

Técnica para micro e semi-micro análise orgânica elementar (C e H) *

pelo aparelho de Natelson, Brodie e Conner ¹

por

Humberto Teixeira Cardoso

(Com 1 estampa)

Na sequencia dos trabalhos que vimos realizando com o Dr. Howard Irving Cole, na Seção de Química, fomos compelidos a procurar um aparelho que satisfizesse a urgência desses mesmos trabalhos na parte de análise elementar orgânica. Aproveitámos a oportunidade para dotar o laboratório de um aparelho que, além de atender ás modernas indicações técnicas de micro e semi-micro análise, também diminuisse a perda de tempo, devida á adaptação do analista a tais operações. Assim, conseguimos encontrar, no número de Outubro do corrente ano, do *Industrial and Engineering Chemistry*, um modelo descrito por Natelson, Brodie e Conner¹, que pode ser por nós construído por um preço ínfimo e que nos forneceu os melhores resultados possíveis.

Esse aparelho reunia á vantagem de ser disposto num único conjunto, movel, a de ter o forno de combustão elétrico, o que excluía a necessidade de assistência permanente para regulação do calor, como acontece com os aquecidos a gás. Ainda, graças a essa possibilidade de controle facil, pôde-se padronizar o método e, assim, em poucas operações, conseguir resultados concordantes.

A descrição feita no numero de Outubro é um melhoramento da aparecida anteriormente na mesma revista, no numero de Maio², no sentido de adaptar o aparelho, então apresentado, aos trabalhos de micro e semi-micro análise. Segundo as instruções dos autores e fazendo ligeiras alterações no original, conseguimos um aparelho que, dado o seu baixo preço, torna-se um precioso auxiliar nos nossos modernos laboratórios de química orgânica.

* Recebido para publicação a 6 de Março de 1939 e dado á publicidade em Outubro de 1939.

¹ Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 10, 276 (1938).

² Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 10, 613 [1938].

Esquemáticamente (veja-se fig. 1), consiste no seguinte:

- a) um balão de vidro Pyrex, de 2 litros de capacidade, para regulação da pressão de oxigênio;
- b) um forno elétrico pré-aquecedor, para tubo de 7 mm. de diâmetro interno e 20 cm. de comprimento, cheio com CuO granulado e destinado a uma purificação prévia do oxigênio;
- c) um conta-bolhas de vidro, com ácido sulfúrico concentrado, para auxiliar a regulação da corrente de oxigênio;
- d) um tubo de 50 cm. de comprimento e 7 mm. de diâmetro interno, carregado em metade com cloreto de calcio granulado médio e outra metade com cal sodada ou *ascarite*; destina-se a secar e retirar qualquer anidrido carbônico do oxigênio empregado;
- e) um forno de combustão, elétrico, de 34 cm. de comprimento e 10 cm. de diâmetro, atravessado por tubo de vidro (tubo para a análise), de 50 cm. de comprimento e 7 mm. de diâmetro interno, com a carga normalmente empregada para os procedimentos de micro-análise.

As ligeiras modificações a que nos referimos mais acima residem na parte do aquecimento da barquinha com a substância. Segundo os autores, esse aquecimento deveria ser feito por meio de chama de gás. Este procedimento tem alguns inconvenientes, como o da necessidade de assistencia permanente para evitar variações no calor. Introduzimos, então, um pequeno forno elétrico móvel, deslizando sobre um trilho, de maneira a permitir um aquecimento progressivo da barquinha. Por este modo se consegue assegurar um calor uniforme, aumentando lentamente até o extremo desejado.

Para a construção deste forno, usámos uma tela de arame de níquel e cromo, enrolada, para proteção do tubo de vidro, e sobre ela dispuzémos, em varias camadas, cerca de 6 metros de fio níquel-cromo n.º 26, de resistencia, separadas as varias camadas umas das outras por amianto em folhas, que, na ocasião do enrolamento, deve ser humedecido, afim de que não se quebre ou desagregue. Para envólucro deste forno, usámos um tubo de aço inoxidavel, medindo 4.5 de comprimento e 5.5 cm. de diâmetro, sendo a parede deste tubo de 1 mm. de espessura. E' bom notar, de passagem, que todas as peças metálicas empregadas, inclusive os envólucros dos dois outros fornos elétricos (pré-aquecedor e forno de combustão), foram confeccionadas com aço inoxidavel, cujo preço, entre nós, já permite o seu uso em maior escala.

Quanto ao manômetro, achámos mais cômodo instalá-lo numa peça

isolada, de madeira, que foi fixada ao conjunto. Outro melhoramento que julgámos necessário, afim de podermos ter uma idéa da quantidade de oxigênio que, num momento dado, estaria atravessando o tubo de combustão, foi aliar ao conta-bolhas do modelo original a introdução de um ponteiro na torneira de vidro do balão Pyrex, o qual se desloca sobre uma escala arbitrária, fornecendo assim mais um dado para a padronização do método de análise.

