

REVISTA DE QUÍMICA PURA E APLICADA

III SÉRIE—XII ANO—1937
(VOL. XXVII DA COLEÇÃO)

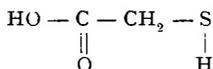
Sôbre a pesquisa de vários metais com um único reagente (*)

POR

Manoel Soares

Investigador do Instituto Rocha Cabral

Sabe-se desde 1877 que o ácido tioglicólico, cuja fórmula é:



forma sais complexos.

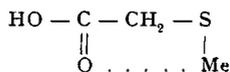
CLAESSON (1), ANDREASCH (2), GINSBURG (3), ROSENHEIM (4), KLASON (5) e muitos outros, mostraram, então, que o hidrogénio do grupo sulfídrico, era susceptível de ser substituído por metais pesados.

Mais modernamente, RICHARD BERG (6) continuou o estudo sôbre as propriedades do ácido tioglicólico e dos seus derivados, verificando que, mesmo em solução com ácidos minerais, a prata, o ouro e o cobre, formavam sais complexos estáveis com propriedades características, ao contrário de outros metais. Assim o complexo de cobre apresenta uma coloração bem típica com o ácido tioglicólico em excesso, tomando primeiramente côr azul escura e passando em seguida a amarelo. A prata e o ouro dão um precipitado amarelo.

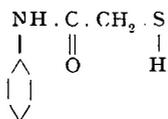
Pode-se admitir com segurança que estes compostos metálicos são de natureza complexa, não só pelas cores características, mas,

(*) Conferência de vulgarização feita na Sociedade Portuguesa de Química e Física (Núcleo de Lisboa), na sua sessão de 30 de Junho de 1936.

também, devido à sua insolubilidade em soluções ácidas e à sua solubilidade em meios orgânicos, podendo-se representar estes complexos metálicos pela seguinte fórmula estrutural:

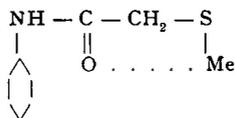


JÄGER (7) e outros investigadores, já antes tinham estudado um derivado do ácido tioglicólico, o anilido do ácido tioglicólico, de fórmula:

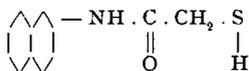


Emquanto que com o ácido tioglicólico se obtêm complexos estáveis, somente, com o cobre, a prata e o ouro em solução com ácidos minerais, o anilido deste composto dá, ainda, outros complexos estáveis, como sejam com o mercúrio, o estanho, o arsénio, o antimónio, a platina e o paládio.

A constituição destes complexos tem que se supor análoga àquela que admitimos, anteriormente, para os do ácido tioglicólico:

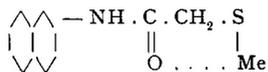


Com a finalidade de aumentarem, ainda o número de complexos estáveis dos metais mais importantes, R. BERG e ROEBLING (8) procederam à síntese dum outro derivado do ácido tioglicólico, empregando em lugar da anilina um composto de maior peso atómico, a naftalina- β como substituinte do grupo oxidrilo. Obtiveram, assim o naftalido- β do ácido tioglicólico, cuja fórmula é:



Este composto é caracterizado pela insolubilidade em ácidos minerais, pelo grande número e pela estabilidade dos seus complexos

metálicos, para os quais podemos admitir uma constituição análoga à dos complexos do ácido tioglicólico e do anilido d'êste ácido:



O naftalido-β do ácido tioglicólico apresenta-se em cristais inodores, de cor branca, com um ponto de fusão de 111° a 112° sendo conhecido no comércio sob o nome de «Thionalid», fabricação da Schering-Kahlbaum de Berlim (1).

Na tabela 1 mostramos as diferenças de solubilidade entre os sais do ácido tioglicólico, o anilido do ácido tioglicólico e o naftalido-β do ácido tioglicólico, tendo sido as pesquisas realizadas com solutos metálicos 0,2 normais em ácido mineral.

