se 3 volumes de ammoniaco pelo acido sulphydrico, e ajunctam-se ao liquido 2 volumes de ammoniaco da mesma concentração. Conhece-se que o ammoniaco está saturado quando as bolhas do gaz sulphydrico atravessam o liquido sem diminuirem sensivelmente de volume, ou quando o liquido não dá precipitado na solução do sulfato de magnesio. (Ch. 14)

$$\left. \begin{array}{l} \text{setim} = 3 \text{ vol} - \dots - 2 \text{ L} \\ \text{"} = 2 \text{ " } - \dots - 1,333 \text{ " } \end{array} \right\}$$

FIM.

65

# INDICE

---

|                                              | Pag.    |                                             | Paa.    |
|----------------------------------------------|---------|---------------------------------------------|---------|
| Acido azotico.....                           | 64      | Analyses especies.....                      | 137     |
| » borico.....                                | 79      | Anneis antimonias.....                      | 148     |
| » bromhydrico.....                           | 68      | » arsenicas.....                            | 148     |
| » carbonico.....                             | 75      | Antimonio.....                              | 54      |
| » chlorhydrico.....                          | 67      | Apparelho de Marsh.....                     | 144     |
| » chlorico.....                              | 65      | Arsenico.....                               | 56, 137 |
| » chromico.....                              | 74      | Assucar.....                                | 184     |
| » cyanhydrico.....                           | 70, 156 | Atropina.....                               | 172     |
| » iodhydrico.....                            | 69      | Baryo.....                                  | 9       |
| » oxalico.....                               | 80      | Bismutho.....                               | 44      |
| » phosphorico.....                           | 77      | Brucina.....                                | 171     |
| » silicico.....                              | 81      | Cadmio.....                                 | 46      |
| » sulfurico.....                             | 72      | Calcio.....                                 | 42      |
| » sulfurico.....                             | 76      | Calculos urinaes.....                       | 187     |
| » urico.....                                 | 182     | Chromio.....                                | 31      |
| Aconitina.....                               | 172     | Chumbo.....                                 | 42, 151 |
| Albumina.....                                | 183     | Cobalto.....                                | 21      |
| Alcaloides (reacções dos).....               | 167     | Cobre.....                                  | 43, 152 |
| Aluminio.....                                | 29      | Colchicina.....                             | 173     |
| Ammoniac.....                                | 6       | Conicina.....                               | 168     |
| Analyse das substancias insolu-<br>veis..... | 93, 134 | Côr da chamma.....                          | 102     |
| Analyse de um sal insolavel na<br>agua.....  | 89, 91  | » das perolas.....                          | 103     |
| Analyse de um sal solavel na<br>agua.....    | 84, 86  | Destruição das materias orga-<br>nicas..... | 139     |
| Analyse dos acidos do 2.º grupo              | 73      | Digitalina.....                             | 224     |
| » » do 3.º grupo                             | 82      | Dissolução da substancia.....               | 105     |
| » dos grupos.....                            | 110     | Ensaes num tubo de vidro....                | 97      |
| » do 1.º grupo.....                          | 8, 129  | » preliminaes.....                          | 97      |
| » do 2.º ».....                              | 18, 126 | » sobre o carvão.....                       | 100     |
| » do 3.º ».....                              | 35, 118 | » » o fio de platina.....                   | 102     |
| » do 4.º ».....                              | 50, 116 | Estanho.....                                | 51      |
| » do 5.º ».....                              | 61, 112 | Ferro.....                                  | 22      |
| » por via humida.....                        | 105     | Investigação das bases.....                 | 108     |
|                                              |         | » do acido cyanhy-<br>drico.....            | 156     |