A instalação elétrica ficou controlada por meio de dois interruptores duplos, dispostos na parte anterior do aparelho.

O modo de operar:

Seguímos, de uma maneira geral, o modo de operar descrito no trabalho original dos autores. Encontrámos melhores resultados regulando a corrente de oxigênio de maneira a gastar cerca de 400 cc. durante toda a operação, ou sejam aproximadamente 150 bolhas por minuto, tendo a abertura do conta-bolhas 1 mm.

Quanto ao aquecimento da substância, deve-se proceder lentamente. O forno pequeno móvel, deve estar praticamente frio ao ser colocada a barquinha. Fechado o tubo de combustão, ligando-se, esse forno, procurar-se-á dispô-lo sobre a espiral de platina, ou seja, antes da barquinha. Com isto consegue-se um aquecimento gradual e uniforme da substância. Sómente depois de estar praticamente carbonizada a substância orgânica, passar-se-á a mover lentamente o forno, no sentido de cobrir a barquinha. Terminada a combustão, voltar-se-á uma vez atrás o forno móvel, para assegurar completa combustão. Isto feito, basta fazer passar oxigênio por mais uns 30 minutos, para acarretar completamente todo o anidrido carbônico e água formados.

Os absorvedores são cheios com cloreto de cálcio fundido, em granulação média, para o de água, e, para o de anidrido carbônico, com cal sodada ou *ascarite*. Este ultimo produto mostra-se mais ávido de CO_2 e é de fácil preparação imediata no laboratório. Basta fundir hidróxido de sódio e juntar amianto em fibras, agitando. Desagrega-se rapidamente em gral de porcelana a massa obtida e passa-se em peneira, para obter uma granulação média uniforme.

E' de bom aviso dispôr um segundo absorvedor para anidrido carbônico, afim de se poder certificar de que a operação se está processando normalmente (a alteração de peso deste segundo absorvedor indicará insuficiência do primeiro e permite que, sem perda da análise

anterior, se corrija o aparelho para a subsequente). Com esta disposição é possível aproximar os resultados para menos de 0.1%.

No sentido de evitarem-se erros de pesagem, cada absorvedor deve ter por tara um outro frasco de volume e peso proxivamente iguais. Este segundo frasco deve acompanhar o absorvedor correspondente no mesmo suporte, de maneira a garantir sejam ambos submetidos á mesma temperatura (calor de irradiação junto do aparelho). Isto permite que sejam pesados pouco tempo após a retirada de junto do aparelho.

Os tubos de borracha para as diversas ligações devem ser fervidos previamente, em solução a 10% de soda cáustica, por poucos minutos, e depois lavados demoradamente, por algumas vezes, em agua pura. São, então, sêcos em estufa a 110°, por três horas.

Ao se fazerem as ligações entre os absorvedores e com o tubo de combustão, procurar-se-á obter contáto *vidro a vidro*, para evitar perdas por absorção ou condensação nas paredes dos tubos de borracha.

Cálculo dos resultados:

Poder-se-ão fazer, com bastante simplicidade e rapidez, os cálculos das análises, usando fórmulas logaritmicas e empregando amostras que não excedam, em peso, os extremos de 0.0200-0.0259 grs., extremos estes que permitem, nos trabalhos de semimicro-análise, obter-se resultados ótimos no menor espaço de tempo.

Os dois quadros (I — para agua; II — para anhidrido carbônico) dão os valores das constantes das fórmulas (diferença entre os logaritmos das relações H^2/H^2O e C/CO^2 e o peso da amostra tomada) e favorecem bastante a simplicidade do calculo.

As fórmulas logaritmicas são:

$$\text{Para grs. H\% : } A + \log. p = \log. \text{ grs. H\%}$$

$$\text{Para grs. C\% : } B + \log. p' = \log. \text{ grs. C\%}$$

sendo:

p = peso da agua achado;

p' = peso do anhidrido carbônico achado;

A e B dados nos Quadros I e II respectivamente.

Quadro 1

VALOR DE A

(log H²/H²O — log a)

a — peso em grs. da amostra.

