

Jorge de Oliveira Meditsch

Métodos Colorimétricos de
Determinação de Cloreto

*Tese de concurso à livre docência da
cadeira de Química Analítica Quan-
titativa da Escola de Engenharia da
Universidade do Rio Grande do Sul*

EDITORA CORUJA
PÓRTO ALEGRE
1951

EDITORA CORUJA

WERNER KIEL

Rua Barros Cassal 82 Sala 35

. PÔRTO ALEGRE

Jorge de Oliveira Meditsch

Métodos Colorimétricos de Determinação de Cloreto

*Tese de concurso à livre docência da
cadeira de Química Analítica Quan-
titativa da Escola de Engenharia da
Universidade do Rio Grande do Sul*

EDITORA CORUJA
PÓRTO ALEGRE
1951

Métodos Calométricos de
Determinação de Cloro

Este trabalho tem por objectivo
descrever os métodos calométricos
para a determinação do cloro
em substâncias orgânicas.

I N T R O D U Ç Ã O

O objetivo do presente trabalho, é o de conhecer, pelo estudo dos métodos colorimétricos de determinação de cloreto, quais os de maior sensibilidade, exatidão e precisão; bem como, os de mais simples e menos trabalhosa execução.

Relativamente à importância da determinação de pequenas quantidades de cloreto, pouco temos a dizer, já que ela ressalta aos olhos, visto que esse é um trabalho cotidiano, em laboratórios de análises clínicas e de controle de águas.

Os dados por nós apresentados, bem como as conclusões a que chegamos, baseiam-se em trabalhos de pesquisa bibliográfica, referidos sempre que possível aos trabalhos originais, e em trabalhos experimentais por nós executados.

Infelizmente, nosso estudo nem sempre foi realizado na extensão desejada, pois, não nos foi possível obter os dados relativos a dois métodos, com seus detalhes originais, e que por essa razão não foram por nós reproduzidos. Limitamos-nos a citá-los e a fazer conjenturas, provavelmente nem sempre exatas, sobre sua sensibilidade, exatidão e precisão; conjenturas essas, baseadas no resumo desses métodos, única coisa que conseguimos obter.

Dos métodos estudados, reproduzimos experimentalmente, todos aqueles que não nos pareceram bastante explicados em todos os seus detalhes e que, por diversos motivos, nos pareceram poder ser modificados, visando a obtenção de melhores resultados.

Os métodos estudados, foram classificados, segundo o nosso critério, em :

I - Métodos baseados na reação com o cromato de prata :

a) Métodos de Isaacs (8), baseado na reação do cloreto com cromato de prata e determinação colorimétrica da quantidade de cromato que passa para a solução.

b) Método de Duprey (4), baseado na reação do cloreto com cromato de prata, reação do cromato libertado com iodeto e determinação colorimétrica do iodo que é assim originado.

c) Método de Letonoff (12), baseado também na reação de cloreto com cromato de prata e posterior reação do cromato libertado com a difenilcarbazida, originando um composto corado, que é determinado colorimetricamente.

II - Métodos baseados na reação com iodato de prata :

a) Método de Stiff (29), baseado na reação do cloreto com iodato de prata e posterior reação do iodato libertado com iodeto, notando-se que aqui, antes de ser feita a determinação colorimétrica do iodo, uma parte d'ele é removida da solução, por meio de tiosulfato de sódio.

b) Método de Campos (3), identico ao de Stiff, differingindo em não haver remoção do iodo.

III - Métodos baseados na reação com excêssos de nitrato de prata :

a) Método de Hettche (7), baseado na reação do cloreto com excêssos de nitrato de prata, separação do cloreto de prata formado, reação do nitrato de prata não gasto, com excêssos de tiocianato de amônio, separação do tiocianato de prata formado e determinação colorimétrica do tiocianato férrico, originado pela reação entre o tiocianato de amônio não gasto e alumen férrico.

b) Método da p-dimetilaminobenzalrodanina (por nós proposto), baseado na reação do cloreto com excêssos de nitrato de prata, separação do cloreto de prata formado, reação do nitrato de prata não gasto com a p-dimetilaminobenzalrodanina e determinação colorimétrica do composto corado obtido.

IV - Outros métodos :

a) Método de Nikolaeva (13), baseado na supressão parcial da coloração do produto obtido pela reação do ion mercúrico com a difenilcarbazida, devido a presença de cloreto, e determinação colorimétrica do produto corado.

b) Método de Binkley (2), baseado na determinação colorimétrica do produto corado, obtido pela reação do cloreto com a brucina em presença de persulfato de potássio.

Nossa principal contribuição consiste no estudo do desenvolvimento da coloração em função do tempo, descuroado pelos autores dos métodos baseados na reação com cromato

de prata, detalhe sem o qual, estão os citados métodos sujeitos a fracassarem; e na apresentação de um novo método, bastante sensível e preciso, baseado na separação de prata como cloreto de prata e posterior reação do excêso de prata com a p-dimetilaminobenzalrodanina.

CAPÍTULO I

MÉTODOS BASEADOS NA REAÇÃO COM CROMATO DE PRATA

MÉTODO DE ISAACS

Este método foi proposto por Isaacs (8) para a determinação de cloreto em sangue. O método é baseado na diferença de solubilidades do cloreto e do cromato de prata, as quais são respectivamente $1,5 \times 10^{-3}$ e $2,5 \times 10^{-2}$ gramas por litro.

Ocorre aqui uma troca iônica, passando para a solução cromato.

A reação é representada pela seguinte equação :



A determinação foi feita em um filtrado de sangue, livrado de proteína, por meio do processo de Folin (6) que usa ácido tungstico como precipitante.

O processo utilizado, consistia em adicionar ao filtrado de sangue, contido num tubo centrifugador, carbonato de magnésio, o que tem por finalidade neutralizar a acidez porventura existente e garantir um pH ao redor de 7. Agitar e adicionar cromato de prata. Centrifugar, decantar, logo após, através de um papel de filtro, para um balão volumétrico. Adicionar ao resíduo, contido no tubo, água e centrifugar novamente, filtrando para o balão volumétrico. Se o filtrado estiver turvo, devido ao cloreto de prata, adicionar hidróxido de amônio e diluir até a marca. Dois foram os métodos utilizados, na comparação colorimétrica do cromato: método da valoração colorimétrica e método da variação da espessura.

Yoe (38) afirma que a centrifugação pôde ser eliminada e ganha-se tempo, pela filtração direta da suspensão de cromato de prata, depois de desenvolver a coloração na

solução. Recomenda-se, o uso de um papel de filtro de boa qualidade, de 4 cm de diâmetro, afim de que não se torne necessário o uso de muita água de lavagem. Nossa opinião entretanto, é de que não há vantagem em substituir a centrifugação pela filtração, já que a centrifugação nos pareceu bastante mais cômoda e rápida.

Como Isaacs, nada diz, sobre o tempo de agitação da solução contendo o cloreto, com o cromato de prata; e como sabemos que uma reação de troca iônica, exige algum tempo, até que seja atingido o estado de equilíbrio, tratamos de determinar, qual o tempo mínimo de agitação necessário para atingir o equilíbrio, pois o cromato de prata reage vagarosamente com o cloreto (10).

Utilizando 10 ml de uma solução contendo 2,940 mg de cloreto, levada a uma diluição final de 25 ml e trabalhando com o fotômetro Leifo (*), obtivemos os resultados expressos na Tabela II.

(*) Ao estudarmos os métodos que serão a seguir expostos, utilizamos sempre que possível para as medidas fotométricas, o fotômetro Leifo, por ser um aparelho de maior sensibilidade do que os colorímetros; de cujo filtros, reproduzimos as características óticas na Tabela I

TABELA I - Características óticas dos filtros

Designação do filtro	Centro de gravidade ótica em $m\mu$
445	457
460	462
495	498
510	510
530	534
550	552
570	571
600	597
620	617

TABELA II - Tempo necessário para a realização da troca

Tempo de agitação (minutos)	Log I _o /I _t (5 cm; filtro 445)
5	0,324
10	0,749
20	0,850
30	0,850
40	0,850

Pelos dados obtidos, verificamos que a reação entre o cloreto e o cromato de prata, só atinge o estado de equilíbrio, após o tempo mínimo de 20 minutos de agitação, detalhe de extrema importância, que não é citado por Isaac no seu processo e que atinge todos os métodos baseados na reação entre cloreto e cromato de prata. Deduz-se daí, que o tempo de agitação deve ser fixado em 20 minutos no mínimo.

A solução de cromato obtida é estável e inalterável com o tempo. Deve ser tomado, entretanto, grande cuidado, para reproduzir as condições sob as quais são feitas as comparações, pois, a coloração é influenciada pela hidrólise, temperatura, pH e particularmente pela concentração da solução (26). No nosso caso, a manutenção do pH é garantida, pela presença do carbonato de magnésio.

Sais neutros, mesmo em grandes concentrações, exercem influência desprezível, sobre a intensidade da coloração devida ao cromato.

Os principais interferentes nesse método, são: brometo, iodeto, cianeto, tiocianato, azida, ferro e ferricianeto (5), por reagirem com o cromato de prata, originando os respectivos sais de prata e libertando cromato.

Como no nosso trabalho, as medidas fotométricas, foram feitas utilizando o fotômetro Leifo, procuramos determinar qual o filtro capaz de apresentar o máximo de absorção, para a solução de cromato.

Os resultados obtidos, usando 10 ml de solução contendo 2,940 mg de cloreto, tratados de acordo com o processo por nós modificado, apresentado mais adiante, podem ser vistos na Tabela III.

TABELA III - Escolha do filtro

Designação do filtro	Log I _o /I _t (5 cm)
445	0,850
460	0,607
495	0,031
510	0,005
530	-
550	-
570	-
600	-
620	-

O comprimento de onda onde se dá a maior absorção é o de 370 m μ , (17), mas como no nosso estudo não utilizamos espectrofotômetro, do qual não dispomos, o filtro mais adequado será o 445, que nos fornece o máximo de absorção.

Curvas de referência e quantidades determináveis. Utilizando o processo por nós modificado, obtivemos duas curvas de referência.

Assim fizemos, pois para fracas intensidades de coloração, é necessário utilizar espessuras maiores de camada líquida e para fortes intensidades de coloração, a espessura da camada líquida deve ser menor, afim de que seja possível efetuar comodamente uma leitura.

A primeira curva de referência, cuja representação pode ser vista na Figura nº 1, permite determinar quantidades de cloreto situadas dentro da faixa de 34 a 170 γ em 10 ml de amostra; neste caso entretanto, fez-se a diluição final até um volume de 50 ml e utilizou-se uma camada líquida de 15 cm de espessura, visto ser muito fraca a coloração obtida.

A segunda, cuja representação pode ser vista na Figura nº 2, permite determinar quantidades de cloreto situadas dentro da faixa de 0,170 a 3,370 mg em 10 ml de amostra; neste caso, a diluição final foi feita até um volume de 25 ml e utilizou-se uma camada líquida de 5 cm de espessura, visto ser bastante forte a coloração obtida.

