

SIL

A 1891 SIL





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

L. Lisboa  
N.º 300  
A-2010-145

ELEMENTOS

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

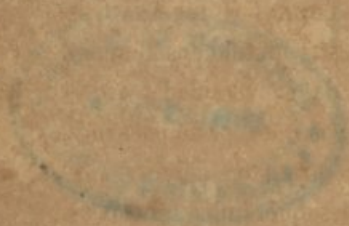
TERCEIRA EDIÇÃO



COIMBRA

IMPRESA DA UNIVERSIDADE

1891



V. *Moniteur scientifique* 1895 p. 88  
"Nouvelle méthode de analyse des métaux"  
D. G. G. 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 igualmente 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 insolúvel 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 *acid*as 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 *acid*as 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 *acid*as 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 tambem classificado entre os metaes, porque se comporta com os reagentes geraes, como o estanho e o antimonio.

## PRIMEIRO GRUPO

(Metaes alcalinos)

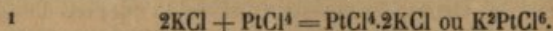
Potassio, sodio, (ammoniac)

## 1. Potassio (K)

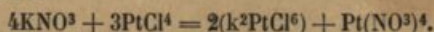
O hydrato de potassio ou potassa (KOH) é uma das bases mais energicas que se conhecem. Os seus saes são, em geral, muito soluveis na agua; o chloreto duplo de platina e potassio e o tartrato acido são todavia pouco soluveis na agua, e ambos são insoluveis no alcool concentrado.

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.

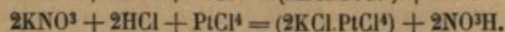
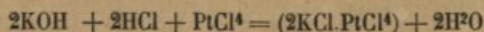
2. O *acido tartrico* ( $\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^6$  ou  $\text{H}^2\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^6$ ) produz, nas soluções convenientemente concentradas, precipitado branco granuloso



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



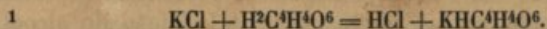
Se o sal de potassio é o iodeto, para que a reacção seja nitida é necessario expulsar primeiro o iodo, evaporando o liquido até á secura, aquecendo o residuo com acido sulfurico concentrado, e dissolvendo-o na agua depois de volatilizado o excesso do acido.

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.

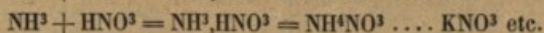
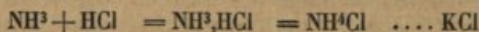
### 3. Ammoniaco (NH<sup>3</sup>)

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 córadas, 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.

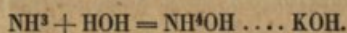
Póde-se ainda reconhecer uma pequenissima quantidade de ammoniaco aquecendo até á ebullição, em tubo de ensaio, a solução d'um sal ammoniacal com soda caustica, e recebendo os vapores sobre um papel levemente humedecido com uma solução fraca de sulfato de cobre ou de manganés. No primeiro caso obtém-se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

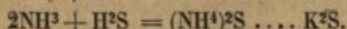
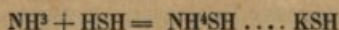
Tudo o mais que fica dicto com relação ao precipitado produzido por este reagente nos saes de potassio, tem applicação aos saes ammoniacaes.

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.



Similhantemente



<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. <i>amarello</i> ,<br>(K <sup>2</sup> PtCl <sup>6</sup> ),<br>pouco solúvel na<br>agua, insolúvel<br>no alcool | P. <i>branco</i> ,<br>(KHC <sup>4</sup> H <sup>4</sup> O <sup>6</sup> ),<br>solúvel nos aci-<br>dos, alcalis e<br>agua quente | <i>violeta</i>  |
| 2. Na   | —                   | —                                                                                                                | —                                                                                                                             | <i>amarella</i> |
| 3. Am.  | Gaz NH <sup>3</sup> | P. <i>amarello</i> ,<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 *ammoniac*, que se reconhece pelos caracteres mencionados precedentemente (v. reacção 1).

Se não existe o ammoniac, 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 ammoniac, 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).

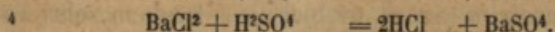
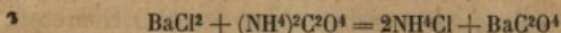
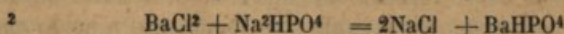
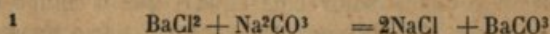
<sup>3</sup>  $BaCl^2 + 2NaOH = 2NaCl + Ba(OH)^2$ .

<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 consequinte, 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.

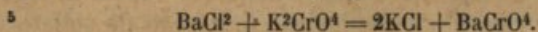
nato ( $\text{BaCO}^3$ )<sup>1</sup> e phosphato de baryo ( $\text{BaHPO}^4$ )<sup>2</sup>, soluveis nos acidos chlorhydrico, azotico e acetico. — O *oxalato de ammonio* [ $(\text{NH}^4)^2\text{C}^2\text{O}^4$ ] dá precipitado branco de oxalato de baryo ( $\text{BaC}^2\text{O}^4$ )<sup>3</sup>, solúvel 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

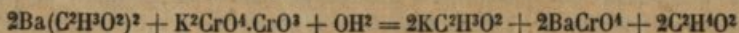


O sulfato de baryo não se decompõe quando se faz ferver com a solução do *carbonato* e *sulfato de sodio crystallizados* (mist. de partes eguaes); mas quando se ferve só com o *carbonato* por espaço de dez a quinze minutos, converte-se completamente em carbonato de baryo. A operação deve repetir-se duas 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 chlorreto e o azotato são solúveis na água; o chlorreto 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 ebulição com o carbonato de sodio, assim como pela ebulição 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 alcool. 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 alcool 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 alcool 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.

