



## Química Analítica Básica:

### Uma visão histórica da análise qualitativa clássica

João Carlos de Andrade \*

dandrade@iqm.unicamp.br

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química

Terezinha Ribeiro Alvim

talvim@deii.cefetmg.br

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Departamento de Química – CEFET-MG

#### Informações do Artigo

*Histórico do Artigo*

Criado em Setembro de 2009

#### *Palavras-Chaves*

Análise Clássica  
Química Analítica Qualitativa  
Ensino  
Histórico  
Aplicações

#### Resumo

A história mostra que nada é totalmente novo e que por isso o antigo não deve ser descartado e sim conhecido para que novos conhecimentos sejam construídos. Assim, quando entrevistado por Rudy M. Baum, Henry Taube, Prêmio Nobel de Química de 1983, disse que foi um erro o desaparecimento da análise qualitativa dos currículos das universidades norte-americanas, porque esta constituía um meio de introduzir a química descritiva e de motivar os alunos a estudarem as reações químicas que, em sua opinião, “são o coração da química” [1]. Em vista desta polêmica e das possíveis opções para o emprego da disciplina de Química Analítica Qualitativa como ferramenta para o ensino básico dos equilíbrios químicos em solução aquosa, apresenta-se a seguir uma visão crítica da seqüência histórica do desenvolvimento dos procedimentos de análise qualitativa.

Chemkeys. Licenciado sob Creative Commons (BY-NC-SA)

#### Introdução

Com algumas restrições havia um consenso em torno da idéia de que a análise qualitativa inorgânica era a melhor forma de ilustrar os princípios do equilíbrio químico em solução aquosa e a química inorgânica descritiva [2-4]. Este argumento justificou sua manutenção no currículo, mesmo que fosse como parte da Química Geral. Dessa forma, “ela passou das mãos dos químicos analíticos para os professores de química inorgânica e geral” [5].

Outro atributo importante do curso de Química Analítica Qualitativa, mencionado por alguns autores, seria o de desenvolver no aluno uma atitude de pesquisador, ao trabalhar com amostras “desconhecidas”. Segundo Benedetti-Pichler et al. [6], o processo de descobrir a composição química de uma amostra requer uma abordagem semelhante à usada em pesquisa. Frank [7],

dentro da mesma idéia, afirmou que a seqüência “pensar e agir” envolvida é muito similar a que se espera de um futuro pesquisador. Senise [8], ao falar sobre o papel da Química Analítica na formação do Químico, destaca a função pedagógica que pode ser desempenhada pela Química Analítica Qualitativa de estimular o estudante a pensar e a raciocinar criativamente.

#### A análise clássica: da antiguidade aos dias atuais

A análise química tem sua origem na antiguidade quando o controle da pureza do ouro e da prata e a prevenção de falsificações eram de suma importância

\* Autor para contato

para os administradores das comunidades. Desta forma o desenvolvimento de processos de análise destes metais e de outros materiais era necessário [9]. O primeiro registro de um teste químico por via úmida de análise qualitativa foi feito há cerca de 2000 anos atrás por Plínio, o Idoso (Figura 1), naturalista romano, autor de *Historiae Naturalis libri*. O objetivo do teste era detectar sulfato de ferro(II) (*atramento sutório*) em acetato de cobre(II) (*aerugo ou aeruginis*)<sup>1</sup> e consistia em tratar uma tira de papiro embebida em extrato de noz de galha<sup>2</sup> com a solução sob exame. Se a tira adquirisse a cor preta, indicava presença de ferro [10]. A substância ativa é o tanino que consiste numa mistura de poliésteres do ácido gálico com açúcares (glicosídeos).



Figura 1 - Caius Plinius Secundus (23 - 79 d.C.). Imagem reproduzida do Aboca Museum, em [http://www.abocamuseum.it/bibliothecaantiqua/Autore\\_Biografia.asp?Id\\_Aut=517](http://www.abocamuseum.it/bibliothecaantiqua/Autore_Biografia.asp?Id_Aut=517). Acessado em setembro de 2009.

