

# REVISTA DE QUÍMICA PURA E APLICADA

III SÉRIE — III ANO — 1928  
(VOL. XVIII DA COLEÇÃO).

## Constituição da substância que se forma na acção do aldeído fórmico sobre o sulfidrato de amónio

PELO

*Prof. Achilles Machado*

O meu colega da Faculdade de Medicina de Lisboa, Prof. Sílvio Rebello Alves, chamou a minha atenção para o precipitado branco que se forma, quasi imediatamente, quando uma solução de aldeído fórmico é misturada com uma solução de sulfidrato de amónio.

Não encontrei na bibliografia que pude consultar qualquer indicação sobre a natureza deste precipitado e por isso tratei de determinar a sua composição, o seu peso molecular, a sua fórmula e a sua constituição.

Para obter o precipitado, em condições convenientes, é preciso que a solução do aldeído seja diluída (1:4) e é ainda necessário que os cristais, em agulhas, sejam rapidamente separados de um produto viscoso que se forma ao mesmo tempo.

Os cristais são muito solúveis no clorofórmio, a quente, donde reprecipitam pelo resfriamento. Também se dissolvem no fluoro-fórmio e, menos facilmente, no sulfureto de carbono e na benzina. São, também, solúveis no ácido acético.

Do soluto clorofórmico podem facilmente separar-se, por evaporação espontânea, cristais muito lípidos.

**Composição.**— A determinação da composição qualitativa e quantitativa da substância conduziu-nos à fórmula empírica  $C_5N_2S_2H_{10}$ .

**Pêso molecular.**— O pêso molecular da substância foi determinado pelo processo crioscópico, empregando o ácido acético como dissolvente e pelo método ebulioscópico, empregando como dissolvente o clorofórmio.

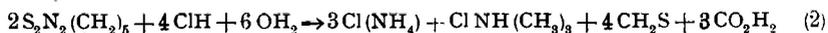
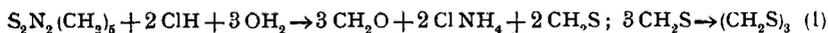
O valor obtido, por qualquer dos processos, conduz à fórmula molecular idêntica à fórmula empírica.

Empregando como dissolvente o sulfureto de carbono, obtivemos, pelo método ebulioscópico, um pêso molecular um tanto mais elevado, o que deve ser atribuído a que, num tal dissolvente, as moléculas estão, em parte, polimerizadas.

**Propriedades.**— a) *Destilação com ácido clorídrico.*— Aquecendo a substância com ácido clorídrico concentrado em um balão, em comunicação com um refrigerante de Liebig, obtivemos, no líquido condensado, uma quantidade considerável de aldeído fórmico.

No refrigerante depositou-se uma substância branca, cristalina, não azotada, facilmente solúvel no clorofórmio, a quente, recristalizando pelo arrefecimento; determinámos o seu pêso molecular e reconhecemos que esta substância é a tri-sulfometilena  $(CH_2S)_3$ .

No líquido do balão reconhecemos a presença do cloreto de amónio e pudemos também caracterizar, em pequena proporção, o cloreto de trimetilamónio:

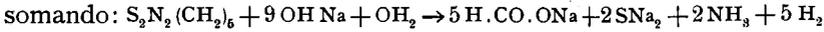
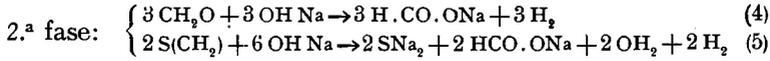
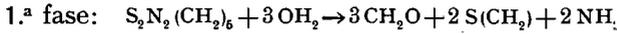


b) *Destilação com soda cáustica.*— Aquecendo a substância com soda cáustica, em um balão comunicando com um refrigerante de Liebig, cujo tubo de saída mergulhava em ácido sulfúrico diluído, reconhecemos, no líquido condensado, a presença do aldeído fórmico e do sulfato de amónio.

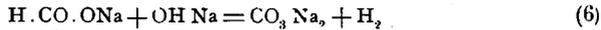
Quando o líquido do balão chegou a certa concentração, libertou-se uma grande quantidade de hidrogénio.

No resíduo da destilação encontrámos sulfureto, formiato e carbonato de sódio.