TABELA 1

Metais	Ácido tioglicólico	Anilido do ácido tioglicólico	Naftalido—β do ácido tioglicólico (<i>Thionalid</i>)	Côr do complexo
Cu	1 : 2 000 000	1 : 4 000 000	1 : 10 000 000	amarelo
Ag	1 000 000	3 000 000	5 000 000	»
Au	500 000	1 000 000	2 500 000	castanho
Hg		200 000	15 000 000	branco
Sn		500 000	12 500 000	»
As		10 000 000	100 000 000	»
Sb		4 000 000	40 000 000	»
Bi		±	10 000 000	amarelo
Pt		1 000 000	10 000 000	»
Pd		2 500 000	10 000 000	»

(1) Temos a agradecer à casa *Schering*, que pôs à nossa disposição êste produto, permitindo assim que realissemos várias experiências sôbre a importância d'êste novo reagente.

Como se verifica pela leitura desta tabela, as sensibilidades de precipitação são muito superiores com o naftalido- β do ácido tio-glicólico do que com os outros reagentes. Assim, por exemplo, após precipitação do ião prata com o ião cloreto, consegue-se, ainda, no filtrado do cloreto de prata, acusar o ião prata com o auxílio do naftalido- β .

Para a pesquisa de um metal emprega-se uma solução a 1 0/0 do reagente em álcool etílico ou em ácido acético glacial. Aquece-se a solução metálica em ácido mineral 0,2 normal, até ferver e, em seguida, junta-se 1 a 2 gotas do reagente.

A tabela 1 já indicou as concentrações limite, nas quais se observa a precipitação dos complexos metálicos com o «Thionalid».

Em virtude do «Thionalid» ser pouco solúvel em ácido mineral, é sempre conveniente fazer ao mesmo tempo um ensaio padrão, a-fim-de evitar erros provocados pelo precipitado do próprio reagente. Igualmente, se impõe a necessidade de empregar solutos frescos do reagente. Quando se pretenda pesquisar quantidades mínimas de um metal é conveniente levar, a solução aquecida, outra vez à temperatura do laboratório para se poder verificar a acção do reagente.

Devemos notar que o grupo sulfídrico do «Thionalid» é muito sensível em relação aos meios de oxidação, sendo, pois, necessário destruí-los, juntando-se hidroxilamina. Do mesmo modo se pode proceder com o ferro trivalente.

Quando se trabalha em presença do ácido acético em lugar de um ácido mineral, o número dos metais precipitados pelo «Thionalid» é, ainda, superior ao das soluções metálicas em ácido mineral, mas a falta correspondente de especificidade destas precipitações dificulta a identificação do metal que entra no complexo.

Porém, com o auxílio de soluções alcalinas contendo tartarato, consegue-se distinguir vários grupos específicos, quer por graduação de alcalinidade, quer pela formação de complexos com o cianeto de potássio.

Assim, encontraram-se três meios, nos quais se procede à precipitação:

GRUPO I — Solução metálica contendo soda cáustica e tartarato.

GRUPO II — Solução metálica fracamente alcalina contendo tartarato e cianeto de potássio.

GRUPO III — Solução metálica contendo soda cáustica, tartarato e cianeto de potássio.

A tabela 2, resume os precipitados obtidos com o *Grupo I* (soda cáustica e tartarato):

TABELA 2

Metais	Concentrações	Côr do complexo
Cu	1 : 2 000 000	amarelo
Ag	Redução	—
Au	1 : 200 000	branco
Hg	1 : 1 000 000	»
Cd	1 : 2 500 000	»
Tl	1 : 10 000 000	amarelo

Em virtude do «Thionalid» ser facilmente solúvel em soda cáustica, pode-se utilizar o reagente numa solução alcoólica a 5 0/0, da qual se empregam 4 a 5 gotas, por ser necessário maior quantidade de reagente, em virtude da maior solubilidade dos complexos em solução alcalina.

Os meios de oxidação devem ser destruídos, como anteriormente foi indicado, juntando-se hidroxilamina. Em geral, a 5 c. c. do líquido, francamente ácido, a pesquisizar é adicionado, em excesso, tartarato de amónio; o líquido é alcalinizado com soda cáustica e depois aquecido, juntando-se, então, o reagente.