Na idade média os processos analíticos usados eram principalmente físicos e aplicados aos metais, até que o uso dos ácidos minerais para dissolver os metais tornou possível trabalhar com as soluções obtidas. Os ácidos foram primeiro usados para análise do ouro e da prata sendo descoberto que a aqua regia (mistura de ácido clorídrico com ácido nítrico) dissolvia o ouro e formava um precipitado com a prata. Também se descobriu que o ácido nítrico dissolvia a prata surgindo, então, um método simples de separação da prata do ouro, que veio a ser usado em toda a Europa [9].

No período da Iatroquímica<sup>3</sup>, séculos dezesseis e dezessete, a análise química por via úmida teve um grande desenvolvimento devido ao interesse pelos processos que aconteciam nos organismos vivos cujo meio é aquoso. O exame das águas minerais em busca de informações a respeito da ação medicinal das mesmas foi muito importante para o desenvolvimento da análise em soluções aquosas.

Muitas reações químicas aplicadas na análise qualitativa inorgânica clássica foram descobertas durante este período. O pesquisador inglês Robert Boyle (Figura 2) é considerado o principal responsável por isto [12]. Ele contribuiu muito com o desenvolvimento da Química Analítica na segunda metade do século dezessete estudando o uso de reações químicas para identificação de várias substâncias e introduzindo novos reagentes analíticos, principalmente para aplicação no exame das águas. Boyle parece ter sido o primeiro a empregar sulfeto de hidrogênio (*volatile sulphureous spirit*) com fins analíticos, para testar a presença de estanho e chumbo em água [9].

Ainda segundo Szabadváry [9], um nome do século dezessete também importante para a análise química, foi o de Otto Tachenius (início do séc.XVII-?), farmacêutico e médico, que realizou um estudo sistemático do efeito do extrato da noz de galha em soluções de sais metálicos observando a cor desenvolvida para vários metais Outro registro da época foi feito por Eberhard Gockel (1636-1703) que propôs a adição de ácido sulfúrico (*oleum vitrioli*) para detectar chumbo no vinho: o aparecimento de turbidez branca indicava presença de chumbo. Vários trabalhos foram publicados nessa época sobre reações analíticas para identificação das substâncias aplicadas a diferentes amostras (urina, remédios, etc.).

No século dezoito o aumento das atividades de mineração na Europa fez o interesse da análise química deslocar-se da medicina para a mineralogia e metalurgia. Métodos para a análise de minerais foram desenvolvidos, novos elementos foram descobertos e, em adição aos exames qualitativos, a análise quantitativa por via úmida foi bastante usada.



Figura 2 – O filósofo natural irlandês Robert Boyle (1627-1691). Imagem reproduzida do website “The Physics Encyclopedia”, em <http://www.physicsdaily.com/>. Buscar pelo nome. Acessado em setembro de 2009.

<sup>1</sup> Acetato de cobre(II) era usado como ingrediente em pomadas para os olhos (Plinius Secundus, 77 d.C.).

<sup>2</sup> Excrescência encontrada em ramos novos de *Quercus infectoria* Olivier, e de outras espécies de *Quercus* (Fam. Fagaceae) da qual se obtém o tanino [11].

<sup>3</sup> Doutrina médica que surgiu durante o século XVI, que atribuía a causas químicas tudo o que se passava no organismo são ou enfermo” (<http://proquimica.iqm.unicamp.br/>); Glossário. Acessado em setembro de 2009.

Em 1745, o químico alemão Sigismund Andréas Marggraf (Figura 3) fez um exame sistemático do comportamento de muitos metais em solução quando tratados com álcalis (carbonato ou hidróxido)<sup>4</sup>.

Foi ele quem adaptou a reação do “azul da Prússia” (hexacianoferrato(II) de potássio) para fins analíticos com o objetivo de testar a presença de ferro em águas. Outro trabalho feito por ele, bastante interessante como registro histórico, foi a descoberta da diferença entre o nitrato de sódio (obtido do sal-gema pela remoção do cloreto com ácido nítrico) e o nitrato de potássio (salitre). Ele afirmou que, embora similares em alguns aspectos, não eram a mesma substância, porque apresentavam cristais com formas diferentes por evaporação de suas soluções e, quando colocados em carvão incandescente, produziam chamas com cores diferentes: amarela para o nitrato de sódio e azulada para o salitre. Este é o mais antigo registro do teste de chama aplicado à análise [9].