As equações seguintes permitem explicar a formação destas diversas substâncias:



Pela acção de um excesso da soda:

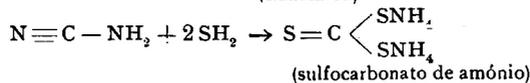
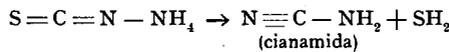


c) *Acção do calor.* — Quando se aquece moderadamente a substância num tubo de ensaio, observa-se sobre as paredes frias do tubo uma substância avermelhada, bastante solúvel na água, dando um soluto amarelo.

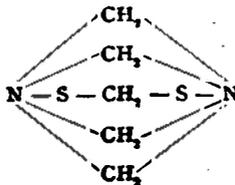
Reconhecemos que esta substância é o sulfocarbonato de amónio; são principalmente características as suas reacções com as soluções dos sais de chumbo e de cobre.

Com os solutos dos sais de chumbo, determina a formação de um precipitado vermelho; com os solutos muito diluídos dos sais de cobre, dá uma coloração vermelha; se o soluto cúprico é concentrado, obtém-se um precipitado acastanhado.

Na destilação seca do sulfocianato de amónio, forma-se, também, o sulfocarbonato:



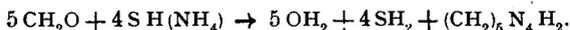
**Constituição.** — A maneira como a substância se forma, na acção directa do aldeído fórmico com o sulfidrato de amónio, conduziria à constituição:



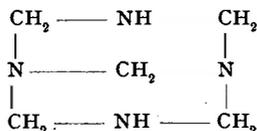
Como, geralmente, na acção do aldeído fórmico sôbre um sal de amónio, o ácido dêste sal é libertado, formando-se a urotropina (hexametilenatetramina), poderíamos admitir uma libertação de ácido sulfídrico, acompanhada de uma hidrólise da urotropina, dando, com perda de  $\text{CH}_2\text{O}$ , a pentametilenatetramina:



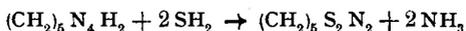
A reacção do aldeído fórmico com o sulfidrato de amónio seria então representada pela equação:



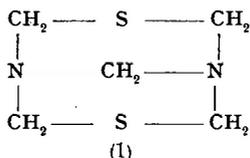
Para a pentametilenatetramina tem-se adoptado a estrutura:



Numa segunda fase, o ácido sulfídrico, reagindo sôbre a pentametilenatetramina, substituiria por S cada grupo NH e, efectivamente, é possível passar da pentametilenatetramina para a di-sulfo-pentametiladiazina, pela acção do ácido sulfídrico:



Assim seríamos conduzidos à estrutura da substância em estudo, que seria a *di-sulfo-pentametilenadiazina*

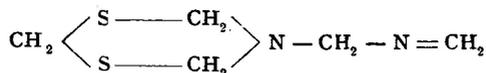


Depois de realizado o nosso trabalho, em que nos ocupámos alguns meses, tivemos conhecimento de um estudo feito pelo Sr. Delépine sôbre a substância de que se trata.

O Sr. Delépine determinou a composição da substância e estudou a acção do ácido clorídrico sôbre ela.

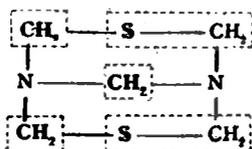
Não estudou a acção da soda cáustica nem a acção do calor,

Propõe a constituição:

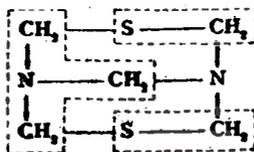


Parece-nos mais aceitável a estrutura representada no esquema (1).

Efectivamente, esta estrutura presta-se bem a mostrar como, pela acção do ácido clorídrico, se forma:  $3 \text{CH}_2\text{O} + 2(\text{SCH}_2) + 2 \text{Cl}(\text{NH}_4)$  (equação 1):



Também se compreende a possível formação de cloreto de trimetilamónio, de cloreto de amónio e tri-sulfometilena (equação 2):



A formação de  $\text{H.CO.ONa}$ , de  $\text{SNa}_2$  e de  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  resultaria da acção dos grupos  $\text{CH}_2\text{O}$  e  $\text{SCH}_2$  (no estado nascente) sobre a soda (equações 4, 5 e 6).

Finalmente o esquema (1) mostra como, pela acção do calor, se forma o sulfocarbonato de amónio, como se forma a partir do sulfocianato de amónio.

Em ambos os casos, existe na molécula a cadeia  $\text{S} - \text{C} - \text{N}$ .