Quanto ao alcance das precipitações do «Thionalid» em solução contendo, além do tratarato, ainda o cianeto de potássio (*Grupo II*), a tabela 3 o traduz, verificando-se um menor número de metais que são precipitados pelo «Thionalid» em relação às tabelas anteriores.

Praticamente procede-se do modo seguinte: Emprega-se o «Thionalid» em solução alcoólica a 1 0/0, havendo, contudo, o cuidado, antes de se juntar o reagente, de destruir os meios de oxidação e, também, impedir a acção perturbadora do ferro trivalente (l. c.). A solução ácida a pesquisizar é alcalinizada, apenas,

com carbonato de sódio; adiciona-se, em seguida, tartarato e cianeto de potássio, aquece-se e, então, junta-se o reagente.

Empregando a soda cáustica, em lugar do carbonato de sódio, conjuntamente com o cianeto de potássio e o tartarato (*Grupo III*), o alcance de precipitação do «Thionalid» diminue ainda mais do que no grupo II, conforme se verifica na tabela 4.

TABELA 3

Metais	Concentrações	Côr do complexo
Au	1 : 200 000	branco
Tl	1 : 10 000 000	amarelo
Sn	1 : 250 000	branco
Pb	1 : 10 000 000	amarelo
Sb	1 : 2 000 000	branco
Bi	1 : 2 500 000	amarelo

TABELA 4

Metais	Concentrações	Côr do complexo
Tl	1 : 10 000 000	amarelo
Hg	+	branco
Pb	±	amarelo
Bi	+	amarelo

Nos últimos anos o tálio não tem sido, somente, empregado na terapêutica, mas também, e em larga escala, na destruição da filoxera, etc. Nestas condições o emprêgo do tálio produziu acidentes e o metal foi até utilizado nos homicídios e suicídios; daí a grande importância da sua análise na química toxicológica.

Porém, os métodos químicos até agora conhecidos, não eram

bastante sensíveis, para pesquisar quantidades mínimas de tálio no organismo. Assim, por meio do iodeto de potássio e cromato de potássio, somente se demonstrou a presença do tálio numa concentração de 0,01 a 0,02 mg. em 5 c. c. do volume total, após repouso de 24 horas do soluto.

Ora com o emprêgo do «Thionalid» consegue-se pesquisar uma quantidade vinte vezes menor de tálio, não sendo perturbada esta pesquisa quando existam no organismo, conjuntamente com o tálio, quantidades mínimas de mercúrio, chumbo e bismuto.

Para a pesquisa específica do tálio, por meio do «Thionalid», procede-se praticamente do seguinte modo: Emprega-se uma solução acetónica do reagente a 5 0/0, visto que o complexo tálio é insolúvel em acetona. Devem-se destruir os meios de oxidação, como também a acção perturbadora do ferro trivalente (l. c.).

A cada 1 c. c. da solução a pesquisar, previamente aquecida até ferver, junta-se uma gota da solução do reagente a 5 0/0, devendo-se contudo deixar resfriar a solução, quando fôr muito reduzida a concentração metálica.

A tabela 5 resume as possibilidades da pesquisa de certo número de metais mais importantes, e traduz o valor prático do emprêgo do «Thionalid». Muito embora não se consiga uma marcha completa da análise qualitativa, nem por isso o novo reagente deixa de prestar auxílio valioso na identificação de diferentes metais.

Os metais do grupo *A* podem-se pesquisar em solução ácida, em presença de todos os outros metais em quaisquer quantidades que não precipitam nesta concentração. Assim por exemplo, vestígios de prata podem-se identificar em minério de chumbo ou em presença do tálio o que é extremamente difícil na marcha da análise clássica.

No grupo *B*, temos as três séries de metais que precipitam em soluções contendo: soda cáustica e tartarato (I), ou cianeto de potássio e tartarato (II), ou ainda soda cáustica, cianeto e tartarato (III)

Verifica-se ainda que no grupo *B* (I), isto é, em presença da soda cáustica e tartarato, o chumbo e o bismuto precipitam, apenas, quando a alcalinidade fôr acentuada e por isso foram representados na tabela pelos sinais †.