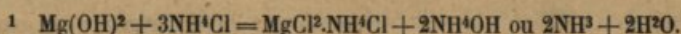
1. O *ammoniaco*, a *soda*, a *baryta* e a *cal* precipitam o magnésio no estado de hydrato  $[Mg(OH)^2]^2$ , principalmente quando se aquece o liquido, e o precipitado é solúvel nos saes ammo-

<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.

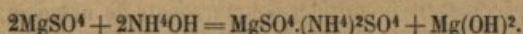
<sup>2</sup>  $MgCl^2 + Ba(OH)^2 = BaCl^2 + Mg(OH)^2$ .

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*



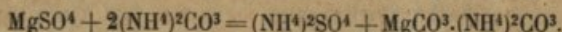
<sup>2</sup> O ammoniaco, decompondo parcialmente o sal de magnésio, precipita o hydrato, e apodera-se do acido para formar um sal ammoniacal, que se une ao sal de magnésio restante, dando origem a um sal duplo soluvel e indecomponivel por um excesso do reagente. Admitte-se geralmente que a quantidade 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 :

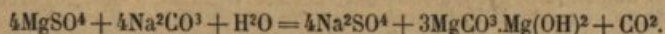


<sup>4</sup> A composição do carbonato basico varia com a temperatura do liquido e com a duração da ebulição. Comtudo dá-se-lhe geralmente a formula  $3\text{MgCO}^3.\text{Mg}(\text{OH})^2 + 3\text{H}^2\text{O}$ , que representa uma combinação do carbonato

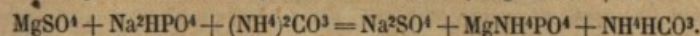
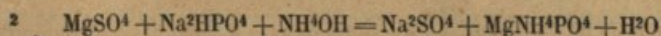
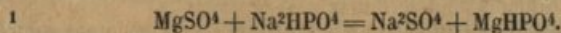
*alba*), solúvel no sal amoniacal. A formação do precipitado é favorecida pela ebullicão do liquido, mas a presença dos saes amoniacaes impede-a completamente.

3. O *phosphato de sodio* produz nas soluções neutras e concentradas precipitado branco flocozo 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 amoniacal 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 atrito 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 differentemente 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 acidos 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

---

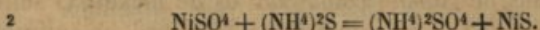
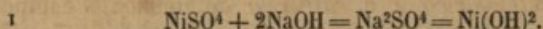
<sup>1</sup> A reacção do ammoniacó sobre os saes de nickel não é bastante simples, nem está sufficientemente esclarecida para se poder representar por uma equação. O mesmo se deve entender a respeito d'outros metaes, especialmente do cobalto, com o qual este reagente fórma numerosos compostos conhecidos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

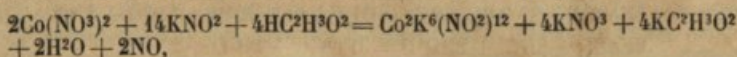
4. Os compostos do cobalto, aquecidos sobre o carvão com carbonato de sodio, comportam-se como os saes de nickel. — Aquecidos no fio de platina com o *borax*, ou com o *sal de phosphoro*, dão perola azul (escura, se o cobalto é empregado em quantidade um pouco grande), que não muda de côr quando se aquece 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.

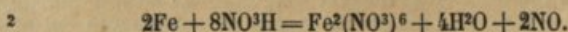
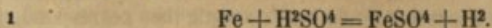
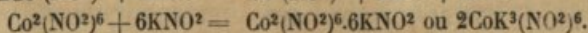
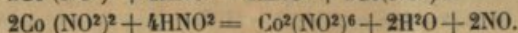
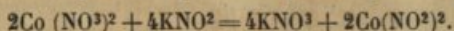
### 10. Ferro (Fe)

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.

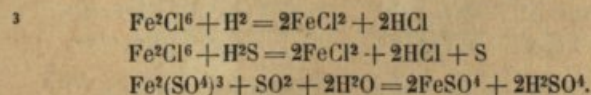
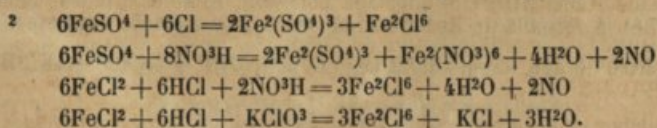
Os saes ferrosos transformam-se pouco a pouco em saes ferricos pela exposição ao ar <sup>1</sup>, e mais facilmente pela acção do chloro, do acido azotico, do chlorato de potassio e acido chlorhydrico, e d'outros agentes oxydantes <sup>2</sup>. Reciprocamente os saes ferricos transformam-se em saes ferrosos 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.

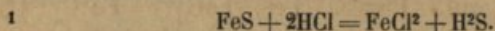


<sup>4</sup> <sup>5</sup> Estas reacções representam-se como as que lhes correspondem nos saes de nickel.