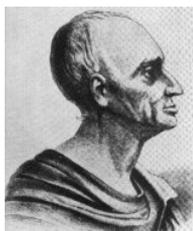


Figura 3 - Andréas Sigismund Marggraf (1709 - 1782). Imagem reproduzida do website “Histoire de la Chimie”, em <http://histoirechimie.free.fr/Lien/MARGGRAF.htm>. Acessado em setembro de 2009.

Destacam-se no século dezoito os trabalhos do químico sueco Torbern Olof Bergman (Figura 4), reunidos em um livro com o título de *Opuscula physica et chimica*, publicado em 1779. Este contém, além da descrição detalhada do uso do maçarico de sopro, a classificação e descrição de reagentes e processos analíticos, qualitativos e quantitativos por via úmida. O conjunto de seus trabalhos sobre análise química é considerado a base para o surgimento da Química Analítica como um ramo separado da Química [9,12]. Em fins do século dezoito a maioria das reações químicas usadas em análise qualitativa inorgânica já era conhecida.

No trabalho intitulado *De analysi aquarum* de Bergman, publicado em 1778, encontram-se as descrições de todos os reagentes analíticos conhecidos na época, bem como a descrição de uma marcha analítica detalhada para o exame da água. Por exemplo, ele descreve, entre outros, o ácido oxálico (*acidum sacchari*) como o reagente mais sensível para

cálcio (cal), o carbonato de amônio (*alkali volatili aeratum*) como um precipitante dos metais e das terras (magnésio, bário, cálcio e alumínio), e propõe o uso combinado desses para obtenção de mais informações. Por exemplo, após remover cálcio com ácido oxálico, podia-se precipitar o magnésio e o alumínio (terra argilosa) com solução de carbonato de amônio. O precipitado poderia ser separado e testado com ácido: se dissolvesse com efervescência tratava-se de magnésio e se dissolvesse sem efervescência era alumínio [9]. Isto porque nestas condições precipitaria o carbonato de magnésio e o hidróxido de alumínio. Este procedimento e outros descritos podem ser considerados processos sistemáticos de análise. Segundo Welcher [12], Kolthoff [13] e Beck II [14], Bergman forneceu a base para a introdução da análise sistemática.



Figura 4 - Torbern Olof Bergman (1735 – 1784). Imagem reproduzida do website “Svenska Kemistsamfundet” (The Swedish Chemical Society), em <http://www.chemsoc.se/sidor/Sekt/ANALYT/torbern.htm>. Acessado em setembro de 2009.

A elaboração de esquemas de análise qualitativa sistemática incluindo todos os elementos conhecidos aconteceu com a publicação dos livros sobre este assunto pelos autores alemães Heinrich Rose (Figura 5) e Carl Remigius Fresenius (Figura 6).

Em seu livro *Handbuch der analytischen Chemie*, de 1829, Rose apresenta pela primeira vez um curso sistemático de análise qualitativa. Este não sofreu modificações essenciais em suas edições posteriores. Em 1851, uma edição foi publicada com outro título e texto mais detalhado sendo traduzida para o francês e para o inglês. Neste se encontra a descrição das reações características de cada elemento químico em uma primeira parte e numa segunda parte a descrição da marcha a seguir nas análises qualitativas, precedida de uma lista dos reagentes empregados nas análises [15]. No prefácio, Rose menciona a pretensão de que esta nova edição fosse uma obra de referência para químicos experientes, além de um livro texto para estudantes.

<sup>4</sup> O termo álcali correspondia a uma ampla faixa de substâncias, em alguns textos refere-se a carbonato e em outros a hidróxido.



Figura 5 - Heinrich Rose (1795-1864). Imagem reproduzida da Wikipedia, em [http://en.wikipedia.org/wiki/Heinrich\\_Rose](http://en.wikipedia.org/wiki/Heinrich_Rose). Acessado em setembro de 2009.