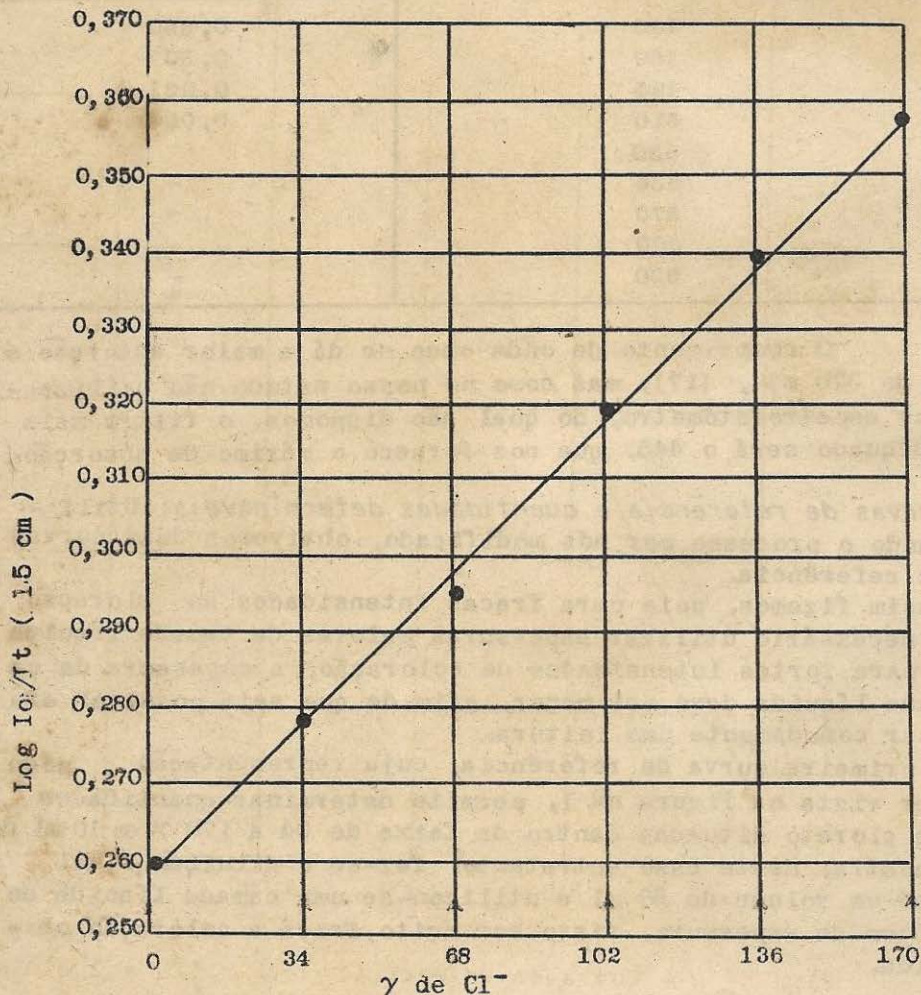


Fig. Nº 1 - Curva de referência para 34 a 170 γ de cloreto

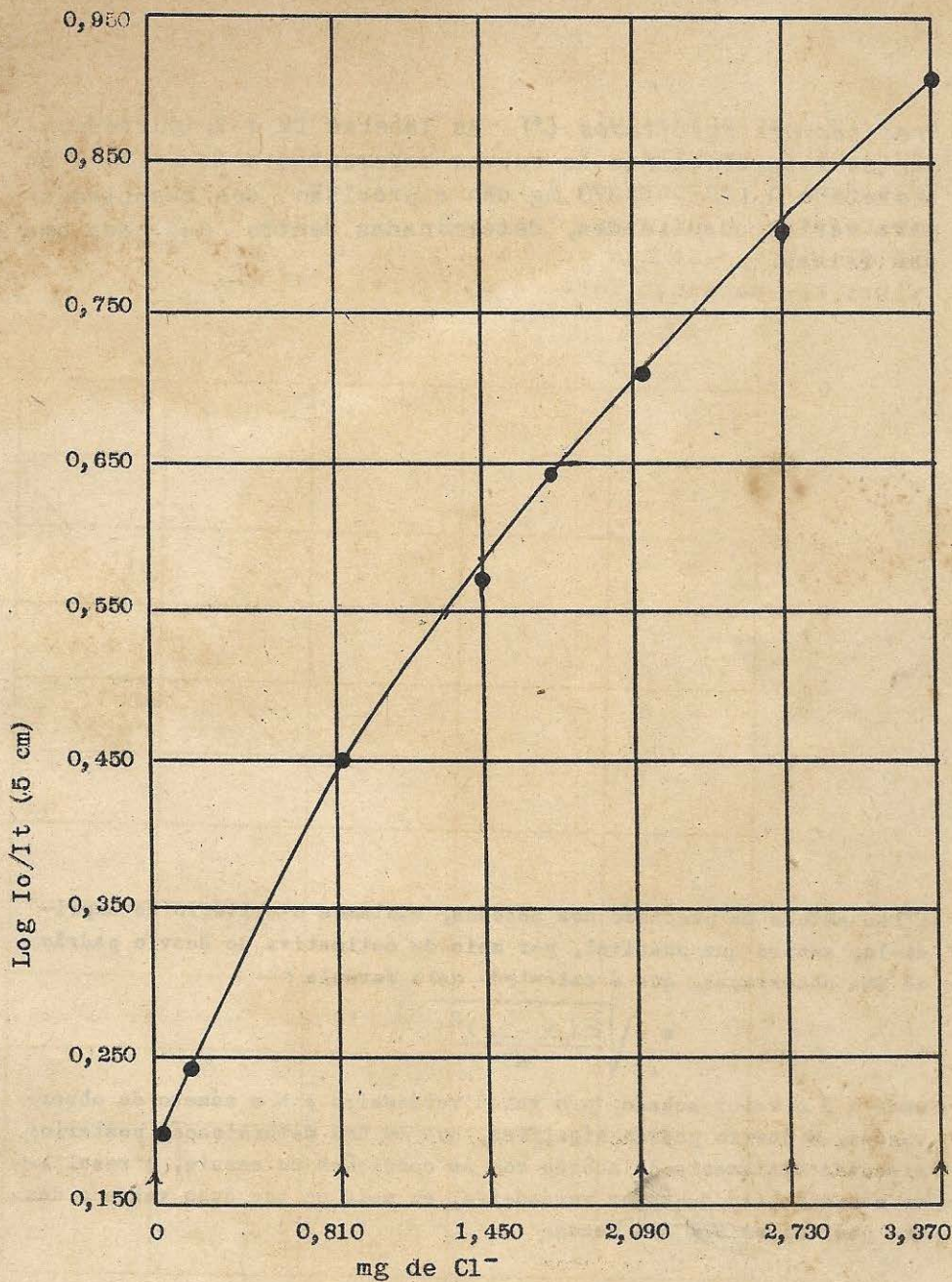


Fig. Nº 2 - Curva da referência para 0,170 a 3,370 mg de cloreto.

Precisão dos resultados ()*. As Tabelas IV e V, correspondentes respectivamente às curvas referentes a 34 - 170 γ de cloreto e 0,170 - 3,370 mg dão a precisão dos resultados para várias quantidades, determinadas dentro de cada uma das faixas.

(*) No estudo da precisão dos métodos, adotamos o critério de exprimi-la, sempre que possível, por meio da estimativa do desvio padrão de uma observação, que é calculada na fórmula :

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x - \mu)^2}{N}}$$

onde x é o valor achado, μ o valor verdadeiro e N o número de observações. O desvio padrão significa, que em uma determinação posterior efetuada exatamente de acordo com as condições do ensaio, o resultado não diferirá do valor verdadeiro, em mais do que duas vezes o desvio padrão, em 95% das vezes.

TABELA IV - Precisão dos resultados

Quantidade de cloreto tomada (γ)	Quantidade de cloreto achada (γ)	Desvio padrão
34	31 27 31 35 31 44 35 44	5,9
102	97 112 101 112 107 97 107 97	7,2
170	164 169 167 184 164 184 184 164	9,4

TABELA V - Precisão dos resultados

Quantidade de cloreto tomada (mg)	Quantidade de cloreto achada (mg)	Desvio padrão
0,170	0,190 0,160 0,170 0,145 0,170 0,180 0,160 0,170	0,0129
1,450	1,450 1,540 1,450 1,360 1,540 1,365 1,540 1,360	0,0704
2,080	2,090 2,145 2,240 2,080 2,060 2,145 2,240 2,060	0,0814
3,370	3,370 3,480 3,320 3,240 3,440 3,340 3,400 3,370	0,0691

Processo original

Reagentes e soluções necessárias :

- a) Carbonato de magnésio. O produto p. a. isento de cloreto.
 b) Cromato de prata. (4) Preparado adicionando vagarosamente 200 ml de uma solução de cromato de potássio a 5,5% a 100 ml de uma solução fervente de nitrato de prata a 10%. O precipitado decanta rapidamente e continua-se a adição da solução de cromato, gota a gota, até que ele esteja em leve excesso, o que é indicado, pela coloração amarela que o líquido assume.
 Filtra-se num funil de Büchner, lava-se com água destilada e seca-se ao ar. Se a solução de nitrato de prata não estiver fervendo, existe a possibilidade da formação de dicromato de prata.
 c) Hidróxido de amônio 1:20. Obtido por diluição do produto p. a.

O processo utilizado por Isaacs (27), foi o seguinte:

Pipetar 10 ml do filtrado de sangue, para um tubo centrífugador. Adicionar cerca de 0,1 g de carbonato de magnésio, para neutralizar um resto possível de excesso de ácidos. Agitar e adicionar cerca de 0,05 g de cromato de prata. Adicionar mais, se todas as partículas vermelhas desaparecerem. Centrifugar por 2 minutos. Decantar cuidadosamente através de um papel de filtro, para um balão volumétrico de 25 ml. Adicionar ao resíduo contido no tubo, 10 ml de água e centrifugar por 5 minutos. Filtrar para o balão volumétrico. Se o filtrado estiver levemente turvo, devido ao cloreto de prata, adicionar 1 ml de hidróxido de amônio 1:20. Diluir a 25 ml.

Processo modificado pelo autor

Reagentes e soluções necessárias : as mesmas do processo anterior.

A 10 ml de solução contidos num tubo centrífugador, adicionar cerca de 0,1 g de carbonato de magnésio e agitar por 5 minutos com um bastão fino de vidro. Adicionar cerca

de 0,05 g de cromato de prata e agitar por 20 minutos com o bastão. Lavar o bastão e centrifugar por 2 minutos a 1800 rpm. Decantar cuidadosamente através de um papel de filtro (SS 589) de 4 cm de diâmetro, para um balão volumétrico de 25 ml. Adicionar 10 ml de água destilada, ao resíduo contido no tubo e centrifugar por 5 minutos a 1800 rpm. Decantar, através do papel de filtro, para o balão. Adicionar ao filtrado 1 ml de hidróxido de amônio 1:20 e levar até a marca. Conforme a quantidade de cloreto (*) prossegue-se da seguinte maneira:

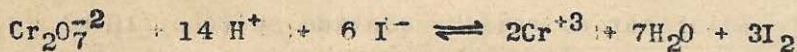
a) No caso da determinação de 0,170 e 3,370 mg de cloreto, levamos a solução para a cuba de fotômetro Leifo, utilizamos uma camada líquida de 5 cm de espessura, e efetuamos a medida, utilizando o filtro 445.

b) No caso da determinação de 34 a 170 γ de cloreto, o volume final deve ser de 50 ml e deve efetuar-se a medida num tubo de 15 cm de espessura de camada líquida.

MÉTODO DE DUPREY

Este método foi proposto por Duprey (4) para a determinação de cloreto em sangue. O método como o de Isaacs, baseia-se na troca iônica entre o cloreto e o cromato de prata. Entretanto, a quantidade de cromato posta em solução, não é determinada diretamente, mas, sim, o iôdo, libertado pela reação com iodeto, em meio ácido.

A reação é representada pela equação :



(*) Todas as soluções de cloreto, aqui utilizadas, bem como nos demais métodos, foram obtidas a partir de cloreto de sódio p.a. pulverizado, secado durante uma hora a 110°C e aquecido entre 500 e 600°C até peso constante.

A determinação foi feita em um filtrado de sangue, livre de proteína, por meio do processo de Folin (6) que usa ácido tungstico como precipitante.

O processo utilizado consistia, em adicionar ao filtrado de sangue contido num tubo centrífugador, carbonato de magnésio, o que tem por finalidade neutralizar a acidez porventura existente e garantir um pH ao redor de 7. Agitar e adicionar cromato de prata. Centrifugar, decantar através de um papel de filtro, para um balão volumétrico. Adicionar ao resíduo, contido no tubo, água e centrifugar novamente, filtrando para o balão volumétrico. Adicionar uma solução de iodeto de potássio e ácido sulfúrico; diluir até a marca. Na comparação colorimétrica, usou-se confrontar a coloração obtida com a devida a uma solução padrão de cloreto, tratada similar e simultaneamente da mesma maneira; ou, comparar a coloração obtida com a devida a uma solução padrão de cromato, submetida ao citado processo.

Por haver divergência entre a afirmação de Duprey (4), de que o máximo de coloração é obtido em alguns segundos e permanece inalterado por muitas horas, e a afirmação de Vogel (33) de que quando dicromato é reduzido por iodeto em meio ácido, a reação não é instantânea e o iodo em meio ácido, é rapidamente oxidado pelo ar, especialmente na presença de íon crômico, tratamos de determinar o efeito do tempo no desenvolvimento da coloração. Os resultados obtidos, para soluções contendo 0,670 mg de cloreto em 10 ml de solução, podem ser vistos na Tabela VI.

TABELA VI - Efeito do tempo no desenvolvimento da coloração

Tempo (minutos)	Log I _o /I _t (1 cm, filtro 445)
2	1,021
5	1,021
10	1,021
20	1,021
30	1,021
40	1,021

Dal conclue-se, que e estavel a coloração obtida, pelo menos dentro dos limites de tempo assinalados.

No nosso estudo, determinamos também, qual o filtro que apresenta o máximo de absorção, para a solução de I₂O₅. Os resultados obtidos usando 10 ml de solução contendo 0,670 mg de cloreto, tratados de acordo com o processo adotado, estão expressos na Tabela VII.

TABELA VII - Escolha do filtro

Designação do filtro	Log I ₀ /I _t (1 cm)
445	1,021
460	0,775
495	0,206
510	0,153
530	0,111
550	0,078
570	0,054
600	0,024
620	0,014

Portanto, o mais adequado é o filtro 445.

Os principais interferentes nesse método, são: brometo, iodeto, cianeto, tiocianato, azida, ferro e ferricianeto, por reagirem com o cromato de prata, originando os respectivos sais de prata e libertando cromato. Interferem também oxidantes, capazes de oxidarem o iodeto a I₂O₅ e redutores que sejam capazes de reduzir o dicromato.