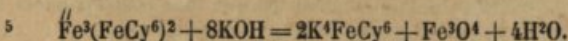
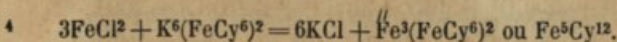
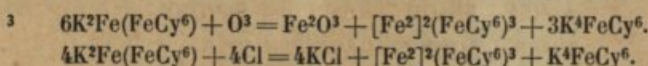
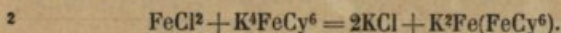
mente solúvel nos ácidos chlorhydrico <sup>1</sup> e azotico. Pelo contacto do ar o sulfureto oxyda-se facilmente, convertendo-se em sal basico de côr vermelho-escuro. Quando as soluções são muito diluidas, o sulfureto de ferro conserva-se por muito tempo em suspensão, dando ao liquido côr verde. — O *acido sulphydrico* não produz precipitado nas soluções aciduladas por acido chlorhydrico ou outro acido 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 potassio* ( $K^4FeCy^6$ ) produz precipitado branco-azulado de ferro-cyaneto duplo de ferro e potassio [ $K^2Fe(FeCy^2)$ ]<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 potassio* [ $K^6(FeCy^6)^2 = K^6Fe^2Cy^{12}$ ] fórma precipitado azul-intenso de ferricyaneto ferroso ou *azul de Turnbull* [ $Fe^3(FeCy^6)^2 = Fe^5Cy^{12}$ ]<sup>4</sup>, insolúvel no acido chlorhydrico e decomponível pela soda ou potassa <sup>5</sup>. As soluções muito diluidas são apenas córadas 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 magnetico, 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 acido chlorhydrico diluido, 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.

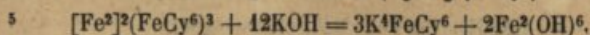
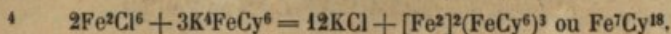
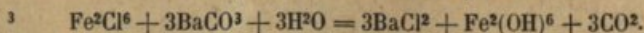
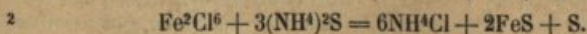
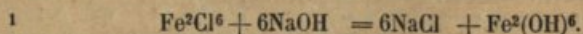
b) *Saes ferricos (saes no maximo)*.—As soluções ferricas são amarellas ou avermelhadas. A intensidade d'estas côres augmenta pela ebullição, em consequencia da formação de saes basicos, que se precipitam se as soluções são neutras: a precipitação é completa quando as soluções são diluidas e contém acetato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

1. Os *alcalis* produzem precipitado volumoso vermelho-escuro de hydrato ferrico  $[\text{Fe}^2\text{O}^3, 3\text{H}^2\text{O} = \text{Fe}^2(\text{OH})^6]$  <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* ( $\text{BaCO}^3$ ), 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* forma precipitado azul-intenso de ferrocyaneto ferrico ou azul da Prussia  $(\text{Fe}^2)^2(\text{FeCy}^6)^3 = \text{Fe}^7\text{Cy}^{18}$  <sup>4</sup>, insolúvel no acido chlorhydrico e decomponivel 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.

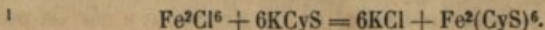
6. Os saes ferricos, aquecidos na chamma do maçarico sobre o carvão com a soda, e no fio de platina com o *borax* ou com o *sal de phosphoro*, comportam-se exactamente com os saes ferrosos.

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.

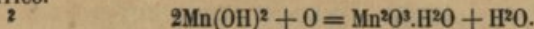
## II. Manganés )Mn)

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 desapparecimento 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.

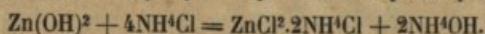
1. Os *alcalis* produzem precipitado branco volumoso de hydrato de zinco [ $Zn(OH)^2$ ], facilmente solúvel num excesso do precipitante e no chlorreto de ammonio<sup>1</sup>. Nas soluções ácidas, ou nas que contém sal ammoniaco em grande quantidade, o ammoniaco não produz precipitado.

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.

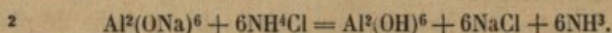
2. O *sulfureto de ammonio* precipita igualmente o hydrato de aluminio <sup>3</sup>, e desenvolve acido sulfhydrico, porque o aluminio não pôde formar sulfuretos por via húmida. Como o hydrato de aluminio é soluvel nos alcalis fixos, o sulfureto de ammonio não pôde produzir precipitado nas soluções alcalinas 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.

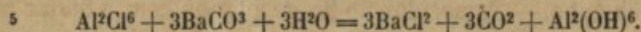
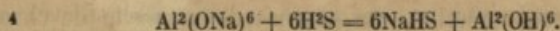
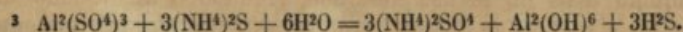
4. Os compostos de aluminio, calcinados sobre o carvão com o auxilio do maçarico, dão massa infusivel, que, humedecida com a solução de azotato de cobalto e novamente calcinada, toma côr azul-intensa <sup>6</sup>. — Aquecidos no fio de platina com o *barax* ou com o *sal de phosphoro* formam perola transparente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

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 grão 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 aluminio (branco) é solúvel neste reagente. São solúveis no ácido chlorhídrico diluído, excepto os sulfuretos de nickel 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. verde-claro<br>[Ni(OH) <sup>2</sup> ] insolúvel na NaOH                                        | P. negro,<br>(NiS), pouco solúvel no HCl diluído             | Pó metallico magnetico.<br>Perola vermelho-escuro (quasi incolor) |
| 9. Co   | P. azul,<br>que pela ebullição toma côr de rosa<br>[Co(OH) <sup>2</sup> ], insolúvel na NaOH      | Idem                                                         | Pó metallico magnetico.<br>Perola azul.                           |
| 10. {   | Fe<br>P. esverdeado<br>[Fe(OH) <sup>2</sup> ], insolúvel na NaOH                                  | P. negro,<br>(FeS), muito solúvel no HCl                     | Pó metallico magnetico.<br>Perola amarellada (quasi incolor)      |
|         | Fe <sup>2</sup><br>P. vermelho-escuro,<br>[Fe <sup>2</sup> (OH) <sup>6</sup> ], insolúvel na NaOH |                                                              |                                                                   |
| 11. Mn  | P. branco,<br>[Mn(OH) <sup>2</sup> ], insolúvel na NaOH                                           | P. côr de carne,<br>(MnS), solúvel no HCl e no ácido acético | Massa verde-azulada fusível (manganato).<br>Perola roxa           |