TABELA 5

Metais	GRUPO A	GRUPO B		
	Em solução de ácido mineral	I Em solução de soda cáustica e tartarato	II Em solução de tartarato e cianeto de potássio	III Em solução de soda cáustica, tartarato e cianeto
Cu	+	+	-	-
Ag	+	Redução	Redução	Redução
Au	+	+	+	-
Cd	-	+	-	-
Hg	+	+	±	±
Tl	-	+	+	+
Sn	+	-	+	-
Pb	-	±	+	±
As	+	-	-	-
Sb	+	-	+	-
Zn	-	-	-	-
Bi	+	±	+	±
Pd	+	-	-	-
Pt	+	-	-	-

Devemos salientar que neste grupo, é de alta importância prática, por exemplo, a possibilidade de pesquisa do cádmio ao lado do zinco que não é precipitado.

O quadro de precipitação em solução contendo cianeto e tartarato, grupo B (II), é muito diferente, pois que ao contrário do grupo A podem precipitar-se o ouro, o tálio, o estanho, o chumbo, o antimônio, o bismuto ao lado do cobre, cádmio, arsénio paládio e platina os quais ficam em solução. Neste grupo B (II) ainda verificamos que a precipitação do mercúrio é dependente da concentração dos iões mercúrio e do cianeto que estão presentes.

Finalmente, temos o quadro de precipitação em soluções contendo além do cianeto de potássio e do tartarato, a soda cáustica,

Grupo *B* (III). Neste verificamos a grande sensibilidade do «Thionalid» como reagente específico do tálio, porque este pode ser precipitado ao lado dos outros metais mencionados nesta série, mas devemos notar que o mercúrio, chumbo e bismuto em elevadas concentrações podem perturbar a sua identificação.

Reconhecemos ainda, por exemplo, a possibilidade da precipitação individual dos metais: cobre, ouro, cádmio, arsénio e tálio. O cobre precipita nos grupos *A* e *B* (I) o que não acontece com os outros metais. O complexo de ouro destaca-se nos primeiros três grupos, ao contrário de qualquer outro metal. E, assim, poderíamos citar outros exemplos de metais que em virtude de reacções características nos diferentes meios se deixam distinguir de outros catiões. Contudo, o paládio, por exemplo, pela reacção de grupo não se distingue da platina e do arsénio nas suas reacções com o «Thionalid». Este último catião forma, todavia, complexos de côr branca ao contrário dos complexos de *Pt* e *Pd* que são amarelos.

Pertencem aos mesmos grupos, também, o estanho e o antimónio; mas fácil é distinguí-los, pois que, em presença do ácido fosfórico, o estanho forma um complexo e não é precipitado pelo «Thionalid», de maneira que o antimónio pode ser identificado ao lado do estanho.

O «Thionalid» não serve sómente como auxiliar da análise qualitativa, mas é aplicado com muito êxito em determinações quantitativas rigorosas duma série de metais, muito embora eles se encontrem uns ao lado dos outros.

Muitos metais devido à isolubilidade, quási perfeita, dos seus complexos em ácido mineral e em virtude da composição estequiométrica precisa dos complexos, deixam-se determinar e separar rapidamente de outros metais que não são precipitados, mantendo-se estes em soluções, nas condições de ensaio adoptadas com o «Thionalid».

Nas análises técnicas habituais, acontece que conjuntamente com os metais a determinar, se encontram outros que, mesmo em quantidades extremamente pequenas, dificultam uma determinação exacta, o que se pode evitar empregando o «Thionalid», como reagente.

A separação e determinação quantitativo dos metais podem realizar-se de diferentes modos:

1.º — POR ANÁLISES GRAVIMÉTRICAS: as quais podem ser feitas por:

a) *Pesagem do complexo metálico.*

Aquece-se a solução metálica em ácido mineral 0,2 normal, até ferver, em seguida juntam-se umas gotas da solução a 1 % do reagente em álcool etílico ou em ácido acético glacial, que precipitam o complexo metálico.

O precipitado é filtrado por um filtro de vidro de Iena, é lavado com água quente, até ficar isento de ácido e, em seguida, seco à temperatura de 100° a 105° C., sendo depois pesado.

Devemos notar que o precipitado de prata, deve ser filtrado por um filtro de papel, incinerado em seguida. De resto também se pode proceder desta forma com o bismuto e o cobre.