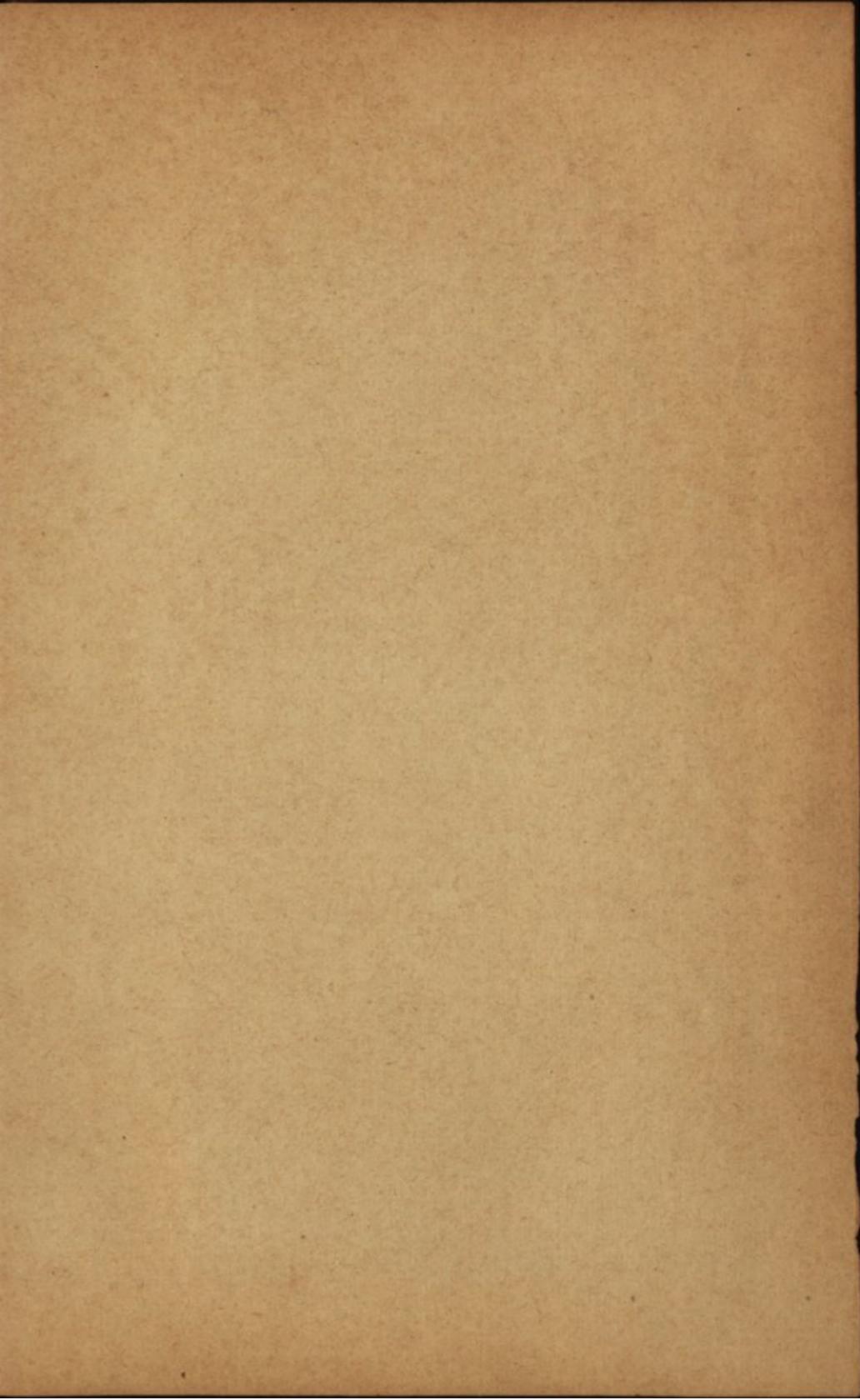
|                               | Pag.    |                                | Pag. |
|-------------------------------|---------|--------------------------------|------|
| Investigação do arsenico..... | 137     | Resumo do 1.º grupo.....       | 8    |
| "    do phosphoro .....       | 153     | "    do 2.º " .....            | 17   |
| "    dos acidos.....          | 130     | "    do 3.º " .....            | 34   |
| "    dos alcaloides .....     | 157     | "    do 4.º " .....            | 49   |
| Magnésio.....                 | 43      | "    do 5.º " .....            | 61   |
| Manchas antimonias.....       | 148     | "    dos alcaloides.....       | 174  |
| "    arsenicæes .....         | 147     | Sedimentos urinarios.....      | 186  |
| Manganés.....                 | 26      | Separação dos grupos.....      | 108  |
| Mercurio.....                 | 38, 151 | Sódio.....                     | 5    |
| Methodo geral da analyse..... | 96      | Stroncio.....                  | 11   |
| Morphina.....                 | 168     | Strychnina .....               | 170  |
| Narcotina.....                | 169     | Urea.....                      | 181  |
| Nicotina .....                | 167     | Urinas .....                   | 180  |
| Nickel .....                  | 49      | "    (elementos accidentaes).. | 185  |
| Picrotoxina.....              | 177     | "    (    "    anormæes ).     | 183  |
| Potassio.....                 | 4       | "    (    "    normæes ).      | 181  |
| Prata .....                   | 37      | Veratrina.....                 | 171  |
| Reacções das bases.....       | 4       | Zinco.....                     | 28   |
| "    dos acidos .....         | 63      |                                |      |