Figura 6 - Carl Remigius Fresenius (1818-1897). Imagem reproduzida da Wikipedia em [http://en.wikipedia.org/wiki/Carl\\_Remigius\\_Fresenius](http://en.wikipedia.org/wiki/Carl_Remigius_Fresenius). Acessado em setembro de 2009.

O livro de Fresenius, *Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse*, lançado em 1841, tornou-se um grande sucesso. Fresenius selecionou apenas aqueles elementos mais comuns e classificou-os em grupos analíticos com base na solubilidade de seus sulfetos. A classificação dos cátions e a marcha analítica proposta para identificação dos mesmos são, essencialmente, as mesmas utilizadas, atualmente, no ensino desta matéria.

As edições seguintes do livro se enriqueceram das experiências reunidas nos cursos práticos ministrados em seu laboratório fundado em 1848 e das matérias publicadas no periódico *Zeitschrift für analytische Chemie*, também fundado por Fresenius em 1862. Seu livro alcançou 16 edições escritas por ele e uma 17ª edição revisada pelo seu filho [16]. Na primeira parte deste livro pode-se encontrar a sua explicação sobre os princípios químicos e das operações da química analítica, bem como as descrições do sistema de classificação dos elementos em grupos analíticos e das reações analíticas dos cátions e dos ânions. Na segunda, é apresentada a marcha sistemática da análise química qualitativa. Além das informações conceituais e técnicas sobre a Química Analítica Qualitativa, seu livro também apresenta sugestões de como ensinar esta matéria, portanto, cumprindo duas funções a de informar e a de instruir.

Os livros mais recentes sobre o assunto apresentam uma estrutura bastante similar aos livros de Fresenius e de Rose. Primeiro apresentam os princípios teóricos depois descrevem as reações individuais dos cátions e ânions e por fim, a análise sistemática com as marchas analíticas.

Também merece destaque o uso da espectroscopia como ferramenta analítica, a partir da segunda metade do século dezenove. Isto aconteceu com base nos trabalhos dos cientistas Kirchhoff e Bunsen (Figura 7). Bunsen, professor de Química da Universidade de Heidelberg, utilizava as cores conferidas à chama do bico de Bunsen pelos sais metálicos em análise qualitativa [17]. Para melhor diferenciar as cores, ele as via através de soluções ou vidros coloridos. Kirchhoff, professor de Física da mesma universidade, aconselhou Bunsen a fazer a luz da chama passar através de um prisma de vidro e, assim, ver o espectro produzido.

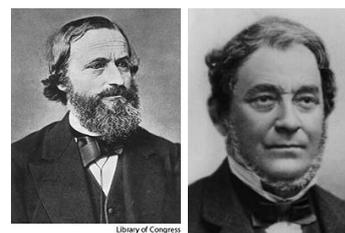


Figura 7 - Gustav Robert Kirchhoff (1824-1887) e Robert Wilhelm Eberhard von Bunsen (1811-1899). Imagens reproduzidas da Wikipédia em [http://en.wikipedia.org/wiki/Gustav\\_Kirchhoff](http://en.wikipedia.org/wiki/Gustav_Kirchhoff) e [http://pt.wikipedia.org/wiki/Robert\\_Wilhelm\\_Bunsen](http://pt.wikipedia.org/wiki/Robert_Wilhelm_Bunsen). Endereços acessados em setembro de 2009.

Em 1860 estes cientistas publicaram os resultados de seus experimentos com um espectroscópio visual (Figura 8) [18]. Eles obtiveram os espectros de diferentes compostos de sódio, potássio, lítio, estrôncio, cálcio e bário em diferentes temperaturas e tipos de chamas, verificando que estes fatores não afetavam a posição das linhas espectrais produzidas pelo mesmo metal.