<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 dito 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

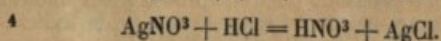
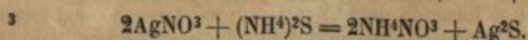
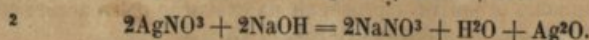
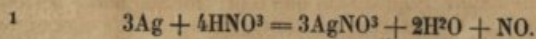
### 15. Prata (Ag)

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>, insolúvel na *soda*, solúvel 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>, insolúvel no sulfureto de ammonio, solúvel 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 acção da luz toma promptamente côr violeta e depois negra, insolúvel 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.

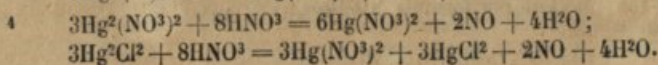
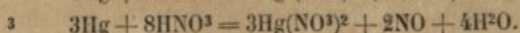
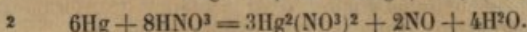
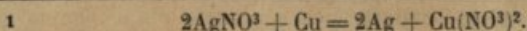
4. O brometo, iodeto e cyaneto de potassio dão tambem na solução do nitrato de prata precipitados de brometo (AgBr), iodeto (AgI) e cyaneto de prata (AgCy); o 1.º é levemente amarelado, o 2.º amarello-claro, e o 3.º branco. Todos estes compostos se dissolvem no cyaneto de potassio, formando cyanetos 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 *mercurioso* (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 mercurioso [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.

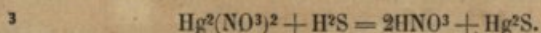
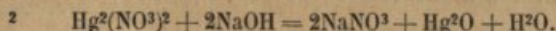
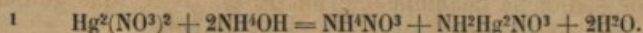


a) *Saes mercuriosos (saes no minimo)*. — Os saes mercuriosos e suas soluções são geralmente incolores; o azotato decompõe-se pela influencia da agua, dando um azotato basico amarello e insolúvel, que tem por formula  $[\text{Hg}^2(\text{NO}^3)^2.\text{Hg}^2\text{O}]$ , e um azotato acido solúvel.

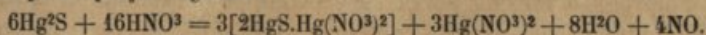
1. Os *alcalis* dão precipitados negros, insolúveis num excesso do precipitante. O precipitado produzido pelo ammoniaco é um composto amidado, que tem por formula  $(\text{NH}^2\text{Hg}^2\text{NO}^3)^1$ , se o sal empregado é o azotato; o precipitado produzido pela soda é o oxydo mercurioso  $(\text{Hg}^2\text{O})^2$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

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>.

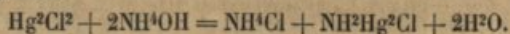


O sulfureto mercurioso é um corpo instavel, que se decompõe facilmente em sulfureto mercurico e mercurio metallico. O acido azotico fervente apodera-se do mercurio convertendo-o em azotato mercurico, metade do qual fica em solução, e a outra metade, unindo-se com o sulfureto mercurico, forma um composto 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:



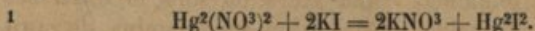
4. O iodeto de potassio fórma precipitado amarello-esverdeado de iodeto mercurioso ( $\text{Hg}^2\text{I}^2$ )<sup>1</sup>, que se decompõe quando se juncta um excesso do precipitante, separando mercurio metallico e formando iodeto duplo de mercurio e potassio ( $\text{HgI}^2 \cdot 2\text{KI}$ )<sup>2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

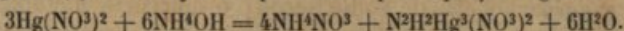
1. O ammoniaco produz precipitado branco (composto amidado)<sup>3</sup>. — A soda produz precipitado amarello de oxydo mercurico ( $\text{HgO}$ )<sup>4</sup>, insoluel num excesso do precipitante.

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

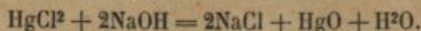
A soda transforma o mesmo chloreto em oxydo mercurioso e chloreto de sodio [ $\text{Hg}^2\text{Cl}^2 + 2\text{NaOH} = 2\text{NaCl} + \text{Hg}^2\text{O} + \text{H}^2\text{O}$ ].



<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:



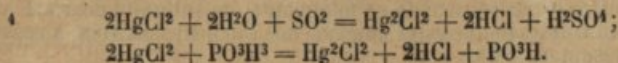
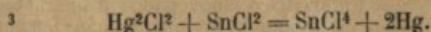
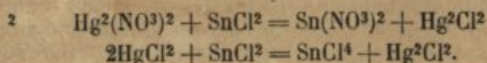
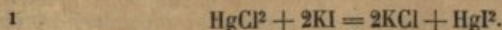
<sup>5</sup> Quando o reagente é empregado em pequena quantidade o precipitado é branco; augmentando a quantidade do reagente, o precipitado torna-se amarello, vermelho-escuro e, finalmente, negro. O precipitado branco é formado pela combinação do sal de mercurio com o sulfureto que a principio se formou, 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.