UNIVERSIDADE DE COIMBRA  
FCTUC - Química

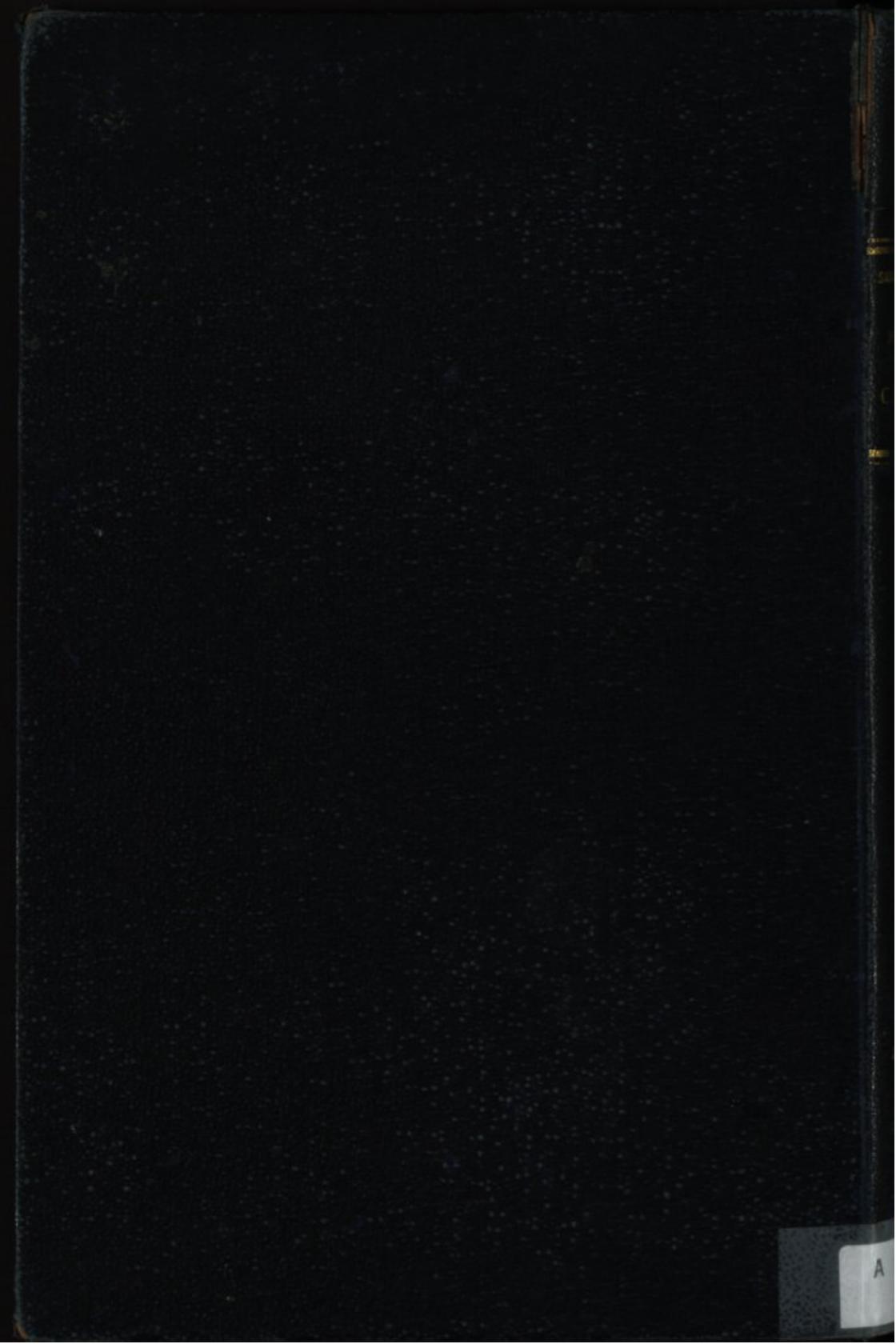


\*1325140915\*





65



A

SANTOS E SILVA

ANÁLISE  
QUÍMICA

A 1891 SI