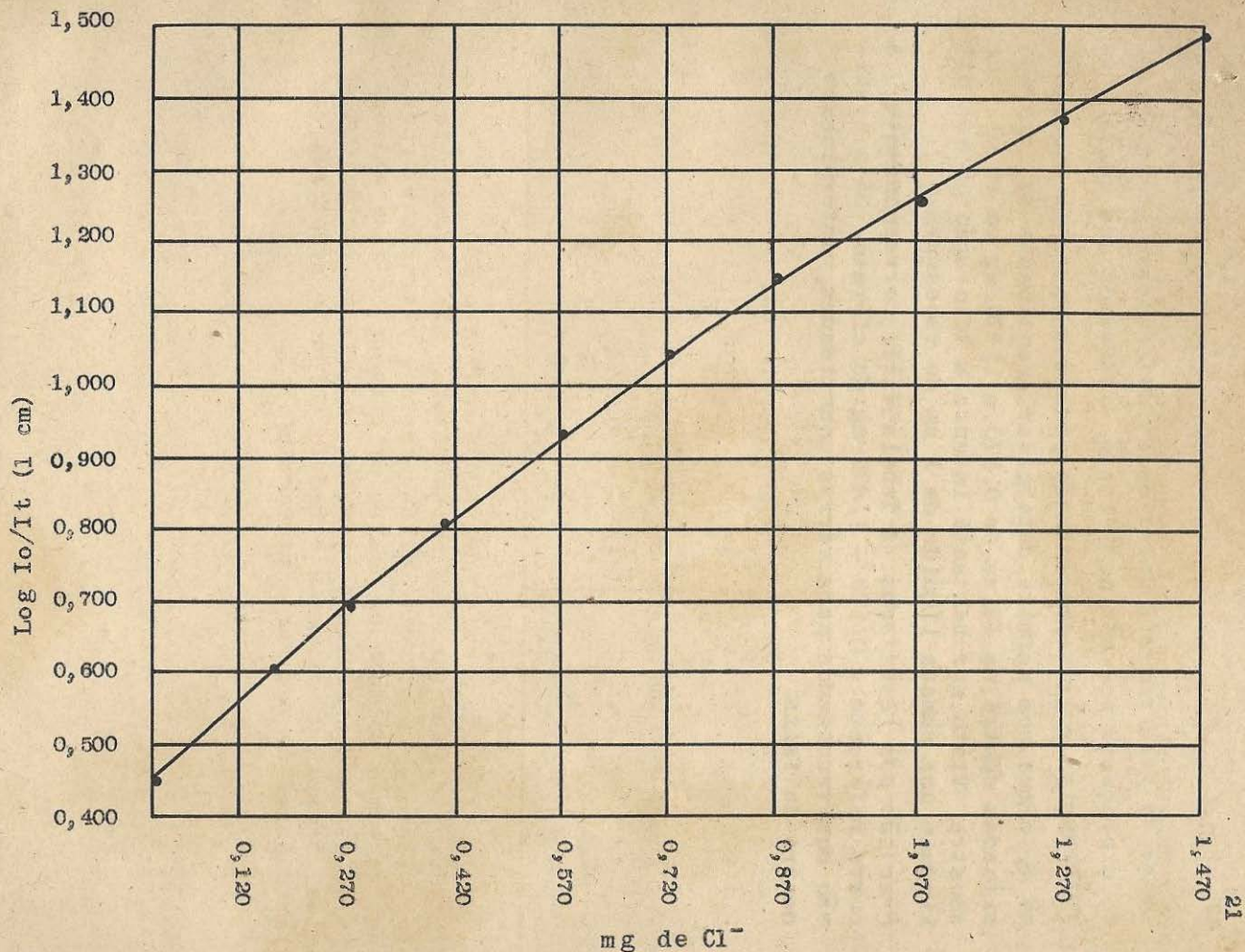


Fig. Nº 3 - Curva de referência para 0,170 a 1,470 mg de cloreto.

Curva de referência e quantidades determináveis. Utilizando o processo por nós modificado, obtivemos uma curva de referência, cuja representação póde ser vista na Figura nº 3, e que nos permite determinar quantidades de cloreto situadas dentro da faixa de 0,170 a 1,470 mg em 10 ml de amostra. Visto ser bastante intensa a coloração obtida utilizamos uma camada líquida de 1 cm de espessura.

Precisão dos resultados. A Tabela VIII, correspondente à curva referente a 0,170 - 1,470 mg de cloreto, dá a precisão dos resultados para várias quantidades, determinadas dentro da faixa.

TABELA VIII - Precisão dos resultados

Quantidade de cloreto tomada (mg)	Quantidade de cloreto achada (mg)	Desvio padrao
0,170	0,170 0,168 0,175 0,170 0,176 0,168 0,169 0,169	0,0030
0,405	0,413 0,406 0,403 0,406 0,413 0,401 0,406 0,406	0,0044
0,720	0,720 0,715 0,726 0,720 0,719 0,723 0,714 0,724	0,0039
1,070	1,070 1,075 1,080 1,061 1,074 1,070 1,077 1,059	0,0070
1,470	1,520 1,470 1,445 1,490 1,455 1,455 1,520 1,480	0,0286

Processo original

Reagentes e soluções necessárias :

- a) Carbonato de magnésio. O produto p. a. isento de cloreto.
- b) Cromato de prata. Obtido pela maneira citada no processo de Isaacs.
- c) Iodeto de potássio a 50%. Solução de preparo recente, obtida a partir do produto p. a.
- d) Ácido sulfúrico 1:10. Obtido por diluição do produto p. a.

Foi o seguinte, o processo utilizado por Duprey (28):

Pipetar 10 ml do filtrado de sangue, para um tubo centrífugo. Adicionar cerca de 0,1 g de carbonato de magnésio, para neutralizar um resto possível de excesso de ácidos. Agitar e adicionar cerca de 0,05 g de cromato de prata. Adicionar mais, se todas as partículas vermelhas desaparecerem. Centrifugar por 2 minutos. Decantar cuidadosamente através de um papel de filtro, para um balão volumétrico de 25 ml. Adicionar ao resíduo contido no tubo, 10 ml de água e centrifugar por 5 minutos. Filtrar para o balão volumétrico, adicionar 1 ml de solução de iodeto de potássio a 50% e 1 ml de ácido sulfúrico 1:10. Diluir até a marca com água destilada e agitar.

Processo modificado pelo autor

Reagentes e soluções necessárias: as mesmas do processo anterior.

A 10 ml de solução contidos num tubo centrífugo, adicionar cerca de 0,1 g de carbonato de magnésio e agitar por 5 minutos com um bastão fino de vidro. Adicionar cerca de 0,05 g de cromato de prata e agitar por 20 minutos com o bastão. Lavar o bastão e centrifugar por 2 minutos a 1800 rpm.

Decantar cuidadosamente através de um papel de filtro (SS 589) de 4 cm de diâmetro, para um balão volumétrico de 25 ml. Adicionar 10 ml de água destilada, ao resíduo contido no tubo e centrifugar por 5 minutos a 1800 rpm. Decantar através do papel de filtro, para o balão. Adicionar ao filtrado, 1 ml

de solução de iodeto de potássio a 50% e 1 ml de ácido sulfúrico 1:10. Levar até a marca com água destilada e agitar. Levar a solução para a cuba do fotômetro e efetuar a leitura usando uma camada líquida de 1 cm de espessura e o filtro 445.

MÉTODO DE LETONOFF

Este método foi proposto por Letonoff (12) para a determinação de cloreto em fluidos biológicos. O método como o de Isaacs, baseia-se na troca iônica entre o cloreto e o cromato de prata. A quantidade de cromato posta em solução, é determinada, pela coloração do composto violeta de composição desconhecida, originado pela reação em meio ácido, do cromato com a difenilcarbazida.

O processo utilizado consistia em transferir para um tubo centrifugador contendo água destilada, o fluido biológico, adicionar borato de zinco, fechar o tubo e agitar. Deixar repousar e filtrar através de um pequeno papel de filtro. Lavar o precipitado e combinar o filtrado e as lavagens. Adicionar um excesso de cromato de prata e misturar. Centrifugar, filtrar, lavar e combinar filtrado e lavagens. Diluir a um volume determinado, pipetar uma parte da solução, adicionar soluções de ácido acético e difenilcarbazida. Misturar, deixar repousar algum tempo e comparar a coloração com a de uma solução padrão similar e simultaneamente assim tratada.

Neste método, a reação corada é a que se processa entre o cromato, em solução ácida, com a difenilcarbazida, justificando-se pois, um estudo das condições ótimas de desenvolvimento da coloração. Welcher (36) afirma que as soluções de cromato em ácidos minerais, reagem com a difenilcarbazida, originando um composto solúvel violeta, de composição desconhecida. Diz ele também, que a acidês da solução, na qual a reação cromato-difenilcarbazida se efetua deve corresponder a 0,2 N, pois, em soluções dessa acidês, o máximo de coloração desenvolve-se em poucos segundos, enquanto que em soluções de acidês mais baixa, a coloração só se desenvolve após algum tempo. Afirma também que em ácido sul

úrico 0,2 N a cor é bastante estável e que sais neutros, se presentes em moderadas quantidades, não têm efeito sobre a cor.

Sandell (22) diz que a estabilidade do composto formado na oxidação da difenilcarbazida é boa sob condições apropriadas, sendo de fundamental importância a acidez da solução. Se a acidez é 0,2 N em ácido sulfúrico, a cor é mais estável e após uma hora diminui em média de 3%.

O excesso de difenilcarbazida, tem pequeno efeito na intensidade e estabilidade de cor; assim, se adicionarmos 2,0 - 1,0 - 0,5 - 0,2 ml de uma solução de difenilcarbazida a 0,5% em acetona 1:1 à 25 ml de uma solução 0,2 N em ácido sulfúrico, contendo 0,010 mg de Cr_2O_3 , todas as soluções apresentarão a mesma intensidade de coloração. A lei de Beer é seguida e a presença de sulfato de sódio não altera a tonalidade ou intensidade da coloração, mesmo quando 5% do sal está presente na solução.

Rowland (16) afirma, que quando são preparadas soluções usando uma solução álcool-ácido acético de difenilcarbazida, como foi sugerido por Cazeneuve, a cor da solução é desenvolvida vagarosamente, sendo atingida somente após 20 minutos, a intensidade máxima de coloração. Também notou ele, uma séria desvantagem, isto é, que a coloração assim desenvolvida, mostrava tendência a enfraquecer. Experiências posteriores indicaram que a acidificação com ácido sulfúrico, aumenta a estabilidade da cor e leva ao desenvolvimento instantâneo do máximo de coloração. Além disso, soluções acidificadas dessa maneira, não desenvolvem coloração com mercúrio, cobre e íon férrico (os metais interferentes citados por Cazeneuve).

Experiências qualitativas levaram Stover (30) a conclusão de que a presença do ácido acético era o fator de perturbação.

Por todas essas razões, fomos levados a estudar o efeito da acidez sobre o desenvolvimento da coloração. A acidez proposta por Letonoff, foi por nós calculada achando-

se aproximadamente 0,4 N em ácido acético, o que é altamente indesejável, de acordo com que o citamos. Por essa razão, julgamos ser mais adequado trabalhar com uma acidez aproximadamente 0,2 N em ácido sulfúrico. A vantagem dessa escolha, pôde ser apreciada, pelos dados apresentados na Tabela IX, determinações feitas usando soluções contendo 36 γ de cloreto em 2 ml.

TABELA IX - Influência da acidez sobre o desenvolvimento da coloração.

Tempo em minutos	Log I_0/I_t (5 cm, filtro 530)	
	ácido acético 0,4 N	ácido sulfúrico 0,2 N
2	0,300	0,300
5	0,295	0,300
10	0,285	0,300
15	0,275	0,300
20	0,265	0,299
25	0,255	0,298
30	0,235	0,297

Relativamente, a escolha do filtro, os dados da Tabela X, obtidos usando 2 ml de solução, contendo 36 γ de cloreto, indicam que o máximo de absorção é obtido, quando se utiliza o filtro 530.

TABELA X - Escolha do filtro

Designação do filtro	Log I_0/I_t (5 cm)
445	0,300
460	0,325
495	0,625
510	0,825
530	1,075
550	1,073
570	0,800
600	0,300
620	0,150

Os principais interferentes nesse método, são: brometo, iodeto, cianeto, tiocianato, azida, ferro e ferricianeto, por reagirem como o cromato de prata originando os respectivos sais de prata e libertando cromat. Interferem também os ions capazes de reagirem com a difenilcarbazida, originando produtos corados, tais como molibdato e vanadato, e redutores capazes de exercerem ação sobre o dicromato. Sais neutros, tais como nitrato e sulfato de potássio, como verificamos experimentalmente, não exercem influência, pelo menos até uma concentração de 5%.

Curvas de referência e quantidades determináveis. Utilizando o processo por nós modificado, obtivemos duas curvas de referência:

Assim fizemos, pois para fracas intensidades de coloração, é necessário utilizar espessuras maiores da camada líquida e para fortes intensidades, a espessura da camada líquida deve ser menor, afim de que se possa fazer facilmente uma leitura. A primeira curva de referência, cuja representação pôde ser vista na Figura nº 4, permite determinar quantidades de cloreto situadas dentro da faixa de 10 a 350 γ de cloreto em 2 ml de amostra; neste caso usou-se uma camada líquida de .5 cm de espessura, visto ser muito fraca a coloração obtida. A segunda, cuja representação pôde ser vista na Figura nº 5, permite determinar quantidades de cloreto situadas dentro da faixa de 0, 350 a 0, 550 mg em 2 ml de amostra; neste caso, utilizou-se uma camada líquida de 2, 5 cm de espessura, visto ser bastante intensa a coloração obtida.