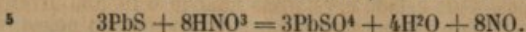
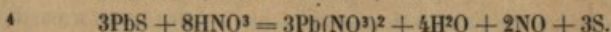
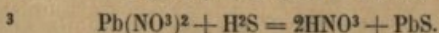
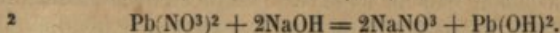
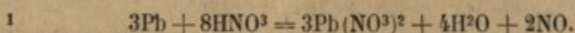
### 17. Chumbo (Pb)

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

1. O *ammoniaco* produz precipitado branco, ordinariamente composto de sal basico de chumbo, insoluel num excesso de ammoniaco. Na soluçào 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 soluçào, 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-



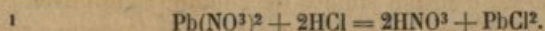
Nas soluções que contêm um grande excesso de acido chlorhydrico o precipitado produzido pelo acido sulphydrico é vermelho-escuro, e só se torna perfeitamente negro quando se emprega o reagente em grande excesso e se dilue muito o liquido. O precipitado obtido nestas condições é um chlorosulfureto, cuja 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 chlorreto de chumbo ( $\text{PbCl}^2$ )<sup>1</sup>, solúvel na agua fervente, depositando-se em agulhas crystallinas quando o liquido arrefece. O ammoniaco transforma o chlorreto de chumbo em chlorreto basico ou oxychlorreto ( $\text{PbCl}^2.3\text{PbO}$ ), sem modificar visivelmente o seu aspecto. — O iodeto de potassio dá precipitado amarello de iodeto de chumbo ( $\text{PbI}^2$ )<sup>2</sup>, solúvel num grande excesso do precipitante.

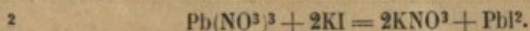
4. O acido sulfurico e os sulfatos soluveis dão precipitado branco de sulfato de chumbo ( $\text{PbSO}^4$ )<sup>3</sup>, quasi insolúvel na agua e ainda menos solúvel no acido sulfurico diluido, solúvel no acido chlorhydrico sufficientemente concentrado e fervente, e em certos saes ammoniacaes, com especialidade no acetato, e no tartrato basico de ammonio (solução ammoniacal de acido tartrico). — O chromato de potassio fórma precipitado amarello de chromato de chumbo ( $\text{PbCrO}^4$ )<sup>4</sup>, difficilmente solúvel no acido azotico diluido, insolúvel no acido acetico, facilmente solúvel na soda caustica.

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

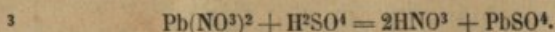
6. Os compostos de chumbo, aquecidos sobre o carvão com carbonato de sodio na chamma interior do maçarico, reduzem-se facilmente, dando globulos brilhantes e malleaveis de chumbo metallico, ao mesmo tempo que o carvão se cobre d'uma camada (*incrustação*) amarella ou avermelhada de oxydo de chumbo.



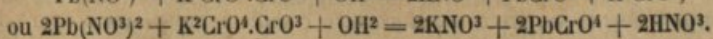
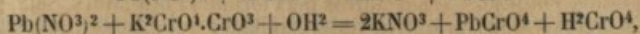
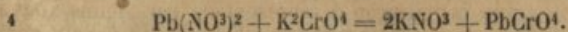
Nas soluções muito diluidas a precipitação não tem lugar.



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



O sulfato de chumbo dissolvido no acido chlorhydrico transforma-se em chlorreto, que se deposita no estado crystallino quando o liquido arrefece. A solução do mesmo sulfato no sal ammoniacal dá precipitado negro com o sulfureto de ammonio, e amarello com o chromato de potassio. — A solubibilidade 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)

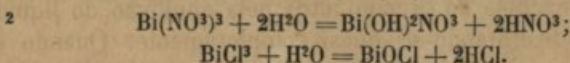
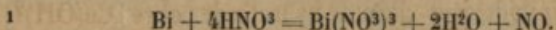
O bismutho dissolve-se facilmente no acido azotico e na agua regia, formando azotato  $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3]^1$  ou chloreto  $(\text{BiCl}_3)$ , cujas soluções são incolores.

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.

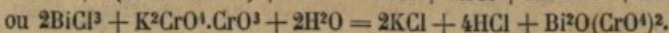
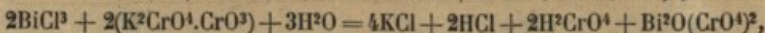
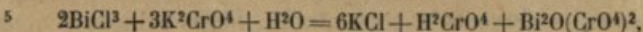
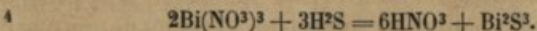
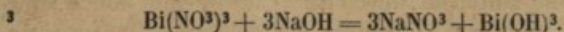
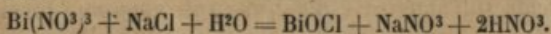
2. Os *alcalis* formam precipitado branco de hydrato de bismutho  $[\text{Bi}(\text{OH})_3]^3$ , insolúvel num excesso do precipitante.

3. O *acido sulfhydrico* e o *sulfureto de ammonio* formam precipitado escuro ou negro de sulfureto de bismutho  $(\text{Bi}_2\text{S}_3)^4$ , 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 cõbre 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 chlorhydrico 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 chlorhydrico; 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 chlorhydrico 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.

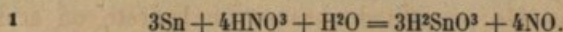
a) Saes estannosas (*saes no minimo*). — O mais importante d'estes compostos é o chloreto; a sua solução é incolor.