Peso grs.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.020	2.74780	2.74563	2.74348	2.74133	2.73920	2.73718	2.73496	2.73286	2.73077	2.72868
21	.72661	.72455	.72249	.72045	.71842	.71639	.71438	.71137	.71037	.70839
22	.70641	.70444	.70248	.70053	.69858	.69665	.69472	.69280	.69090	.68899
23	.68710	.68522	.68334	.68148	.67961	.67776	.67592	.67408	.67225	.67043
24	.66862	.66681	.66501	.66322	.66144	.65966	.65789	.65613	.65438	.65263
25	.65089	.64916	.64743	.64571	.64400	.64229	.64059	.63890	.63721	.63553

Quadro 2

VALOR DE B

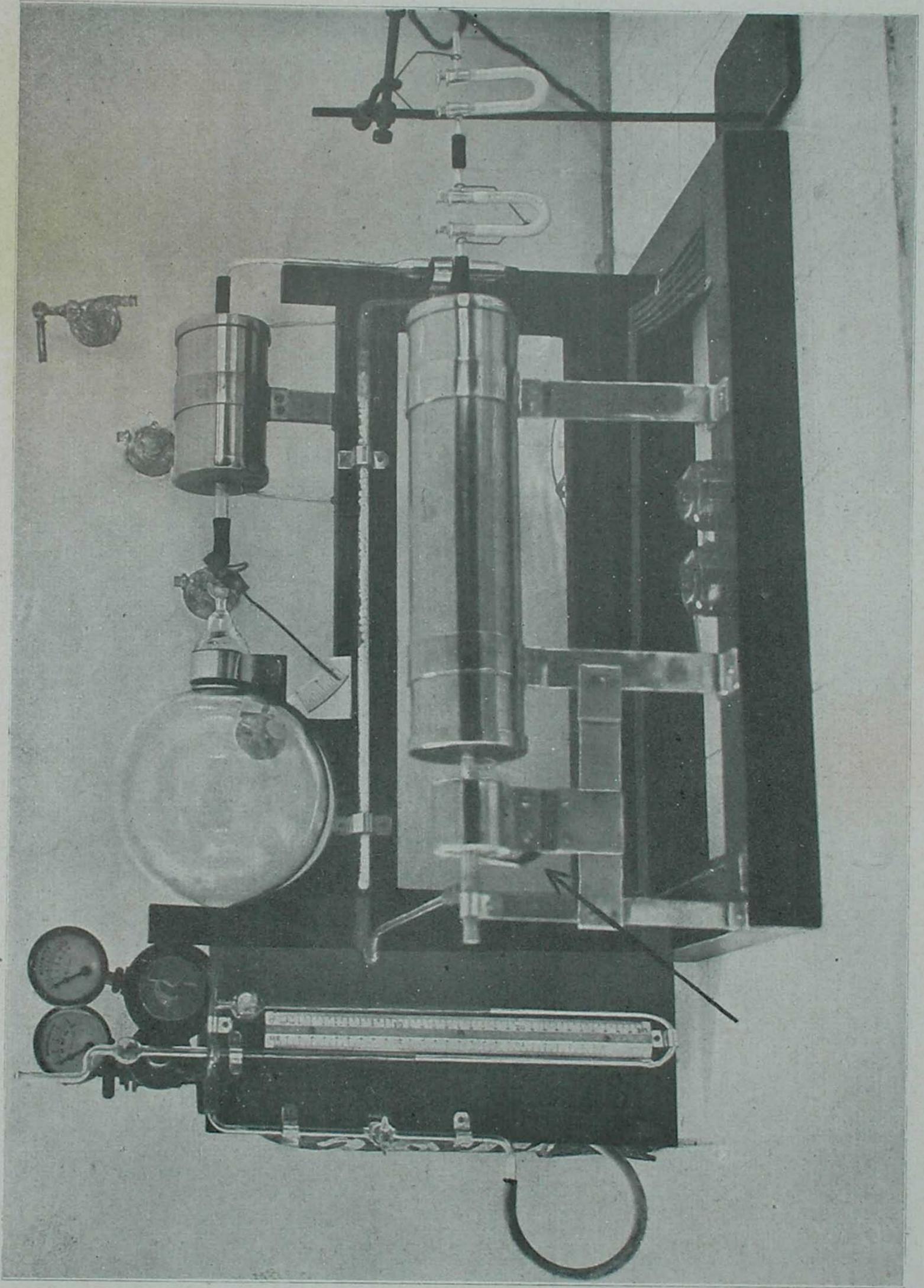
(log C/CO² — log a)

a — peso em grs. da amostra.

Peso grs.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.020	3.13470	3.13253	3.13038	3.12823	3.12610	3.12408	3.12186	3.11976	3.11767	3.11558
21	.11351	.11145	.10939	.10735	.10532	.10329	.10128	.09927	.09727	.09529
22	.09331	.09134	.08938	.08743	.08548	.08355	.08162	.07970	.07780	.07589
23	.07400	.07212	.07024	.06837	.06651	.06466	.06282	.06089	.05915	.05733
24	.05552	.05371	.05191	.05012	.04834	.04656	.04479	.04303	.04128	.03953
25	.03779	.03606	.03433	.03261	.03090	.02919	.02749	.02580	.02411	.02243

Estampa 1

Aparelho para micro e semi-micro análise elementar orgânica (C e H). Indicado por uma seta, vê-se o pequeno forno elétrico, móvel, introduzido no aparelho original.



Cardoso : Análise elementar.