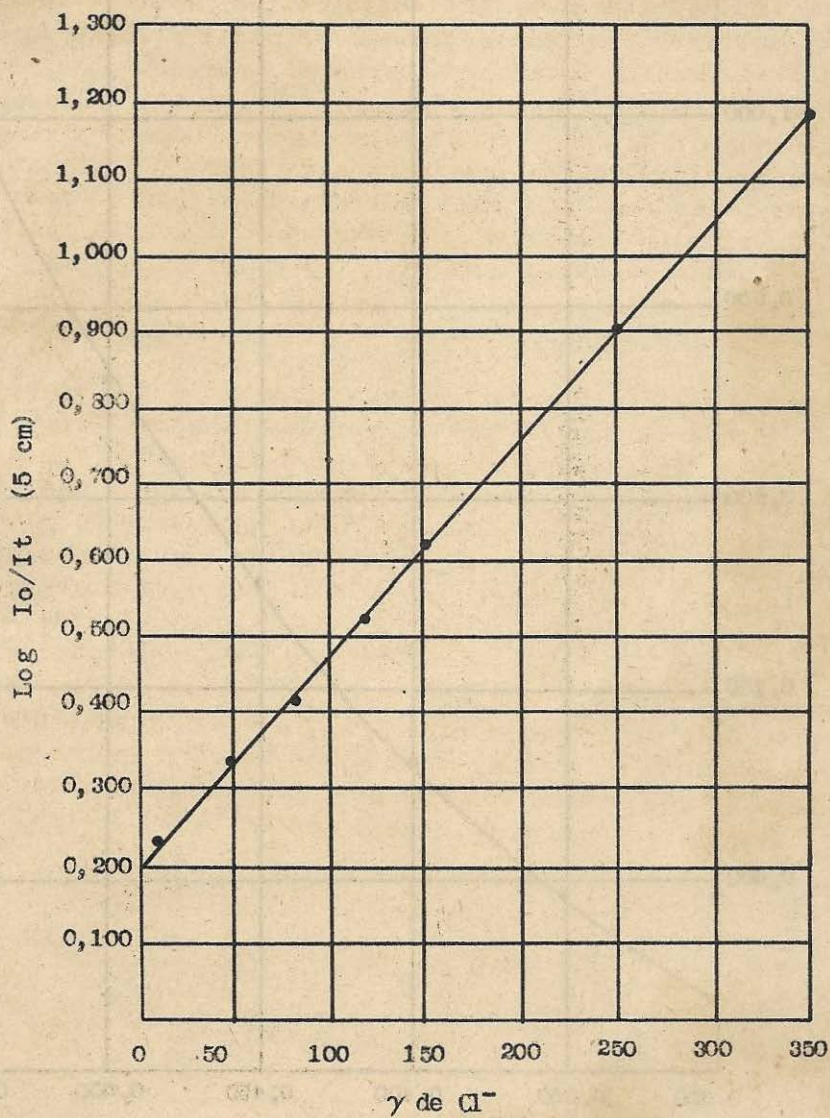


Fig. Nº 4 - Curva de referência para 10 a 350 γ de cloreto

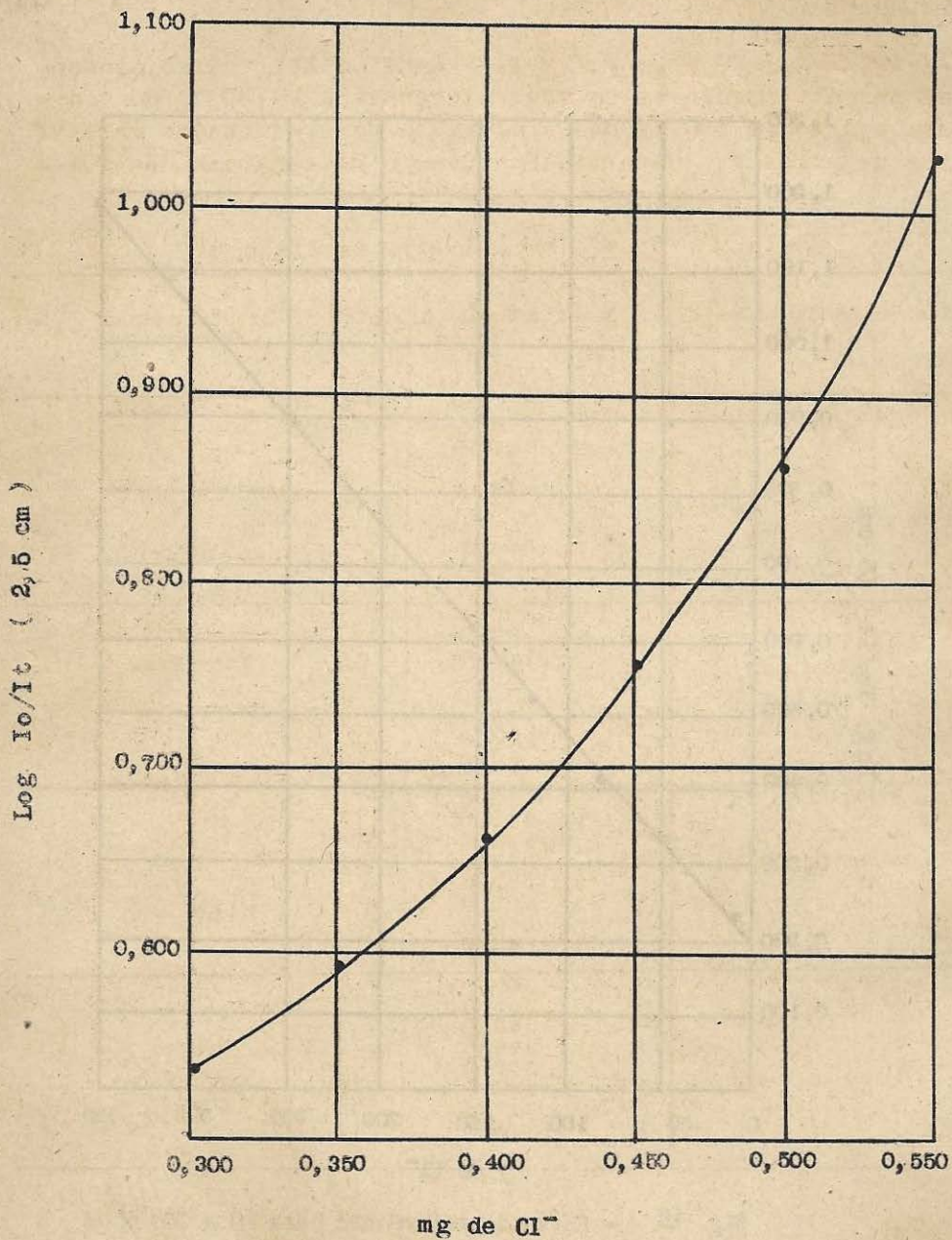


Fig. Nº 5 - Curva de referência para 0,350 - 0,550 mg de cloreto.

Precisão dos resultados das Tabelas XI e XII, correspondentes respectivamente às curvas referentes a 10-350 γ de cloreto e 0,350-0,550 mg dão a precisão dos resultados para várias quantidades, determinadas dentro de cada uma das faixas.:

TABELA XI - Precisão dos resultados

Quantidade de cloreto tomada (γ)	Quantidade de cloreto achada (γ)	Desvio padrão
10,0	9,0 10,5 10,5 10,5 8,5 13,0 10,5 9,0	1,33
80,0	80,0 84,0 74,0 80,0 82,0 78,0 80,0 80,0	2,74
150,0	149,0 151,0 153,0 147,0 151,0 151,0 149,0 149,0	1,73
350,0	350,0 355,0 356,0 346,0 346,0 350,0 347,0 354,0	3,84

TABELA XII - Precisão dos Resultados

Quantidade de cloreto tomada (mg)	Quantidade de cloreto achada (mg)	Desvio padrão
0,350	0,350 0,356 0,360 0,348 0,348 0,350 0,349 0,355	0,0046
0,450	0,450 0,449 0,451 0,449 0,449 0,452 0,451 0,451	0,0011
0,550	0,554 0,550 0,548 0,551 0,549 0,550 0,550 0,551	0,0017

Processo original

Reagentes e soluções necessárias :

- a) Borato de zinco. Preparado (25) pela adição de 443,6 g de tetraborato de sódio e 309 g de uma solução de hidróxido de sódio a 15% à uma solução de 500 g de sulfato de zinco em 5 litros de água. O precipitado é filtrado num funil de Büchner, lavado com água destilada, até que esteja livre de sulfato e secado.
- b) Cromato de prata. Obtido pela maneira citada no processo de Isaacs.
- c) Ácido acético a 10%. Obtido por diluição do ácido acético glacial p. a.
- d) Solução de difenilcarbazida. Adicionar 0,1 g de difenilcarbazida a 500 ml de água destilada livre de amônia e aquecer a fervura. Esfriar, diluir a 500 ml e guardar em frasco pardo. Esta solução é estável por um mês.
- e) Solução padrão de cloreto de sódio. Dissolver 0,5 g de cloreto de sódio p. a. em água e diluir exatamente a 2 litros. 0,1 ml desta solução contém 0,025 mg de cloreto de sódio.

Foi o seguinte, o processo utilizado por Letonoff (37): Transferir exatamente 1,9 ml de água para um tubo centrifugador, adicionar 0,1 ml de sangue, plasma ou serum e lavar a pipeta com água. Adicionar 0,05 g de borato de zinco, fechar o tubo e agitar por 30 segundos. Deixar repousar por 2 minutos e filtrar através de um pequeno papel.

Lavar bem o precipitado e combinar o filtrado e lavagens. Adicionar um excesso de cromato de prata e misturar bem. Centrifugar, filtrar, lavar e combinar o filtrado e lavagens. Diluir a um volume apropriado e a 0,2 ml dessa solução adicionar 3 ml de ácido acético a 10% e 10 ml da solução de difenilcarbazida. Misturar e deixar repousar 10 minutos. Comparar a cor resultante com o padrão similar e simultaneamente preparado. O padrão deve conter 1 ml da solução padrão de cloreto de sódio.

Processo modificado pelo autor

Reagentes e soluções necessárias :

- a) Borato de zinco. O do processo original.

b) Cromato de prata. Obtido pela maneira citada no processo de Isaacs.

c) Ácido sulfúrico 3 N, livre de substâncias redutoras. (18).

Adicionar ao ácido 3 N quente, solução diluída de permanganato, até que apareça uma coloração rosa muito palida.

d) Solução de difenilcarbazida. A do processo original.

A 2 ml de solução contidos num tubo centrifugador, adicionar 0,05 g de borato de zinco, fechar o tubo com uma rolha de borracha e agitar por 30 segundos. Deixar repousar por 2 minutos e filtrar através de um papel de filtro (SS 589) de 4 cm de diâmetro. Lavar com 2 ml de água destilada e combinar o filtrado e lavagem. Adicionar cerca de 0,05 g de cromato de prata e misturar bem, por 20 minutos, com um bastão fino de vidro.

Lavar o bastão. Centrifugar por 2 minutos a 1800 rpm. Filtrar para um balão volumétrico de 10 ml. Agitar o resíduo com 4 ml de água e centrifugar por 5 minutos a 1800 rpm. Combinar o filtrado e lavagens e levar até a marca com água destilada. Pipetar 0,2 ml, da solução, para um Erlenmeyer de 25 ml, adicionar 0,8 ml de ácido sulfúrico 3 N e 10 ml da solução de difenilcarbazida. Levar a solução para a cuba do fotômetro e fazer a leitura num intervalo de tempo compreendido entre 2 e 15 minutos, utilizando o filtro 530.

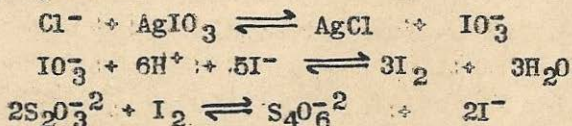
Conforme a quantidade de cloreto presente, deve-se utilizar uma espessura de 5 cm (10 a 350 γ) ou 2,5 cm (0,350 a 0,550 mg).

MÉTODOS BASEADOS NA REAÇÃO COM IODATO DE PRATA

MÉTODO DE STIFF

Este método foi proposto por Stiff (29) para a determinação de cloreto no sangue. O método é baseado na reação de cloreto com iodato de prata. Liberta-se iodato, o qual reagindo com iodeto, em meio ácido, liberta iodo. O iodo libertado é parcialmente removido da solução, por reação com tiosulfato, sendo a quantidade de iodo restante determinada colorimetricamente.

As reações que se processam, são representadas pelas equações :



Este foi um método que não estudamos experimentalmente, pelas razões expostas a seguir.

Em primeiro lugar, a quantidade de cloreto determinável é grande, sendo segundo Stiff da ordem de 80 a 110 mM por litro.

Ora, esta quantidade de cloreto é determinável pelo método volumétrico de Van Slyke e Hiller (32), bastante rápido, simples e exato.