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

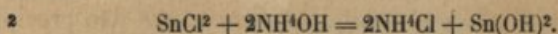
2. O *acido sulfhydrico* e o *sulfureto de ammonio* dão precipitado escuro de sulfureto estannoso ( $SnS$ )<sup>3</sup>, pouco solúvel no sulfureto de ammonio incolor, facilmente solúvel no sulfureto amarello, formando um sulfureto duplo  $[SnS^3(NH^4)^2]$ <sup>4</sup>; o acido chlorhydrico decompõe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

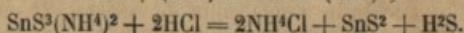
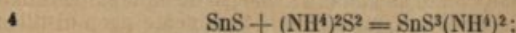
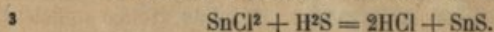
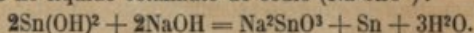
4. O *chloreto de ouro* ( $AuCl^3$ ) dá precipitado escuro ou purpura



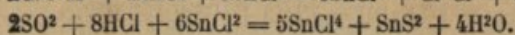
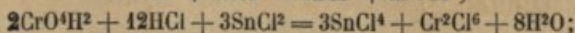
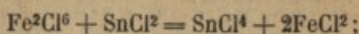
O acido meta-estannico é representado pela formula  $H^2Sn^5O^{11} + 4H^2O = 5H^2SnO^3$ .



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 pôde 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.

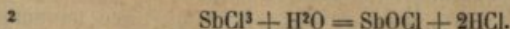
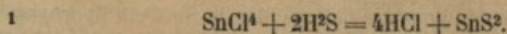
4. Com o carbonato de sodio sobre o carvão e com o borax no fio de platina os compostos estannicos comportam-se exactamente como os compostos estannosos.

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.

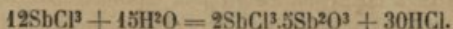
## 22. Antimonio (Sb)

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:

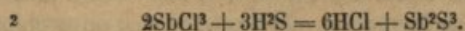
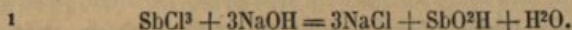


Seja, porém, qual fôr a composição do oxychloreto, a precipitação é sempre incompleta, em consequencia da solubilidade do precipitado no acido chlorhydrico, o qual, como se vê pelas equações precedentes, se forma no momento da reacção da agua.

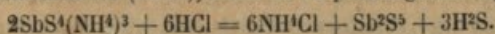
mesmo em presença do ácido tartrico precipitam pela adição da água.

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.

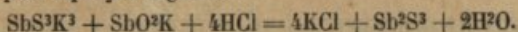
3. O *ácido sulfúrico* e o *sulfureto de ammonio* dão precipitado amarello-alaranjado de sulfureto de antimonio ( $\text{Sb}^2\text{S}^3$ )<sup>2</sup>, muito solúvel no sulfureto amarello de ammonio e nos *alcalis* fixos<sup>3</sup>, pouco solúvel no ammoniaco. O ácido chlorhydrico fervente e concentrado 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.



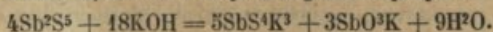
<sup>3</sup> Quando o sulfureto se dissolve no sulfureto amarello de ammonio, forma o sulfureto duplo (sulfo antimoniato)  $\text{SbS}^4(\text{NH}^4)^3$ . Como o sulfureto amarello de ammonio é um polysulfureto, a formação do sulfureto duplo pôde ser representada pela equação seguinte:  $\text{Sb}^2\text{S}^3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

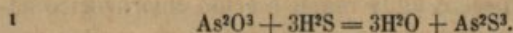


chlorhydrico, nos alcalis e nos carbonatos alcalinos. O hydrato  $H^3AsO^3$  não é conhecido, mas são conhecidos os compostos salinos que lhe correspondem. — Os arsenitos alcalinos são soluveis na agua; os outros são insolueis neste liquido, mas dissolvem-se no acido chlorhydrico.

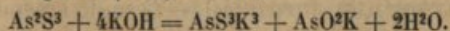
1. O *acido sulphydrico* produz apenas côr amarella na solução aquosa do acido arsenioso; mas, se se lhe juncta acido chlorhydrico, obtem-se immediatamente precipitado amarello de sulfureto de arsenico ( $As^2S^3$ )<sup>1</sup>, insoluel no acido chlorhydrico, facilmente soluvel no acido azotico fervente, 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 ( $H^3AsO^4$ )

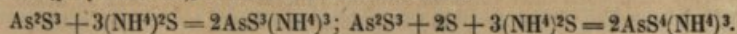


<sup>2</sup> A solução do sulfureto de arsenico feita nos alcalis contém um sulfuro-arsenito e ao mesmo tempo um arsenito alcalino ou meta-arsenito, como se vé pela equação seguinte (Will, loc. cit.):

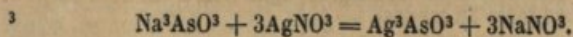


Por uma reacção analoga á que tem logar com os compostos correspondentes do antimonio, o acido chlorhydrico precipita novamente o sulfureto de arsenico.

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  $As^2S^5$ .