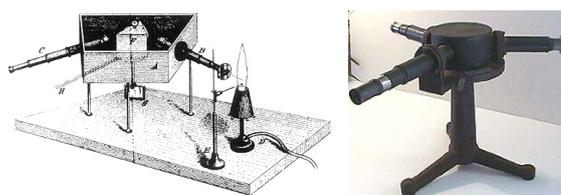


Figura 8 - Espectroscópio construído por Kirchhoff e Bunsen. a) Reproduzido do site da Chemical Heritage Foundation, em <http://www.chemheritage.org/classroom/chemach/pop/04periodic/bunsen2.html>. b) Espectroscópio Kirchhoff-Bunsen moderno. Foto reproduzida do site Science Treasures, em <http://www.sciencetreasures.com/xlab.html>. Endereços acessados em setembro de 2009.

Desta forma foi proposto um método de análise qualitativa baseado na observação das linhas espectrais produzidas pela amostra sendo este mais sensível que os métodos químicos.

Os autores também chamaram a atenção para a importância da espectroscopia na descoberta de novos

elementos químicos. De fato, em 1861, eles publicaram um trabalho relatando a descoberta do rubídio e do céσιο.

O desenvolvimento das técnicas microanalíticas no final do século dezenove e no início do século vinte deu um novo fôlego à análise qualitativa por métodos químicos. Na segunda metade do século dezenove o microscópio passou a ser bastante usado como instrumento analítico, principalmente em Mineralogia [10]. O grande avanço na análise química microscópica deu-se com os trabalhos de Theodor Heinrich Behrens (1843-1905), considerado o fundador desta área da análise química [19]. Em um livro publicado em 1894, Behrens descreveu as propriedades dos cristais de 59 elementos. Outros cientistas que contribuíram para o desenvolvimento deste ramo da microanálise foram Nicolaas Schoorl e Friedrich Emich [10] e Emile Monnin Chamot, Clyde Walter Mason e Ardoino Martini [20].

Um outro ramo da microanálise qualitativa que se desenvolveu na primeira metade do século vinte é aquele conhecido como análise de toque ou testes de gota ("spot tests"). Apesar de ser uma técnica muito antiga (vide o teste de Plinius para sulfato ferroso e os testes com extratos vegetais para acidez e basicidade de Boyle), a primeira descrição precisa de uma análise de toque foi feita em 1859 por Hugo Schiff (1834-1915). Ele detectou ácido úrico em urina usando papel de filtro impregnado com carbonato de prata (formava-se uma mancha marrom de prata) e determinou a sensibilidade da reação testando uma série de soluções diluídas de ácido úrico.

Os estudos de Christian Friedrich Schönbein e Friedrich Goppelsroeder, publicados em 1861 e 1910 respectivamente, sobre o efeito da capilaridade do papel de filtro e sua aplicação analítica levaram Fritz Feigl (1891-1971) e colaboradores a investigar a possibilidade de realizar reações que geram produtos coloridos para detectar as espécies separadas por capilaridade neste tipo de papel [21]. O objetivo foi propor uma análise inorgânica qualitativa por capilaridade. Esses estudos foram conduzidos de 1917 a 1921 com soluções de sais dos metais do grupo do sulfeto de amônio [22] e posteriormente, em 1923, com os cátions metálicos do grupo do sulfeto de hidrogênio [23]. Eles observaram que muitas reações executadas em tubos de ensaio na análise qualitativa inorgânica clássica apresentavam grande sensibilidade quando executadas como testes de gota. Na sua busca por maior sensibilidade e seletividade das reações, Feigl desenvolveu novos reagentes e introduziu os conceitos de mascaramento e desmascaramento em química. Grande parte de seus trabalhos foi desenvolvida no Brasil, na cidade do Rio de Janeiro, onde ele passou a viver a partir de 1940. Os trabalhos desenvolvidos por este cientista e seus

colaboradores foram reunidos em livros [21,24] e vieram a consolidar esta nova área da análise química [25,26].