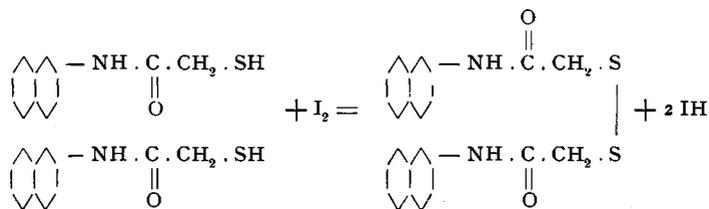
b) *Incineração do complexo metálico.*

Após a precipitação do complexo metálico, este é filtrado e, em seguida, incinerado, pesando-se depois o resíduo mineral. Pode proceder-se, também, à determinação, pelo método de DUMAS, do azoto do componente orgânico do complexo.

2.º — POR ANÁLISES VOLUMÉTRICAS, as quais podem ser feitas por:

a) *Determinação iodométrica.*

Este processo consiste na determinação do componente orgânico, devido à formação do di-naftalido- β do ácido tioglicólico, o que podemos representar esquematicamente pela seguinte equação:



Faz-se passar o precipitado através dum filtro humedecido em água quente, sendo depois lavado também com água quente e, em seguida, o filtro conjuntamente, com o conteúdo, é deitado no recipiente utilizado para a precipitação. Trata-se, então, com 50 cc. de ácido acético glacial e 4 a 5 cc. de ácido sulfúrico 5/N, em seguida junta-se cerca de 0,1 gr. de iodeto de potássio e 10 cc. duma solução 1/N de sulfocianeto, adicionando-se em excesso uma

solução de iodo N/50. Dilui-se em água e titula-se o excesso de iodo com tiosulfato de sódio N/50, empregando-se o amido como indicador.

b) *Filtração.*

Neste método emprega-se como solução conhecida, um soluto do reagente a 1 % em ácido acético glacial, solução que é titulada empiricamente com o soluto metálico da maneira seguinte: O soluto metálico é aquecido a 80/90° adicionando-se, então, o soluto do reagente que se encontra numa bureta até que numa amostra filtrada, mais uma gota do reagente não provoque turvação.

3.º — POR ANÁLISES NEFELOMÉTRICAS (micrométodo).

Compara-se a turvação provocada por quantidades muito pequenas do metal, em relação com o «Thionald» e a de uma solução padrão, precipitada do mesmo modo, tendo uma concentração conhecida do respectivo metal. Êste método permite o doseamento de 0,001 mg. de metal.

4.º — POR ANÁLISES COLORIMÉTRICAS (micrométodo).

Êste método baseia-se na acção redutora do componente orgânico do complexo metálico sôbre o ácido fosfo-molibdénico, em solução alcalina, formando-se azul de molibdeno, em quantidade proporcional à do complexo. Compara-se, então, a coloração azul obtida com um soluto padrão de composição conhecida.

* *

Finalmente cumpre-me testemunhar a minha gratidão ao Ex.^{mo} Snr. Prof. Dr. Kurt Paul Jacobsohn, chefe da secção de bioquímica do Instituto de Investigação Científica Bento da Rocha Cabral, em cujos laboratórios pôde realizar a parte experimental d'êste trabalho.

LITERATURA

- 1) CLAESSON, Ann. 1877, t. 187, p. 113.
- 2) ANDREASCH, B. 1879, t. 12, p. 1390.
- 3) GINSBURG, B. 1886, t. 19, p. 113.
- 4) ROSENHEIM e DAVIDSOHN, Ztschr. anorgan. Chem., 1904, t. 41, p. 231.
- 5) KLASON e CARLSON, B., 1906, t. 39, p. 732.
- 6) R. BERG, Angew. Chem. 1934, t. 23, p. 404.
- 7) J. H. JÄGER, Journ. prakt. Chem., 1877, t. 16, p. 17.
- 8) R. BERG e W. ROEBLING, Ber. dtsh. chem. Ges., 1935, t. 68, p. 403; Angew. Chem., 1935, t. 48, pp. 430 e 597.