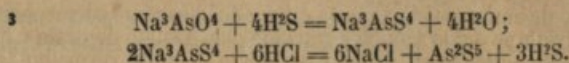
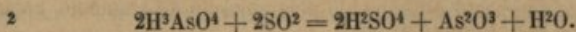
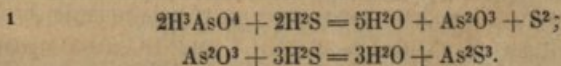


assim como o seu anhydrido ( $\text{As}^2\text{O}^3$ ) são muito soluveis na agua, e a solução apresenta reacção fortemente acida.— Os arseniats alcalinos são todos soluveis na agua; os outros são pela maior parte insolueis ou muito difficilmente soluveis neste liquido, mas dissolvem-se no acido chlorhydrico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

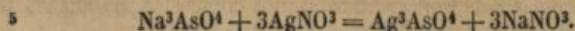
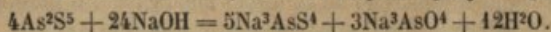
1. O *acido sulphydrico*, na solução aquosa do acido arsenico, ou nas soluções dos arseniats aciduladas pelo acido chlorhydrico, reduz primeiramente o acido arsenico ao estado de acido arsenioso, fórma um deposito de enxofre, e depois precipita o sulfureto amarello de arsenico ( $\text{As}^2\text{S}^3$ )<sup>1</sup>. Esta reacção tem logar 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 arseniats alcalinos, em que não ha um acido livre, o acido sulphydrico fórma um sulfo-arseniato solavel, 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 insolueis 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 arseniats precipitado vermelho-escuro de arseniato de prata ( $\text{Ag}^3\text{AsO}^4$ )<sup>5</sup>, solavel 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 vé pela equação seguinte:



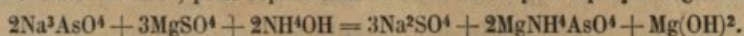
e ammoniaco, dá nas soluções aquosas dos arseniatos um precipitado branco e crystallino de arseniato de ammonio e magnésio ( $MgNH^4AsO^4$ )<sup>1</sup>, insolúvel na agua ammoniacal.—O acido arsenioso não é precipitado pela mistura do sulfato de magnésio, ammoniaco e chloreto de ammonio.

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 póde 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. $\left\{ \begin{array}{l} \text{As}^{\text{2O}^3} \\ \text{H}^{\text{3AsO}^4} \end{array} \right.$ | —                                                              | 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 sulfhydrico* a uma pequena porção da solução previamente acidulada pelo acido chlorhydrico, e aquece-se brandamente por algum tempo, junctando de novo acido sulfhy-

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 *ammoniaco* 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 *ammoniaco* 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.

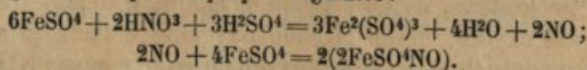
As soluções dos azotatos, misturadas com igual volume de *acido sulfurico concentrado*, córam de escuro um crystal de *sulfato ferroso*. Em lugar do sulfato ferroso solido póde empregar-se a solução aquosa; neste caso, se a addição da solução do sal ferroso se faz com precaução, obtém-se no ponto de 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.

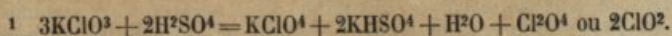
violencia que os azotatos; o residuo não dá reacção alcalina, como acontece algumas vezes com estes ultimos saes. Tractados por acido sulfurico concentrado, córam-se de amarello e desenvolvem um gaz esverdeado (acido hypochlorico), que por uma pequena elevação de temperatura detona violentamente <sup>1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

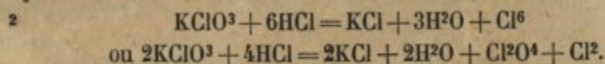
A reacção do acido sulfurico e sulfato ferroso nas soluções dos azotatos, e a reacção do azotato de prata no residuo da calcinação dos chloratos, além da côr amarella que o acido sulfurico produz nestes ultimos, são caracteres que distinguem perfeitamente estes dois generos salinos.

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

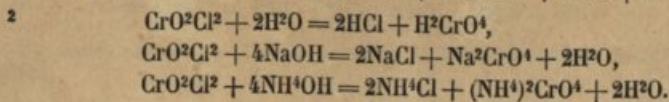
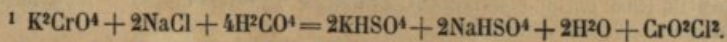
## 26. Acido chlorhydrico (HCl)

(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)

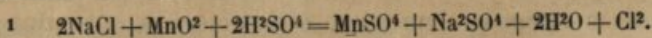
### (Brometos)

Os brometos metallicos têm grande analogia com os chloretos: grande numero d'estes compostos são soluveis na agua, e os que são insolueis 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)

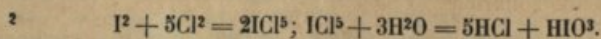
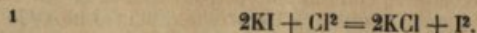
(Iodetos)

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)

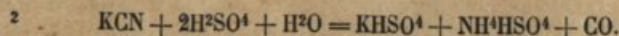
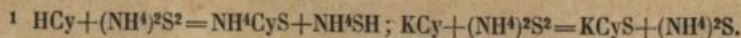
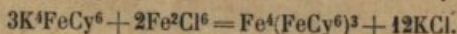
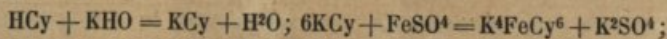
3. Uma reacção ainda mais sensivel consiste em transformar o acido cyanhydrico em sulfocyanato alcalino. Para este fim evapora-se, em banho-maria até á seccura num vidro de relógio, o liquido que contém o acido cyanhydrico (ou um cyaneto) com *sulfureto amarello de ammonio*; o residuo, que contém o sulfocyanato 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.

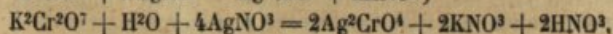
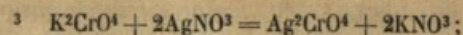
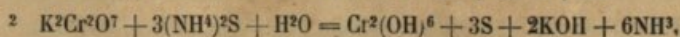
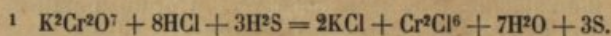
3. O *acetato de chumbo* [ $\text{Pb}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2$ ] fórma precipitado amarello de chromato de chumbo ( $\text{PbCrO}^4$ ), facilmente solavel na soda, difficilmente solavel no acido azotico diluido, insolavel no acido acetico (v. reacções do chumbo, pag. 43).