Não se justifica portanto, a substituição de um método volumétrico por um colorimétrico, já que normalmente, os métodos colorimétricos são menos exatos.

Em segundo lugar, ocorre a possibilidade de erro, devido a libertação de iodo, por oxidação pelo ar, já que temos iodeto em meio ácido.

Em terceiro lugar, a preparação da solução padrão de cloreto 100 mM, citada por Stiff, está incorreta.

Diz ele o seguinte: "100 mM chloride standard. Fill a 250 ml volumetric flask to the mark with phosphonic-tungstic acid. To this add 10 ml of, 0,1 M NaCl."^w

Ora, calculando-se a molaridade da solução padrão de cloreto, achou-se que ela é um pouco menor do que 4 mM.

Quantidades determináveis: No presente método, são determináveis quantidades de cloreto da ordem de 80 a 110 mM por litro ou cerca de 0,6 a 0,8 mg de cloreto em 0,2 ml de amostra.

Precisão dos resultados: Calculamos o desvio padrão, utilizando-nos dos dados da Tabela XIII, obtidos por Stiff, comparando seu método com o método volumétrico de Van Slyke e Hiller.

TABELA XIII - Precisão dos resultados

Metodo colorimétrico Cl ⁻ em mM por litro	Metodo volumétrico Cl ⁻ em mM por litro	Desvio padrão
84,9	81	
91,0	94	
91,3	90	
96,0	94	
97,2	94	
99,6	97	
101,0	98	
101,0	101	
101,6	104	
101,8	101	
102,2	101	
102,3	100	
102,4	102	
102,9	104	
102,9	102	
103,9	105	
104,0	102	
104,0	104	
104,0	108	
104,0	106	
104,2	104	
104,6	105	
104,9	107	
105,0	109	
105,2	103	
105,4	108	
105,6	108	
105,6	106	
105,8	107	
105,8	107	
106,2	110	
106,4	106	
106,8	107	
106,8	106	
106,9	107	
107,1	106	
107,1	106	
107,1	104	
107,6	108	
107,8	109	
108,0	108	
108,3	112	
108,3	112	
108,8	109	
108,8	110	
109,1	110	
109,8	110	
110,1	109	
110,8	112	
113,0	114	

Processo

Reagentes e soluções necessárias :

- a) Solução de ácido fosfórico aproximadamente 0,15 M. Diluir 10 ml de ácido fosfórico concentrado ($d=1,72$), isento de cloreto, a um litro.
- b) Ácido fosfotungstico. Dissolver 6 g de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, com tendo menos de 0,01% de cloreto, em um litro de ácido fosfórico 0,15 M.
- c) Solução de cloreto de sódio 0,1 M. Dissolver a quantidade necessária do sal puro, secado entre 150 e 200°C.
- d) Solução padrão de cloreto 100 mM. Levar até a marca, com ácido fosfotungstico, um balão volumétrico de 250 ml. Adicionar 10 ml de solução de cloreto de sódio 0,1 M.
- e) Iodato de prata. Isento de demais iodatos e sais de prata.
- f) Iodeto de sódio. Isento de iodo.
- g) Solução de tiosulfato 0,9212 N. Dissolver 57,17 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em água e diluir a 250 ml. Esta solução conserva-se indefinidamente.
- h) Solução de tiosulfato 0,02303 N. Transferir 25 ml da solução 0,9212 N para um balão volumétrico de um litro, adicionar 1 g de borax e diluir até a marca.
- i) Solução diluída de tiosulfato. Pipetar para um balão volumétrico de 200 ml, 7,5 ml de tiosulfato 0,02303 N e levar até a marca com água destilada. Esta solução deve ser feita diariamente.

O processo utilizado por Stiff, foi o seguinte :

Colocar num tubo centrifugador de 10 ml, 5 ml de ácido fosfotungstico. Adicionar 0,2 ml de serum ou plasma, por meio de uma pipeta.

Num segundo tubo centrifugador, colocar 5 ml da solução padrão de cloreto 100 mM. Adicionar a cada tubo, aproximadamente 60 mg de iodato de prata, por meio de uma pequena concha de vidro. Fechar com uma rolha de borracha e agitar vigorosamente por 40 segundos. Centrifugar por 1 minuto a 2500 rpm. A cada um dos dois tubos colorimétricos (do colorímetro de Evelyn) adicionar aproximadamente 200 mg de iodeto de sódio e 5 ml de água. Transferir 0,5 ml do líquido

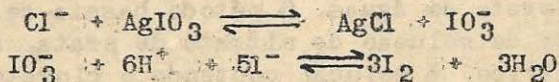
claro de cada tubo centrifugador para o respectivo tubo colorimétrico. Misturar e ler a 420 m μ .

adicionar 10 ml. de sol. de I₂ em ácido.

MÉTODO DE CAMPOS

Este método foi proposto por Campos (3) para a determinação de cloreto em águas minerais. O método é baseado na reação de cloreto com iodato de prata. Liberta-se iodo, o qual reagindo com o iodeto, em meio ácido, liberta iodo. O iodo libertado é determinado colorimetricamente.

As reações que se processam são representadas pelas equações :



Este foi um método que não estudamos experimentalmente, pelas razões a seguir expostas.

Em primeiro lugar, não sabemos qual a quantidade de cloreto determinável.

Em segundo lugar, não parece ser um método muito aconselhável, já que ocorre a possibilidade de erro, devido a libertação de iodo, por oxidação de iodeto em meio ácido.

Em terceiro lugar, não conseguimos obter o artigo original do autor e apenas obtivemos um resumo, distribuído pela Associação Química do Brasil, no 7^o Congresso Brasileiro de Química, realizado em Julho de 1950 em Belo Horizonte, e que diz o seguinte :

" O autor descreve um método colorimétrico em que o cloreto é dosado indiretamente pelo iodo libertado na reação entre iodato de prata, cloreto e iodeto de potássio em meio ligeiramente sulfúrico. O método pôde ser adaptado a dosagem de cloretos em rochas e minerais.

Trata-se de uma divulgação, devendo haver varios pontos que merecem um estudo mais acurado, o que o autor pretende oportunamente fazer."

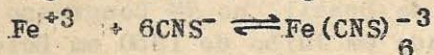
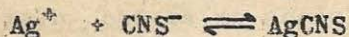
CAPÍTULO III

MÉTODOS BASEADOS NA REAÇÃO COM EXCESSO DE NITRATO DE PRATA

MÉTODO DE HETTICHE

Este método foi proposto por Hettche (7), para a determinação de cloreto em águas. O método baseia-se em adicionar um excesso de solução de nitrato de prata, alúmen férrico e ácido nítrico, à solução contendo o cloreto. Remover por filtração o cloreto de prata formado, precipitar o excesso de prata com excesso de tiocianato de amônio, remover por filtração o tiocianato de prata e determinar colorimetricamente o tiocianato férrico, num colorímetro fotoelétrico.

As reações que se processam são representadas pelas equações :



Este foi um método que não estudamos experimentalmente, por julgarmos estar suficientemente estudado em todos os detalhes importantes.

O ponto crítico deste método é a solução corada de tiocianato férrico, já que a intensidade da coloração depende do excesso de tiocianato, do tempo de repouso, etc.

(19)

Do nosso estudo teórico, deduzimos que devem interferir : brometo, iodeto, cianeto, por reagirem com o nitrato de prata, formando os respectivos sais de prata. Interferem: sulfato, fluoreto, fosfato, oxalato; por formarem complexos bastante estáveis com os ions férrico (20); prata e

ion mercurioso por formarem tiocianatos insolúveis. Também são interferentes: rutênio, ósmio, molibdato, por darem produtos corados com o tiocianato. Cobre em quantidade maior do que 2 mg por litro, interfere por formar coloração verde com o tiocianato (9) e bismuto em quantidade maior do que 100 mg por litro, por formar coloração amarela. Ion mercurico, cádmio, zinco, antimônio, níquel, cobalto e grande quantidade de manganês, interferem, por formarem complexos com o tiocianato.

Além dos inconvenientes, decorrentes do grande número de interferentes possíveis, a coloração devida ao tiocianato férrico é instável, devendo ser medida logo após o seu desenvolvimento, o que não deixa de ser uma desvantagem.

Quantidades determináveis São determináveis quantidades de cloreto da ordem de 2 a 140 mg por litro ou 0,050 a 3,500 mg em 25 ml.

Precisão dos resultados Com os poucos valores dados pelo autor do método, achamos um afastamento médio dos valores teóricos, da ordem de 0,74%. Estes valores estão assinalados na Tabela XIV.

TABELA XIV - Precisão dos resultados

mg de cloreto por litro		afastamento médio %
teórico	achado	
4,00	3,95	0,74
8,00	8,10	
16,00	15,85	
24,00	23,82	
40,00	40,10	
40,00	39,70	
80,00	80,00	
80,00	79,40	

Processo

Soluções necessárias :

a) Mistura alumen férrico - ácido nítrico. Dissolver 20 g de alumen férrico p. a. em 100 ml de água destilada; misturar 100 ml desta solução com 100 ml de ácido nítrico p. a. a 10% .

b) Solução de nitrato de prata 0,01N .

c) Solução de tiocianato de amônio 0,01 N.

As duas preparadas a partir de soluções 0,1 N do produto Merck.

O processo utilizado por Hettche, foi o seguinte : Misturar num balão volumétrico de 50 ml, 25 ml de água com 5 ml da mistura alumen férrico - ácido nítrico e 10 ml da solução de nitrato de prata 0,01 N. Levar até a marca com água destilada. Agitar rapidamente e filtrar por um papel de filtro de 9 cm de diâmetro (SS 575).

Desprezar os primeiros 10 ml do filtrado. Transferir 25 ml do filtrado, completamente claro, a um segundo balão volumétrico de 50 ml, misturar com 5 ml da solução 0,01 N de tiocianato e levar até a marca com água destilada. Filtrar novamente por um filtro duro (para concentrações pequenas, serve também filtro comum). O filtrado é colocado numa cuba e determinado por observação no colorímetro fotoelétrico (de Bruno Lange) usando-se o filtro azul claro (BG7). Do valor obtido, deduz-se a quantidade de cloreto por meio de uma curva de referência, construída segundo o mesmo processo.

MÉTODO DA p-DIMETILAMINOBENZALRODANINA

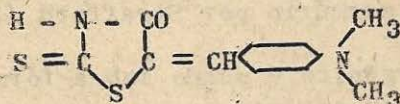
Princípio

O método da p-dimetilaminobenzalrodanina, por nós estudado, para a determinação colorimétrica de cloreto, consiste essencialmente em tratar a solução contendo o cloreto, com uma quantidade bem determinada e em leve excesso de nitrato de prata, separar por filtração o cloreto de prata formado e determinar numa porção alíquota do filtrado, conve -

nientemente acidificado, a prata não combinada, por intermédio do reativo, o qual produzirá uma coloração vermelha, cuja intensidade depende da quantidade de prata não combinada com o cloreto.

Propriedades e usos da p-dimetilaminobenzalrodanina

A p-dimetilaminobenzalrodanina,

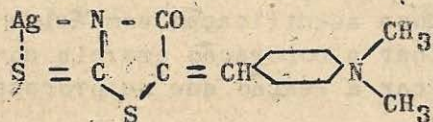


é uma substância vermelha e cristalina, que se decompõe gradualmente quando aquecida acima de 200°C.

Seu peso molecular é igual a 264,35. É insolúvel na água, fracamente solúvel no álcool etílico e um pouco mais na acetona.

Em solução ácida, o reagente orgânico dá produtos fortemente corados de vermelho ou violeta, com os ions prata, mercúrico e mercúrico, cuproso, ouro e paládio. A platina também reage, mas não de forma tão sensível como os cations citados. Os produtos resultantes são do tipo dos complexos internos, em que o metal substitue o hidrogenio do grupo iminico, -NH-, da molécula da rodanina, ligando-se assim coordenativamente ao enxofre contiguo.

No caso da prata, o composto tem a seguinte fórmula :



Os produtos corados que a p-dimetilaminobenzalrodanina forma com os elementos citados, são muito pouco solúveis, e quando a quantidade do elemento é muito pequena (por exemplo 0,1 a 2,0 p.p.m. de Ag), tendem a formar dispersões co-

loidais relativamente estaveis.

A estabilidade do colóide pôde ser aumentada por meio da adição de gelatina ou goma arabica, que atuam como colóides protetores.

A p-dimetilaminobenzalrodanina foi usada para a determinação colorimétrica de microquantidades de prata por Schoonover (24), mercúrio por Strafford (31) e ouro por Merejkovsky (15).

O reagente orgânico é usado sob a forma de soluções em álcool etílico ou acetona.

A p-dimetilaminobenzalrodanina deve ser sempre usada em meio ácido, pois, em solução alcalina (1), formam-se derivados tautomeros na porção rodaninica da molécula e o produto resultante reage com a maior parte dos metais pesados.

Estudo da reação prata-p-dimetilaminobenzalrodanina

No método da p-dimetilaminobenzalrodanina de determinação de cloreto, a reação corada é a que se processa entre o ion prata e o reagente orgânico justificando-se pois, um estudo das melhores condições de desenvolvimento desta reação.