Muitos estudos sobre a aplicação do "spot test" em análise qualitativa inorgânica foram realizados a partir dos trabalhos de Feigl, como os trabalhos de Tananaeff [27], que descreveu testes de gota para detecção individual dos cátions do 1º ao 3º grupo na presença dos outros, e de van Nieuwenburg [28], que propôs o uso das reações de gota em uma análise sistemática incluindo cátions e ânions após a separação dos grupos seguindo o esquema clássico do sulfeto de hidrogênio. Em outro trabalho [29], o método do sulfeto de hidrogênio para a separação dos grupos também é mantido e os elementos de cada grupo são identificados por reações de gota. O cientista austríaco Anton Benedetti-Pichler também foi um importante pesquisador das técnicas em micro escala aplicadas à Química [30]. Paralelo aos trabalhos sobre a microanálise, estudos e aplicações de novos reagentes (principalmente orgânicos) foram desenvolvidos com o intuito de alcançar maior seletividade e sensibilidade nos testes qualitativos e também com vistas à aplicação na análise quantitativa. Um exemplo destes é o uso da dimetilglioxima para detecção e determinação de níquel [31,32].

A partir dos anos 40 do século vinte, os trabalhos publicados sobre a análise qualitativa clássica, principalmente nos Estados Unidos, tiveram seu foco voltado essencialmente para as atividades do ensino. Vários destes propunham esquemas alternativos de separação dos cátions que visavam a substituição ou eliminação do uso do sulfeto de hidrogênio [33,34]. Outros são comunicações de novos reagentes e novos testes para detecção de um íon em particular ou de íons de um mesmo grupo analítico. Exemplos são os vários métodos alternativos de identificação de cádmio e cobre, na presença um do outro, sem o uso de cianeto de potássio [35-39].

Encontram-se, principalmente, várias publicações que mostram abordagens não tradicionais da análise qualitativa nos laboratórios de ensino [40-45]. Em consequência, a disciplina de Química Analítica Qualitativa Inorgânica foi desaparecendo dos currículos das instituições norte-americanas de ensino superior, que passaram a incluir a parte das suas atividades de laboratório na disciplina de Química Geral [3, 46-48]. Nesses casos, houve uma redução da carga horária destinada às atividades experimentais e a supressão da parte teórica específica da análise qualitativa, especialmente os equilíbrios químicos.

Vários artigos e opiniões foram publicados sobre esse assunto [49-52] citando como principal motivo para a supressão da disciplina de Qualitativa o fato de que os

processos analíticos ali ensinados não tinham valor prático real. Isto porque sua aplicação nas indústrias fora bastante reduzida devido ao desenvolvimento dos métodos instrumentais de análise. Diante disso, [51] sugeriu que um novo curso de Química Analítica Qualitativa deveria ensinar, na medida do possível, os

