

ANALISE DAS FASES DOS MÉTODOS IODOMÉTRICOS DE DETERMINAÇÃO DO MAGNÉSIO PELA OXIQUINOLEINA

1) — precipitação

De um modo geral para a precipitação do magnésio pela 8-oxiquinoleína usam os diversos autores solução alcoólica de 8-oxiquinoleína, amoníaco e cloreto de amônio.

Os dois primeiros reativos são indispensáveis, podendo, porém, ser o amoníaco substituído pela soda ou outro hidróxido. O cloreto de amônio teria por função diminuir o coeficiente de ionização do amoníaco e assim evitar a formação de fosfato amoníaco magnésiano. Na realidade, como verificamos, a presença ou ausência desse reativo nenhum prejuízo causa. A 8-oxiquinoleína é usada em solução alcoólica. Já HOFFMANN e GLOMAUD haviam verificado o efeito prejudicial do álcool na precipitação do magnésio pela 8-oxiquinoleína, o que também verificamos; daí o inconveniente de soluções muito diluídas. Por outro lado não se deve usar um excesso de 8-oxiquinoleína, como fazem alguns autores, pela tendência que tem essa substância de aderir ao precipitado de magnésio, elevando o resultado final da dosagem. BOMSKOV, assim DELAVILLE e OLIVE, usam solução a 5% na quantidade de 1 cc.; GREENBERG e MAKEY usam 1 cc. a 1%; VELLUÊ 1/2 cc. a 1%. Esta última quantidade é a melhor, porque além de conter pouco álcool, pela pequena quantidade de 8-oxiquinoleína usada, exige um menor número de lavagem.

A precipitação é feita a quente, em banho-maria. A temperatura usada por nós é de 70-80° (HOUGH e FICKLEN), de preferência à temperatura superiores. Grande número de autores levam à ebulição, sem melhores resultados.

Quanto ao tempo de precipitação, CRUESS e GALLAGHAN (32), HOFFMANN, HASEGAWA (33) admitem que 3 minutos já são suficientes. GREENBERG e MAKEY, STREBINGER e REIF (34) acham que são necessários 20 minutos. 7 a 10 minutos (êste último tempo usado por BOMSKOV e por VELLUZ) são suficientes e necessários para uma precipitação total.

2) — Influência do pH

O pH é de importância capital na precipitação do magnésio pela 8-oxiquinoleína. A precipitação total só se obtém dentro de determinados limites e, por outro lado, fóra dos mesmos há precipitação de

outros metais. Os autores usam para alcançar um bom pH quantidades de alcalinizantes ajustadas empiricamente. Apenas JAVILLIER e LAVOLLAY recorrem ao vermelho de fenol, como indicador, para obter viragem em pH 8,4, ultrapassando-o em seguida com excesso de sôda. A verificação da importância desse fator levou-nos a determinar os limites em que há precipitação do magnésio pela 8-oxiquinoleína. Utilizamos para essa determinação o método colorimétrico de CLARK e LUBS (35) e para dosagem do magnésio o método descrito adiante. Verifica-se, pela tabela abaixo (IV), que a precipitação inicia-se em pH 7-7,2 e que a precipitação total é obtida em pH 9-9,2.

Posteriormente tivemos em mãos o trabalho de FLECK e WARD (1933), que já haviam estudado, usando o método potenciométrico, o pH de precipitação pela 8-oxiquinoleína de diversos metais. Obtiveram para o magnésio início de precipitação em 7,71, início de precipitação total em 9,51 e limite extremo de precipitação total em 12,67.

TABELA IV

pH	quantidade de Magnésio obtida — mmgs.%	relação do Mg ppdo. e o total (2,467mgs.%)
6,0	0	$0/2,467 = 0$
6,4	0	$0/2,467 = 0$
6,8	0	$0/2,467 = 0$
7,0	0,18 mgs.	$0,18/2,467 = 0,072$
7,2	0,30 "	$0,30/2,467 = 0,122$
7,6	0,50 "	$0,50/2,467 = 0,203$
8,0	0,88 "	$0,88/2,467 = 0,357$
	1,83 "	$1,83/2,467 = 0,742$
8,6	2,24 "	$2,24/2,467 = 0,908$
8,8	2,415 "	$2,415/2,467 = 0,979$
9,0	2,455 "	$2,455/2,467 = 0,955$
9,2	2,468 "	$2,468/2,468 = 1$
9,6	2,468 "	$2,468/2,468 = 1$