A intensidade da coloração depende de diversos fatores, tais como, a acidês, o excêsso de reativo, o tempo decorrido após a adição do reativo, a presença de sais extranhos, etc.

a) Efeito da acidês. A coloração pôde desenvolver-se em solução neutra ou acética, mas seria então largamente encoberta pela coloração amarela devido ao excêsso de reativo. A cuidadosa acidificação com ácido nítrico pôde servir para eliminar a coloração amarela do excêsso de reativo, sem prejudicar a reação que se processa entre o ion prata e o reativo.

O complexo corado é formado pela adição do reativo à solução contendo a prata e uma acidês adequadamente ajustada. Se a acidês é muito elevada, então a formação do complexo é total ou parcialmente impedida. O estudo do efeito da acidês, justifica-se ainda mais, por haver divergência na acidês proposta pelos diversos autores. Assim, é de 0,13 N no processo transcrito por Vogel (34) e por Welcher (35), 0,10N

no transcrito por Bernot (1), e 0,04 N segundo Sandell (22). Neste estudo, utilizamos 10 ml de uma solução contendo 2 p.p.m. de prata de acidês variavel em ácido nítrico, conforme pode-se ver na Tabela XV, a qual se adicionou 1 ml da solução do reativo a 0,05% em álcool etílico. Os valores assim obtidos, foram representados graficamente na Figura nº 6.

Observando os valores obtidos, chegamos a conclusão de que a acidês mais adequada em relação ao ácido nítrico é a de 0,07 N, por estar situada justamente no meio da faixa de máxima extinção, possibilitando assim uma variação da acidês, sem variação da extinção.

TABELA XV - Efeito da acidês (1,0 ml de reativo)

Acidês em ácido nítrico	Log I _o /I _t (1 cm, filtro 495)
0,01 N	0,419
0,04 N	0,441
0,07 N	0,441
0,10 N	0,441
0,13 N	0,417
0,16 N	0,384
0,19 N	0,358
0,22 N	0,334
0,25 N	0,311

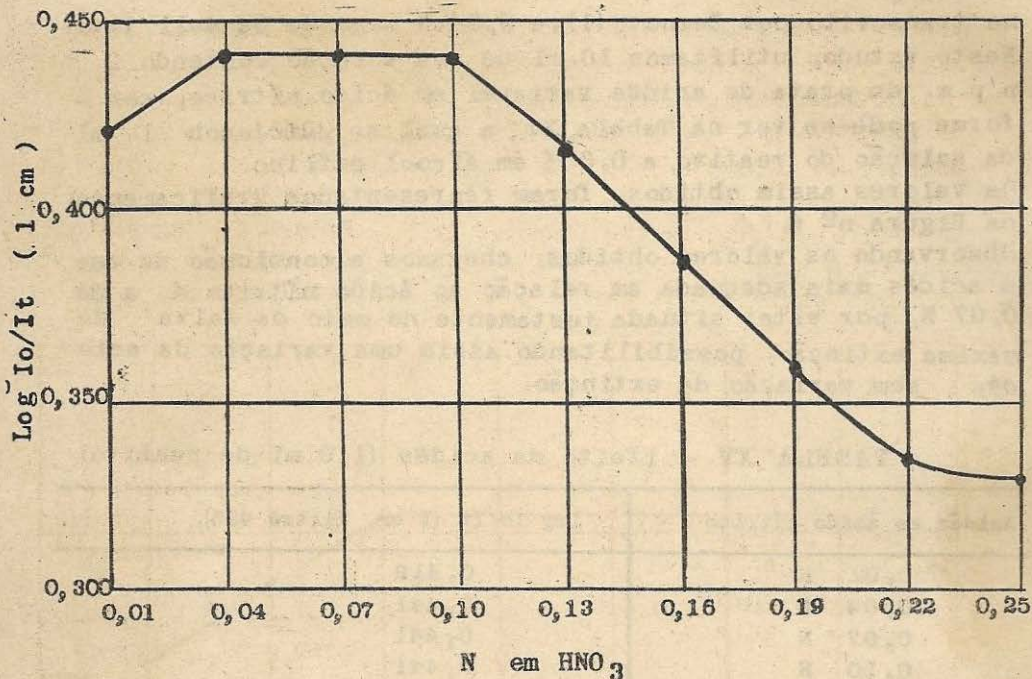


Fig. Nº 6 - Efeito da acidez (1 ml de reativo)

b) Efeito do excesso de reativo. Este estudo se justifica, pois sabemos que a intensidade da coloração desenvolvida na reação da p-dimetilaminobenzalrodanina com o ion prata, depende do excesso de reativo.

Além disto, também aqui existe divergência na quantidade e concentração do reativo a ser usada, de acordo com as indicações de diversos autores.

Assim, no processo transcrito por Vogel (34) é 0,5 ml de uma solução alcoólica a 0,02% para 15 ml de solução, idem para Welcher (35); 0,5 ml de uma solução alcoólica a 0,05% para 20 ml de solução conforme Sandell (22) e 0,5 ml de uma solução acetonica a 0,03% para 20 ml de solução, de acordo com Bernot (1).

Comprova-se que a intensidade da coloração aumenta com o excesso de reativo, comparando os dados da Tabela XV, com os da Tabela XVI, obtidos de uma maneira análoga, diferen-

do apenas na adição de 0,5 ml da solução do reagente a 0,05% em álcool etílico. Os valores assim obtidos estão representados graficamente na Figura nº 7.

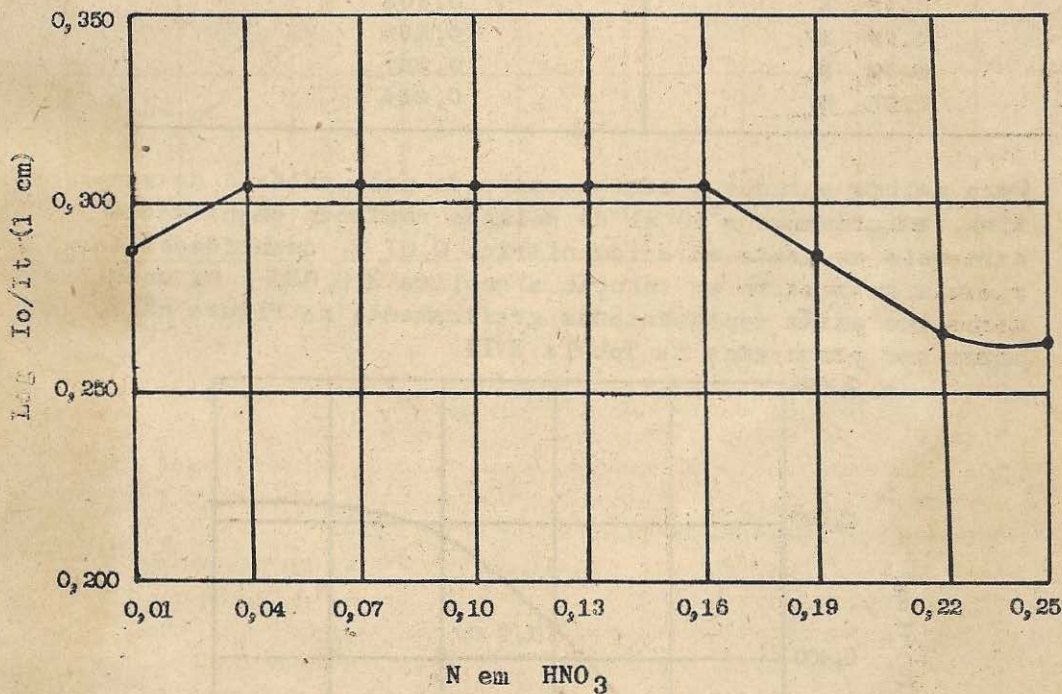


Fig. Nº 7 - Efeito da acidez (0,5 ml de reagente)

TABELA XVI - Efeito da acidês (0,5 ml reativo)

Acidês em ácido nítrico	Log I _o /I _t (1 cm, filtro 495)
0,01 N	0,289
0,04 N	0,305
0,07 N	0,305
0,10 N	0,305
0,13 N	0,305
0,16 N	0,305
0,19 N	0,283
0,22 N	0,267
0,25 N	0,264

Para melhor estudar o efeito exercido pelo excêsso de reativo, adicionamos a 10 ml de solução contendo quantidades variáveis de prata em ácido nítrico 0,07 N, quantidades variáveis de reativo em solução alcoólica a 0,05%. Os resultados que estão representados graficamente na Figura nº 8, pôdem ser procurados na Tabela XVII.

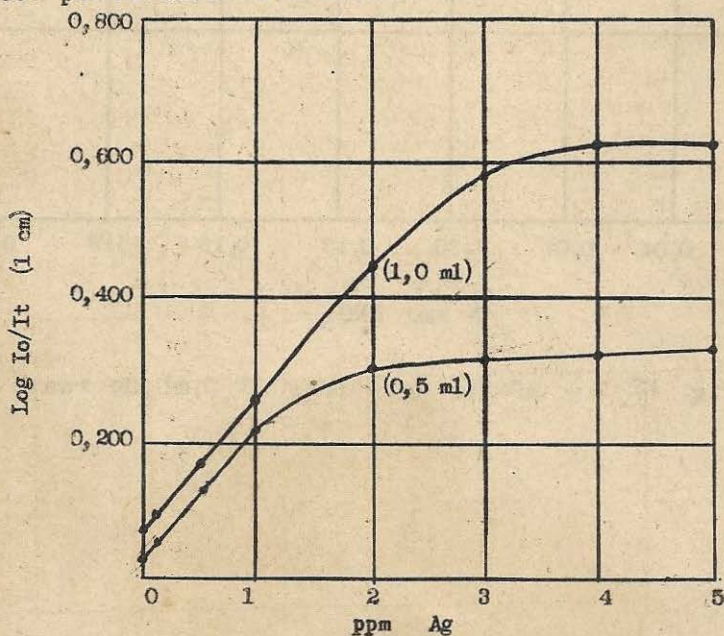


Fig. Nº 8 - Efeito do excêsso de reativo.

d) Efeito de outros fatores. A luz solar direta afeta seriamente a intensidade da coloração obtida, diminuindo-a, chegando a haver para exposições de cerca de uma hora, um descoramento completo; por esta razão é recomendável trabalhar ao abrigo da luz solar direta.

A presença de sais estranhos, tende a aumentar a extinção (24), sendo a tendência geral dos sais dissolvidos a de aumentar a intensidade da coloração. No nosso estudo, utilizamos 10 ml de uma solução contendo 2 p.p.m. de prata, 0,07 N em ácido nítrico, contendo quantidades variáveis de nitrato e sulfato de sódio, a qual adicionamos 1,0 ml do reativo orgânico. Os resultados obtidos, sumarizados na Tabela XIX, confirmam que existe aumento da intensidade da coloração, devido a presença de sais dissolvidos. Por esta razão, as curvas de referência, devem ser construídas, com soluções contendo a mesma quantidade e qualidade de sais, que existirem nas soluções em que o cloreto vier a ser determinado.

TABELA XIX - Efeito da presença de sais estranhos

Sai adicionado %	Log I_0/I_t (1 cm, filtro 495)
-	0,441
KNO ₃ 0,25	0,449
" 1,00	0,451
" 2,00	0,458
K ₂ SO ₄ 0,25	0,490
" 1,00	0,497
" 2,00	0,504

Determinação de cloreto

Na determinação de cloreto pelo método por nós estudado, a solução contendo o cloreto, é inicialmente tratada com uma quantidade bem determinada e em leve excesso, em relação ao cloreto presente, de nitrato de prata.

Em seguida, após a remoção do cloreto de prata formado, em que para facilitar a filtração se adiciona sulfato de bário

como coletor, toma-se uma parte alíquota do filtrado e ajusta-se a sua concentração de modo a torná-lo 0,07 N em relação ao ácido nítrico. O reativo deve ser adicionado após a agitação da solução, a fim de evitar um excesso local de ácido nítrico, capaz de reagir com a p-dimetilaminobenzalrodanina, destruindo-a em parte.

A solução não deve conter os elementos que reagem com a p-dimetilaminobenzalrodanina em meio ácido, tais como cobre, mercúrio, ouro, prata, paládio e platina, bem como ions capazes de reagirem com a prata, tais como brometo, iodeto, cianeto, tiocianato, etc. formando sais insolúveis.

Os resultados mais exatos obtêm-se pela medida da densidade ótica das soluções coradas obtidas, utilizando-se curvas de referência.

A quantidade de prata a empregar é condicionada pela quantidade de cloreto a determinar, pois uma determinada quantidade de prata só serve para a determinação de quantidades de cloreto situadas dentro de limites bem definidos.

A quantidade mínima de cloreto determinável é aquela capaz de combinar-se com uma determinada quantidade de prata, capaz de mostrar diferença de intensidade de coloração de uma solução isenta de cloreto, contendo a mesma quantidade de prata. O máximo determinável é dado pela quantidade de cloreto, aproximadamente equivalente a prata presente, não permitindo mais, por esta razão, a formação do composto corado.

Curvas de referência e quantidades determináveis.