### Referências Bibliográficas

1. **Baum, R. M.**, Henry Taube Wins ACS's Highest Award in Chemistry, *Chem. Eng. News*, 1984, 62: 31.
2. **Stubbs, M. F.**, Qualitative Analysis in the General Chemistry Program, *J. Chem. Educ.*, 1959, 36: 387.
3. **Hovey, N. W.**, The Present and Future of Qualitative Analysis. *J. Chem. Educ.*, 1963, 40: 410.
4. **Toby, S.**, What's Present? Qualitative Analysis Problems in General Chemistry. *J. Chem. Educ.*, 1995, 72: 1008-1009.
5. **Laitinen, H. A.**, Analytical Chemistry in a Changing World, *Anal. Chem.*, 1980, 52: 605A.
6. **Benedetti-Pichler, A. A.; Schneider, F.; Steinbach, O. F.**, Qualitative Analysis in the Training of Chemists. *J. Chem. Educ.*, 1957, 34: 381.
7. **Frank, R. E.**, Identification Analysis, A Stimulating Revival of Qualitative Analysis. *J. Chem. Educ.*, 1957, 34: 382.
8. **Senise, P. E. A.**, A Química Analítica na Formação do Químico. *Quim. Nova*, 1982, 5: 137-143.
9. **Szabadváry, F.**, History of Analytical Chemistry, Londres, Pergamon Press, 1966.
10. **Hillis, M. O.**, The History of Microanalysis. *J. Chem. Educ.*, 1945, 22: 348.
11. Farmacopéia Brasileira, 4<sup>a</sup>. ed, São Paulo, Atheneu, 1988.
12. **Welcher, F. J.**, History of Qualitative Analysis. *J. Chem. Educ.*, 1957, 34: 389.
13. **Kolthoff, I. M.**, Development of Analytical Chemistry as a Science. *Anal. Chem.*, 1973, 45: 24A.
14. **Beck II, C. M.**, Classical Analysis – A Look at the Past, Present, and Future. *Anal. Chem.*, 1994, 66: 224A.
15. **Rose, H.**, *Traité Complet de Chimie Analytique*, Paris, Librairie de Victor Masson, 1859.
16. **Fresenius, W.** (Rev.) Fresenius, C. R. – *Traité D'Analyse Chimique Qualitative*, 17th ed., Paris, Masson et Cie, 1922.
17. **Pearson, T. H.; Ihde, A. J.**, Chemistry and the spectrum before Bunsen and Kirchhoff. *J. Chem. Educ.*, 1951, 28: 267.
18. **Kirchhoff, G.; Bunsen, R.**, Chemical Analysis by Observation of Spectra. *Annalen der Physik und der Chemie*, 1860, 110: 161.
19. **Chamot, E. M.; Mason, C.W.**, Chemical Microscopy. II. Its Value in the Training of Chemists. *J. Chem. Educ.*, 5, 258, 1928.
20. **van Nieuwenburg, C. J.**, Modern Qualitative Analysis and Industrial Practice. *Analyst*, 1956, 81: 450.
21. **Feigl, F.; Anger, V.**, Spot Tests in Inorganic Analysis, 6th ed., Amsterdam, Elsevier Publishing Company, 1972.
22. **Feigl, F.; Stern, R.**, The Application of Spot Reactions in Qualitative Analysis. *Z. Anal. Chem.*, 1921, 60, 1. (CA 15: 2598).
23. **Feigl, F.; Neuber, F.**, The Detection of the Elements of the Hydrogen Sulphite with Particular Regard to Spot Reactions. *Z. Anal. Chem.*, 1923, 62: 373. (CA 17: 2687).
24. **Feigl, F.; Anger, V.**, Spot Tests in Organic Analysis, 7th ed., Amsterdam, Elsevier Publishing Company, 1966.