### 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 ( $H^3PO^4$ )

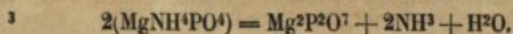
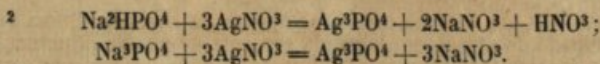
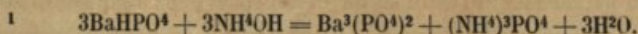
(*Phosphatos*)

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.

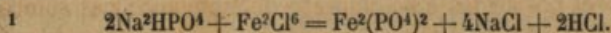
2. O *azotato de prata* fórma precipitado amarello-claro de phosphato de prata ( $Ag^3PO^4$ ) <sup>2</sup>, solúvel no acido azotico e no ammoniaco. O liquido que contém o precipitado apresenta reacção acida, se o phosphato empregado corresponde á formula  $M^2HPO^4$ , e é neutro se o phosphato corresponde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

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>.

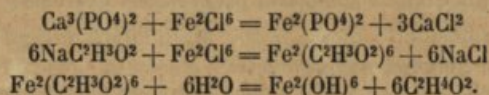


4. O *chloreto ferrico* produz, nas soluções aquosas dos phosphatos, precipitado branco-amarellado gelatinoso de phosphato ferrico  $[\text{Fe}^2(\text{PO}^4)^2]$  <sup>1</sup>, solúvel num excesso do precipitante e no acido chlorhydrico, insolúvel no acido acetico. Na solução chlorhydrica dos phosphatos 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 ebullição, 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 ebullição; 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 solavel 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 amarellado 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, indecomponiveis 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 ebullicão ou da fusão com estes reagentes. — O *chloreto de ammonio*, ou o *carbonato*, precipitam egualmente a silica hydratada no estado gelatinoso ou flocoso, 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 solubilidade 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 insolúvel 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 insolúvel 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 escarlata; 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.<br><br>Reconhe-se neste liquido o K—pelo chloreto de platina.<br>Na—pela côr da chamma.<br>NH <sup>3</sup> —pelo cheiro e reacção alcalina, e pelos fumos brancos que se formam pela approximação do HCl.<br><br>(Para pôr o ammoniaco em liberdade, aquece-se a combinação ammoniacal com a soda caustica). |
| 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.                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| 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.                                 | X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Al          | <i>branco</i> <sup>4</sup> .. 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.                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| Cr          | <i>verde</i> .. NaOH precipitado verde, que se dissolve formando liquido verde-esmeralda; a ebullicão precipita novamente o oxydo verde.                 |                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |

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. Investigação do acido (*resumo*)

Antes de proceder á investigação do acido d'um sal, convém recordar quaes são 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 solução aquosa em que se achou a prata, ou o mercurio no minimo, não pôde conter o chloro, o bromo ou o iodo, porque os compostos que estes elementos formam com aquelles metaes são insoluveis na agua. Pela mesma razão 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 solução neutra em que se achou o calcio.

Para facilitar a determinação do genero d'um sal, resumirei aqui o que ha de mais importante com relação á solubibilidade 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., vão contados como insoluveis; os insoluveis na agua e nos acidos vão entre ( ).

*São soluveis na agua:*

- 1) Os oxydos alcalinos e os de Ba, Sr e Ca (pouco soluvel).  
 Todos os outros são 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 são 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 seccura, 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 insolúvel 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 *iодо* 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 ammoniacco, que formará precipitado branco flocooso, 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 póde 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 póde 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 póde 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 volatiliza diferentes substancias, que se depositam na parte fria do tubo, formando sublimados mais ou menos caracteristicos <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 aquecimentò 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-escuro, 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. Ensaio 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 corar a chamma d'um modo caracteristico. As cores que estas substancias dão á chamma exterior são as seguintes:

- Amarella:** Compostos do *sodio*. Esta cor 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 póde ver a cor 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) Cor 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 cor 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 cor 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           |
|----------------------------------------------------------|----------------------------|
| Verde (a quente), azulada (a frio), .....                | vermelha (opaca).. Cobre   |
| Verde.....                                               | verde..... Chromio         |
| Violeta.....                                             | incolore..... Manganés     |
| Azul.....                                                | azul..... Cobalto          |
| Vermelha (a quente), amarelada ou quasi incolor (a frio) | esverdeada..... Ferro      |
| Idem.....                                                | cinzenta (opaca).. Nickel. |

Os outros oxydos metallicos formam, pela maior parte, perolas brancas ou cinzentas, transparentes ou opacas, de que não se pôde 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 secura 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 sulfhydrico* 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 sulfhydrico os decompõe, tanto mais completamente quanto mais divididos elles se acham e o acido sulfhydrico 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 sulfhydrico.

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 tambem 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 sulfhydrico.

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 sulfhydrico, 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 sulfhydrico 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 insolvel no acido chlorhydrico, e tractando este liquido pela agua, que dá precipitado de oxychloreto, ou pelo acido sulfhydrico, que produz o sulfureto alaranjado, caracteristico 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 insolvel 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 solvel 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 egual 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* junctamente 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 ebullicão, 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 ebullicão, 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 ebullição, 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 ebullição com o acido chlorhydrico e do enxofre que durante a ebullição se deposita, pôde 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 pôde 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 insolúvel; 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 insolúvel 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