O nosso estudo experimental, foi realizado utilizando-nos do fotômetro Leifo. Tendo em conta, que as soluções por nós obtidas apresentavam forte densidade ótica, efetuamos todas as medidas utilizando 1 cm de espessura de camada líquida. Em relação ao filtro, os dados da Tabela XX, obtidos usando 10 ml de solução contendo 2 p. p. m. de prata em ácido nítrico 0,07 N, a qual adicionamos 1 ml de reativo, indicam que o máximo de absorção é obtido quando se utiliza o filtro 495.

TABELA XX - Escolha do filtro

Designação do filtro	Log I_0/I_t (1 cm)
445	0,411
460	0,429
495	0,441
510	0,415
530	0,337
550	0,269
570	0,179
600	0,108
620	0,083

Utilizando o processo por nós adotado, descrito mais adiante, construímos duas curvas de referência. Na construção da primeira curva de referência, Figura nº 9, utilizamos soluções contendo 10 a 50 % de cloreto por 10 ml e uma solução de nitrato de prata contendo 155 % de prata por 5 ml. Na construção da segunda curva de referência, Figura nº 10, utilizamos soluções contendo 5 a 20 % de cloreto por 10 ml e uma solução de nitrato de prata contendo 75 % de prata por 5 ml.

Experiências feitas, para determinar 1 a 5 % de cloreto em 10 ml, usando uma solução contendo 20 % de prata por 5 ml, fracassaram, por serem extraordinariamente divergentes os resultados obtidos.

Em virtude da influência devido a presença de sais estranhos sobre a intensidade da coloração, as soluções padrões usadas na construção das curvas de referência, devem possuir a mesma concentração de sais estranhos que a solução problema.

Utilizando a primeira curva de referência, pôde-se determinar de 20 a 50 % de cloreto em 10 ml de amostra e utilizando a segunda, 5 a 20 % no mesmo volume.

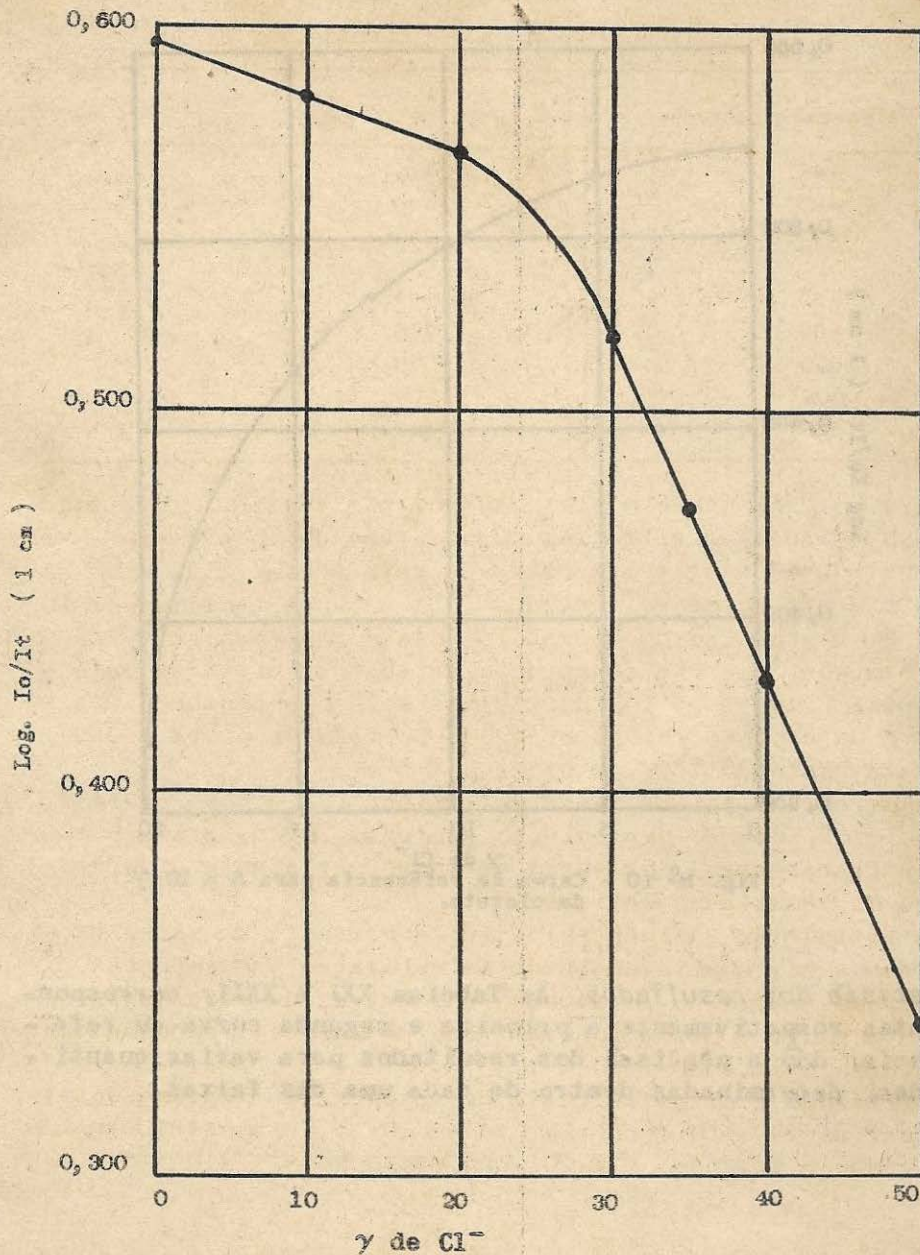


Fig. N^o 9 - Curva de referênciã para 20 a 50 γ de cloreto

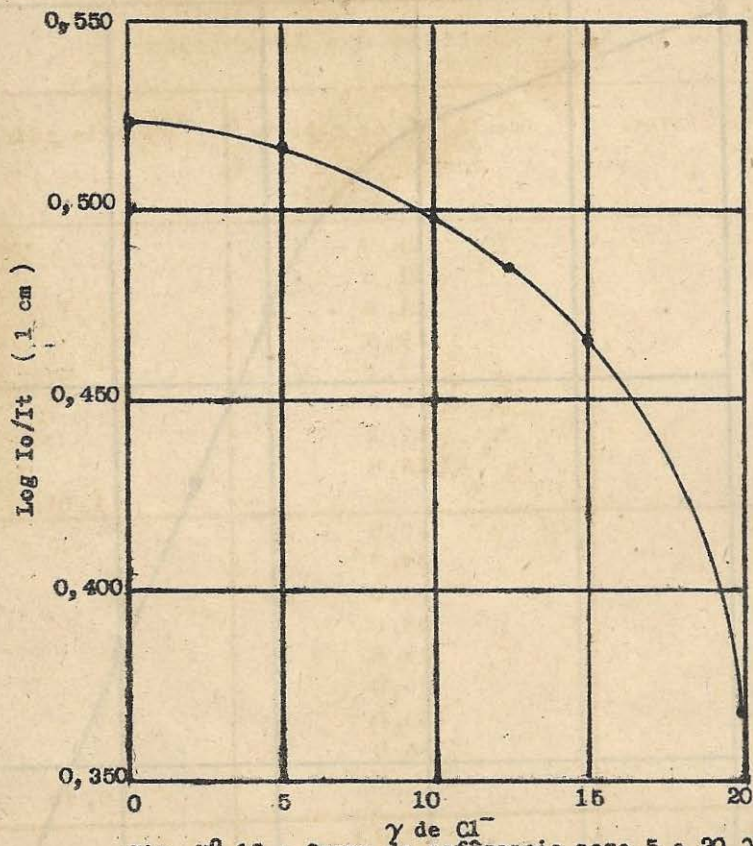


Fig. Nº 10 - Curva de referência para 5 a 20 γ de cloreto.

Precisão dos resultados. As Tabelas XXI e XXII, correspondentes respectivamente a primeira e segunda curva de referência, dão a precisão dos resultados para varias quantidades, determinadas dentro de cada uma das faixas.

TABELA XXI - Precisão dos resultados

Quantidade de cloreto tomada (γ)	Quantidade de cloreto achada (γ)	Desvio padrão.
20,0	21,3 21,3 21,3 19,8 17,2 19,8 17,2 19,8	1,61
35,0	35,0 34,8 35,3 35,0 34,8 35,0 35,0 35,0	0,46
50,0	50,0 49,5 50,8 49,8 50,5 50,0 49,9 50,3	0,40

TABELA XXII - Precisão dos resultados

Quantidade de cloreto tomada (γ)	Quantidade de cloreto achada (γ)	Desvio padrão
5,00	5,00 4,38 5,75 5,00 5,00 3,25 5,00 6,63	0,91
12,5	13,1 13,0 13,0 12,4 13,0 11,9 12,4 11,9	0,05
20,0	20,1 20,1 20,2 19,1 20,2 19,1 19,1 19,1	0,66

Processo

Reagentes e soluções necessárias :

a) Solução padrão de nitrato de prata. Dissolver 0,7086 g de nitrato de prata p. a. secado a 110°C , em um litro de ácido nítrico 0,01 N.

As soluções mais diluídas, contendo respectivamente 155 e 75 γ de prata em 5 ml, obtêm-se por diluição de volumes adequados da solução padrão, com ácido nítrico 0,01 N. As soluções mais diluídas, devem ser obtidas por diluição recente, justificando-se a sua acidificação, pois, segundo Welcher (25) e Sandell (21), a prata é apreciavelmente adsorvida por vidro comum, sendo esta adsorção muito diminuída e mesmo impedida se a solução é levemente acidificada.

b) Sulfato de bário anidro p. a. Isento de cloreto.

c) Ácido nítrico 1 N. Preparado por diluição do ácido isento de ácido nitroso, o qual é obtido adicionando ao ácido concentrado, $1/4$ de seu volume de água destilada e fervendo até que o líquido fique incolor.

d) p-Dimetilaminobenzalrodanina. Dissolver 0,05 g em 100 ml de álcool etílico, deixar repousar uma noite e filtrar.

e) Soluções padrões de cloreto. Preparar uma solução de cloreto de sódio, 0,01 M por exemplo, obtida por dissolução de cloreto de sódio p. a. pulverizado, secado durante uma hora a 100°C e aquecido até peso constante entre 500 e 600°C , e por diluições adequadas obter soluções contendo 5 a 50 γ de cloreto em 10 ml.

Transferir 10 ml da solução contendo o cloreto a determinar, para um balão volumétrico de 25 ml, adicionar 5 ml da solução contendo 155 γ de prata (para quantidades de cloreto situadas dentro da faixa 20 a 50 γ) ou 75 γ de prata (para quantidades de cloreto situadas dentro da faixa 5 a 20 γ) e levar até a marca com água destilada. Se a solução de cloreto não for neutra, deve-se neutralizar com ácido nítrico, antes de iniciar o processo. Adicionar a seguir cerca de 200 mg de sulfato de bário, agitar e filtrar através de um papel de filtro de 7 cm de diâmetro (SS 589).

Regeitar os primeiros 10 ml do filtrado e após, pipetar 10 ml

para um Erlenmeyer de 25 ml. Adicionar 0,7 ml de ácido nítrico 1 N, agitar para homogeneizar e adicionar sob agitação 1 ml do reativo orgânico. Deixar a solução em repouso durante 20 minutos, sob proteção contra luz solar direta e medir a extinção com o auxílio de um filtro verde (495) utilizando uma camada líquida de 1 cm de espessura.

As soluções padrões de cloreto usadas na construção das curvas de referência, devem ter exatamente a mesma acidez e a mesma concentração de sais estranhos que a solução problema.

OUTROS MÉTODOS

MÉTODO DE NIKOLAEVA

Este método foi proposto por Lur^o e Nikolaeva (13) para a determinação de cloreto em água. O método é baseado na supressão exercida pelo cloreto, na reação que se processa entre o ion mercúrico e a difenilcarbazida, reduzindo desta maneira a intensidade da coloração violeta obtida. A determinação colorimétrica era efetuada pelo método da escala de padrões ou pelo método da variação de espessura.

Este foi um método que não estudamos experimentalmente, pois não conseguimos obter o artigo original; apenas conseguimos um resumo do método, publicado pelo Chemical Abstracts (14):

Um método colorimétrico para a determinação de concentrações muito pequenas de cloreto, é baseado na supressão exercida pelo cloreto nas reações entre o ion mercúrico e a difenilcarbazida. A coloração obtida, obedece a lei de Lambert-Beer, nos limites de concentração estudados.

A determinação pode ser levada a efeito, seja pelo método da escala de padrões, seja pelo método da variação de espessura. A coloração é estável por 5 a 30 minutos e não é afetada por pequenas concentrações de amônia, que pôde estar presente na água. A solução deve ser preliminarmente neutralizada, se o conteúdo de amônia excede 12 mg por litro. O método é exato e sensível. A concentração mínima de cloreto identificável é de 0,025 mg por litro. Não se obtém cores em soluções fortemente ácidas. Melhores resultados são obtidos no pH 4. O conteúdo de 0,5 mg de ferro por litro não interfere com a determinação. Este método é tão exato co-

mo o método cromato-difenilcarbazida e é menos trabalhoso."