25. **Haimberger, L.**, A vida e obra de Fritz Feigl, *Quím. Nova*, 1983, 6:55-60.
26. **Espínola, A.**, Fritz Feigl – sua obra e novos campos tecno-científicos por ele originados, *Quím. Nova*, 2004, 27:169-176.
27. **Tananaeff, N. A.**, Qualitative Analysis of the Elements of the First to Third Groups when Present Together, with Special Regard to Spot Tests. *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 1924, 140: 320 (CA, 19, 1108).
28. **van Nieuwenburg, C. J.**, Systematical Qualitative Analysis by Means of Modern Drop Reactions. *Mikrochemie*, 1931, 3: 199 (CA, 25, 2935).
29. **Davies, W. C.**, A Scheme for Qualitative Chemical Analysis Employng Spot Tests. *J. Chem. Educ.*, 1940, 17: 231.
30. **Benedetti-Pichler, A. A.**, Qualitative Analysis of Microgram Samples. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 1937, 9: 483.
31. **Tschugaeff, L.**, Ueber ein neues, empfindliches Reagens auf Nickel. *Ber.*, 1905, 38: 2520.
32. **Brunck, O.**, Use of Dimethylglyoxime for Determination of Nickel. *Z. Angew. Chem.*, 20, 3844, 1907 (CA 2, 240).
33. **West, P. W.; Vick, M. M.**, Qualitative Analysis and Analytical Chemical Separations without the Use of Sulfitos. *J. Chem. Educ.*, 1957, 34: 393.
34. **Lumme, P.; Tummavuori, J.**, Phthalic Acid as a Reagent in Inorganic Qualitative Analysis of Metal-Ions.1. New System for Qualitative Analysis. *Acta Chem. Scand.*, 1973, 27: 851.
35. **Sanyal, S.**, Separating Copper from Cadmium without Cyanide. *J. Chem. Educ.*, 1959, 36: 387.
36. **Chandra, R.**, Non-Cyanide Detection of Cadmium in the Presence of Copper. *J. Chem. Educ.*, 1961, 38: 409.
37. **Whitehead, T. H.; Hatcher, G. K.**, The Separation and Identification of Cadmium and Copper Ions. *J. Chem. Educ.*, 1962, 39: 399.
38. **Abrão, A.**, Separation and Identification of Copper in the Presence of Cadmium. *J. Chem. Educ.*, 1963, 40: 413.
39. **Chakraborty, A.; Chakraborty, A.; Chakravarti, A. K.**, Detection of Copper(II) and Cadmium(II) without Cyanide in Qualitative Analysis. *J. Indian. Chem. Soc.*, 2002, 79: 19.
40. **Thompson, M. L.; Bixler, J. W.**, Abridged Qualitative Analysis with Limited Reagents. *J. Chem. Educ.*, 1971, 48: 113.
41. **Lambert, J. L.; Meloan, C. E.**, A Simple Qualitative Analysis Scheme for Several Environmentally Important Elements. *J. Chem. Educ.*, 1977, 54: 249-252.
42. **Haendler, B. L.; Cook, R.; Siemiencow, G.**, An Individualized Approach to Qualitative Analysis. *J. Chem. Educ.*, 1982, 59: 333-334.
43. **Petty, J. T.**, A Short Qualitative Analysis Scheme without Hazardous Wastes. *J. Chem. Educ.*, 1991, 68: 942-943.
44. **Solomon, S.; Fülep-Poszmik, A.; Lee, A.**, Qualitative Analysis of Eleven Household Compounds. *J. Chem. Educ.*, 1991, 68: 328-329.
45. **Tan, Y. S. S.; Tan, B. H. I. ; Lee, H. K. ; Yan, Y. K.; Hor, T. S.**, A Designing a Self-Contained Qualitative Analysis Test for Transition Metal Ions. *J. Chem. Educ.*, 1998, 75: 456-458.
46. **Reed, R. D.; Cortelyou, W. P.; Calandra, A.**, Aims or Objectives of Qualitative Analysis. *J. Chem. Educ.*, 1940, 17: 220.
47. **Bacon, E. K.; Heath, F. H.; Martin, C. S.; Reed, R. D.; Rogers, H. W.; Weidner, B. V.**, Qualitative Analysis in College Chemistry. *J. Chem. Educ.*, 1950, 27: 675.
48. **Krohn, A.**, What Has Happened to Qualitative Analysis? A 1966 Survey. *J. Chem. Educ.*, 1966, 43: 419.

49. **Wasley, W. L.**, The Objectives of Qualitative Analysis. *J. Chem. Educ.*, 1946, 23: 357.
50. **Swift, E. H.**, A Proposal for a Reversal of Trends. *J. Chem. Educ.*, 1950, 27: 677.
51. **Strong III, F. C.**, The Qualitative Analysis Course Should Teach Analysis. *J. Chem. Educ.*, 1957, 34: 400.
52. **Freiser, H.**, Why Teach Qualitative Analysis. *J. Chem. Educ.*, 1957, 34: 387.
53. **Woodfield, B. F. ; Catlin, H. R.; Waddoups, G. L.; Moore, M.S.; Swan, R.; Allen, R.; Bodily, G.**, The Virtual Chemlab Project: A Realistic and Sophisticated Simulation of Inorganic Qualitative Analysis. *J. Chem. Educ.*, 2004, 81: 1672-1678.
54. **Tan, K. C. D.; Goh, N. K.; Chia, L. S.; Treagust, D. F.**, Major Sources of Difficulty in Students' Understanding of Basic Inorganic Qualitative Analysis. *J. Chem. Educ.* 2004, 81: 725-732.
55. **Cunniff, P. A.**, (Ed.) Official Methods of Analysis of AOAC International. AOAC INTERNATIONAL. 3rd revision, 16th ed., Gathersburg, 1997.
56. American Society for Testing and Materials. ASTM Standards Source CD. West Conshohocken, 2003.
57. **Afonso, J. C.; da Silveira, J. A.; Oliveira, A. de S.; Lima, R. M. G.**, Análise Sistemática de Reagentes e Resíduos sem Identificação. *Quim. Nova* 2005, 28: 157-165.