Os autores, para a execução de seu método, basearam-se provavelmente nas pesquisas de Laird e Smith (11), sobre o uso da difenilcarbazida como reagente para o mercúrio, os quais afirmam que :

Cloreto reduz a intensidade da coloração seriamente ; uma concentração de cloreto tão baixa como 0,0001 N causa destruição da cor.

O pH deve ser ajustado a $4 \pm 0,3$ (um tampão ácido acético-acetato de sódio é adequado). A intensidade da coloração é independente da quantidade de reagente adicionada, desde que a relação do reagente para o mercúrio seja de 2 para 1 ou maior. A lei de Beer não é rigorosamente observada, sendo o máximo de coloração obtido em 15 minutos e não havendo descoloramento apreciável num período de várias horas.

Os eletrólitos tendem a flocular o produto corado: nitratos e sulfatos de metais alcalinos e de amônio, causam precipitação em menos do que uma hora, se a concentração do sal é maior do que 0,003 a 0,004 N.

A floculação é mais rápida, quanto mais alto seja o pH ; assim, a um pH maior do que 6, a floculação ocorre num tempo reduzido, mesmo na ausência de um eletrólito. O ion amônio mostra uma leve tendência a reduzir a intensidade da coloração. Muitos metais pesados, incluindo o ferro e o cobre, interferem por darem produtos corados. O zinco interfere se está presente em quantidade 5 vezes tão grande quanto a do mercúrio.

A partir dos dados por nós obtidos, nada podemos deduzir de concreto, sobre as quantidades determináveis, precisão dos resultados, interferências, etc. Limitamo-nos a referir as afirmações dos autores, de que a quantidade mínima de cloreto determinável é de 0,025 mg por litro e que este método é tão exato quanto o método cromato-difenilcarbazida (método de Letonoff). Relativamente às interferências e limitações, são provavelmente as mesmas que as citadas por Laird e Smith, para a reação entre mercúrio e difenilcarbazida.

MÉTODO DE BINKLEY

Este método foi proposto por Binkley (22) para a determinação de cloreto em plasma e serum. O método é baseado na formação de um composto corado, pela reação de cloreto com brucina em presença de persulfato.

O composto corado foi determinado utilizando um espectrofotômetro.

Este foi um método que na reprodução experimental por nós executada, embora seguindo rigorosamente as indicações contidas no processo preconizado pelo autor e trabalhando com quantidades de cloreto, situadas dentro da faixa por ele determinada, nos forneceu sempre resultados não reprodutíveis. Julgando que a causa disso, estivesse contida em alguma variação de temperatura durante a fase de aquecimento, experimentamos fazer o mesmo em banho-maria e mesmo em estufa a 100°C , mas, mesmo assim não conseguimos resultados reprodutíveis. Além disto, o uso de soluções recentemente preparadas de brucina e de persulfato (pois soluções mais antigas, poderiam ter se alterado) em nada mudou a irreprodutibilidade.

Em face do exposto, limitamo-nos aqui a reproduzir o processo do método de Binkley :

Colocar em cubas colorimétricas de 0,01 a 0,05 miliequivalentes de cloreto de sódio. Adicionar água para fazer um volume de 5 ml e então adicionar 2 ml de ácido fosfórico a 50%. Adicionar a seguir 1 ml de uma solução de brucina a 1% (em ácido fosfórico a 5%), misturar a solução e adicionar 0,5 ml de uma solução de persulfato de potássio a 1%. Colocar as cubas por uma hora, num banho de água fervendo, deixar esfriar por 30 minutos a temperatura ambiente e diluir ao volume primitivo. Medir a intensidade da coloração desenvolvida no espectrofotômetro Coleman, modelo 6 A, a $540\text{ m}\mu$.

A faixa usavel é de cêrca de 0,005 a 0,05 miliequivalentes (ou de 0,1 a 2,0 mg) de ion cloreto em 5 ml de amostra. Com modificação apropriada e cubas colorimétricas menores, a sensibilidade pôde ser aumentada para 0,01 a 0,1 mg em 1 ml de amostra. A lei de Beer é obedecida. Os outros halogênios são as unicas causas importantes de interferências.

CONCLUSÕES

Resumimos na Tabela XXIII os dados e características mais importantes, dos principais métodos por nós estudados.

TABELA XXIII - Resumo dos principais métodos

Método	Quantidades determináveis	Desvio padrão	Interferentes	Tempo de execução.
Isaacs	34-170 γ em 10 ml 0,170-3,370 mg em 10 ml	5,9-9,4 0,0129-0,0814	brometo, iodeto, cianeto, tio - cianato, azida, ferro e ferric- cianeto	60 minutos
Duprey	0,170-1,470 mg em 10 ml	0,0030-0,0286	brometo, iodeto cianeto, tiocia- nato, azida, ferro e ferricia- nato, oxidantes, redutores	60 minutos
Letonoi	10-350 γ em 2 ml 0,350-0,550 mg em 2 ml	1,33-3,84 0,0011-0,0046	brometo, iodeto, cianeto, tiocia- nato, azida, ferro e ferricia- nato, molibdato, vanadato, red- tores	60 minutos
Stiff	0,600-0,800 mg em 0,2 ml	-		10 minutos
Hettche	0,050-3,500 mg em 25 ml	-	brometo, iodeto, cianeto, fluo - reto, sulfato, fosfato, oxala- to, molibdato Ag, Hg, Ru, Os, Cu, Bi, Cd, Zn, Sb, Ni, Co, Mn	60 minutos
p-Dimetil- amino - benzal - rodanina	5,0-20,0 γ em 10 ml 20,0-50,0 γ em 10 ml	0,05-0,91 0,40-1,61	brometo, iodeto, cianeto, tiocia- nato, Cu, Hg, Au, Ag, Pd, Pt	40 minutos

O estudo dos métodos colorimétricos de determinação de cloreto, leva-nos a uma série de conclusões, que aqui procuraremos resumir :

- 1) O método de Isaacs, é um método cujo processo de execução é trabalhoso, por existir duas filtrações, e demorado por ser necessário cerca de 60 minutos para a sua execução. Apresenta a vantagem de ter um reduzido número de interferentes e possuir uma grande faixa de quantidades determináveis.
- 2) O método de Duprey, é um método, cujo processo de execução, em relação ao trabalho e ao tempo, é comparavel com o de Isaacs, tendo entretanto, maior número de interferentes e uma menor faixa de quantidades determináveis.
- 3) O método de Letonoff, tem os mesmos inconvenientes que os anteriores, relativamente ao trabalho e tempo de execução e apresenta um maior número de interferentes. Em compensação, apresenta a vantagem de possibilitar o emprego de um menor volume de amostra.
- 4) O método de Stiff, com um processo de execução bastante rapido, exigindo um reduzido volume de amostra, padece da desvantagem de apresentar uma estreita faixa de quantidades determináveis, e o que é mais grave, de só permitir determinar quantidades relativamente grandes de cloreto, capazes de ser vantajosamente determinadas por métodos volumétricos.
- 5) O método de Hettche, apresenta a vantagem de ter uma larga faixa de quantidades determináveis e a desvantagem de um grande número de interferentes.
- 6) O método da p-dimetilaminobenzal rodanina, por nós proposto, permite determinar pequenas quantidades de cloreto, apresenta sobre o método de Hettche, a vantagem de ter um menor número de interferentes e exigir menor volume de amostra. Concorre tambem com o citado método, vantajosamente, por ser de execução mais rapida e é menos trabalhoso, por exigir apenas uma filtração, em lugar das duas exigidas no método de Hettche.
- 7) O método de Binkley, não julgamos aconselhavel, pois, na sua execução, nunca conseguimos resultados reprodutíveis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) BERNOT, J. - Réactifs Organiques en Analyse Minérale, Dunod, Paris, 1947, p. 36
- (2) BINKLEY, F. - J. Biol. Chem., 173, 403-5, 1948
- (3) CAMPOS, M. - Dosagem colorimétrica de cloreto em águas minerais, Instituto de Tecnologia Industrial, Belo Horizonte, 1950
- (4) DUPREY, M. - J. Biol. Chem., 58, 675-9, 1923-4
- (5) FEIGL, F. - Laboratory Manual of Spot Tests, Academic Press Inc. Publishers, New York, 1943, p. 111
- (6) FOLIN, O. e WU, H. - J. Biol. Chem., 38, 84, 1919
- (7) HETTCHE, O. - Z. Anal. Chem., 124, 270-4, 1942
- (8) ISAACS, M. L. - J. Biol. Chem., 53, 17, 1922
- (9) KARSTEN, P. - Bydrage tot de Colorimetrie, Thesis, Groningen, (Holanda), 1934
- (10) KOLTHOFF, I. M. e STENGER, V. A. - Volumetric Analysis, 2^o ed., Vol. I, Interscience Publishers Inc., New York, 1942, p. 100
- (11) LAIRD, F. W. e SMITH, S. A. - Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 10, 576, 1938
- (12) LETONOFF, T. V. - J. Lab. Clin. Med., 20, 1293, 1935
- (13) LUR' E, Y. Y. e NIKOLAEVA, Z. V. - Zavodskaya Lab., 12, 161-70, 1946
- (14) LUR' E, Y. V. e NIKOLAEVA, Z. V. - Chemical Abstracts, 40, 7070, 1946
- (15) MEREJKOVSKY - Bull., Soc. Chim. Biol., 15, 1336, 1933
- (16) ROWLAND, G. P. Jr. - Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 11, 442, 1939
- (17) SANDELL, E. B. - Colorimetric Determination of Traces of Metals, Interscience Publishers Inc., New York, 1944, p. 190
- (18) Ibidem - p. 193
- (19) Ibidem - p. 263
- (20) Ibidem - p. 265-6
- (21) Ibidem - p. 395
- (22) Ibidem - p. 397
- (23) SANDELL, E. B. - Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 8, 336, 1936
- (24) SCHOONOVER', I. C. - J. Research Natl. Bur. Standards, 15, 377, 1935
- (25) SEIX, F. - Gran Enciclopedia de Quimica Industrial, Tomo IX, Barcelona, p. 1032
- (26) SNELL, F. D. e SNELL, C. T. - Colorimetric Methods of Analysis, 4^o ed., D. Van Nostrand Co. Inc., New York, 1943, p. 274
- (27) Ibidem - p. 535
- (28) Ibidem - p. 536
- (29) STIFF, A. Jr. - J. Biol. Chem., 172, 695-8, 1948

- (30) STOVER - J. Am. Chem. Soc., 50, 2363, 1928
- (31) STRAFFORD e WYATT - Analyst, 61, 528, 1936
- (32) VAN SLYKE, D. D. e HILLER, A. - J. Biol. Chem., 167, 107, 1947
- (33) VOGEL, A. I. - Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, Longmans, Green e Co. Ltd., Londres, 1948, p. 409-10
- (34) Ibidem + p. 329
- (35) WELCHER, F. J. - Organic Analytical Reagents, Vol. III, D. Van Nostrand Co. Inc., New York, 1947, p. 421
- (36) Ibidem - p. 431-4
- (37) Ibidem - p. 444-5
- (38) YOE, J. H. - Photometric Chemical Analysis, 1st ed., Vol. I, Colorimetry, John Wiley & Sons, New York, 1928, p. 162

Í N D I C E

INTRODUÇÃO	5
------------------	---

CAPÍTULO I

MÉTODOS BASEADOS NA REAÇÃO COM CROMATO DE PRATA

MÉTODO DE ISAACS.....	8
<i>Curvas de referência e quantidades determináveis</i>	11
<i>Precisão dos resultados</i>	14
<i>Processo original</i>	17
<i>Processo modificado pelo autor</i>	17
MÉTODO DE DUPREY	18
<i>Curva de referência e quantidades determináveis</i>	22
<i>Precisão dos resultados</i>	22
<i>Processo original</i>	24
<i>Processo modificado pelo autor</i>	24
MÉTODO DE LETONOFF	25
<i>Curvas de referência e quantidades determináveis</i>	28
<i>Precisão dos resultados</i>	31
<i>Processo original</i>	33
<i>Processo modificado pelo autor</i>	33

CAPÍTULO II

MÉTODOS BASEADOS NA REAÇÃO COM IODATO DE PRATA

MÉTODO DE STIFF	35
<i>Quantidades determináveis</i>	36
<i>Precisão dos resultados</i>	36

Processo	38
MÉTODO DE CAMPOS	39

CAPÍTULO III

MÉTODOS BASEADOS NA REAÇÃO COM EXCESSO DE NITRATO DE PRATA	
MÉTODO DE HETTCHÉ.....	40
Quantidades determináveis	41
Precisão dos resultados	41
Processo	42
MÉTODO DA <i>p</i> -DIMETILAMINOBENZALRODANINA.....	42
Princípio	42
Propriedades e usos da <i>p</i> -dimetilaminobenzalrodanina ...	43
Estudo da reação prata- <i>p</i> -dimetilaminobenzalrodanina ...	44
Determinação de cloreto	50
Curvas de referência e quantidades determináveis	51
Precisão dos resultados	54
Processo	57

CAPÍTULO IV

OUTROS MÉTODOS

MÉTODO DE NIKOLAEVA	59
MÉTODO DE BINKLEY	61
CONCLUSÕES	63
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