Em relação ao sôro sanguíneo, que após desproteinização pelo ácido tricloroacético apresenta pH 1, há necessidade de X gotas de amoníaco concentrado para ser atingido pH 9,2. Talvez é aconselhável, como quer GLOMAUD, um grande excesso de amoníaco, pois que com êle não se consegue ultrapassar o pH 10,4 e por outro

lado, pela parcial volatilização, o uso de quantidades apenas suficientes pode trazer transtornos à precipitação.

3) — Separação e lavagem do precipitado

A separação do precipitado pode ser feita por filtração ou centrifugação. Por exigir o processo por filtração aparelhagem perfeita e cuidados particulares, preferimos a centrifugação. Obtivemos bons resultados com tubos de fundo cônico, bem afilados, e centrifugando com 2.000 rotações por minuto, durante 7-10 minutos. HOFFMANN e CARDON (36) utilizam tubos especiais, o que é desnecessário.

A aspiração do líquido sobrenadante deve ser cuidadosa, evitando-se as menores agitações. Não é necessário para isso o uso de tubos capilares, podendo-se usar tubos de calibres maiores com ponta recurvada em U.

Para a *lavagem* do precipitado, VELLUZ, CRUESS, CALLAGHAN, HOUGH e FICKLEN usam água amoniacalizada, à frio; BOMSKOV utiliza água amoniacalizada aquecida. DELAVILLE e OLIVE, FLECK e WARD usam água destilada. GREENBERG e MAKEY, e WOLFF lavam alternadamente com água amoniacalizada e álcool.

Este último é indispensável, como líquido de lavagem, para a dissolução do excesso de 8-oxiquinoleína e de outros oxiquinoleinatos precipitados.

Preferimos uma mistura de água, álcool e amoníaco, de pequena densidade, com a qual se impede a formação de película de precipitado na superfície do líquido. A função do amoníaco é alcalinizar o meio, evitando a redissolução do precipitado.

Uma lavagem única é insuficiente, dando resultados acima do real, como demonstra a tabela V.

TABELA V

Solução com 2,094 mgs. de Mg.%	
1 lavagem	2 lavagens
2,383	2,03
2,430	2,09
2,220	2,13
2,400	2,14
2,420	2,02

4) — Dissolução e dosagem do precipitado

Na *dissolução* é utilizado geralmente o HCl, cuja quantidade e concentração variam com os diversos autores. VELLUZ e GLOMAUD usam 20 cc. a 1%; GREEMBERG e MAKEY 6 cc. de HCl concentrado; DELAVILLE e OLÍVE, HCl a N/40 (que nos parece insuficiente). Utilizamo-nos de HCl a 20%, na quantidade de 5 cc.

A *dosagem* compreende a bromação e a iodometria.

Na *bromação* é importante considerar a fácil volatilização do Bromo libertado. Para evitar esse fato usam alguns autores dispositivos especiais, como os de GREEMBERG, ANDERSON e TUFTS (37) e o de CRUESS-CALLAGHAN. Com frascos de pequeno diâmetro, bromato em pequena concentração, compensando-se a volatilização por um Blank e utilizando-se quantidades relativamente grandes de KBr para formação de um complexo KBr.Br, como quer GLOMAUD, são perfeitamente dispensáveis esses dispositivos que complicam o método.

Achamos conveniente a solução de bromato de potássio 0,01N, para bromação, uma vez que concentrações muito fortes, como usam GREEMBERG e MAKEY, determinam volatilização mais intensa do Bromo.

Quanto ao tempo de contato do Br livre com o corpo a dosar, GREEMBERG, ANDERSON e TUFTS procedem a bromação durante 10 minutos; CRUESS-CALLAGHAN julga que 3 minutos são suficientes; achamos que um minuto, tempo usado por vários outros autores, é o bastante para uma bromação perfeita. Bromações mais rápidas (30 segundos) evitam desperdício de Br mas não são suficientes.

Para a substituição do Br usamos solução de IK a 20%.

Ainda achamos conveniente o uso de soluções de tiosulfato de título fraco, aproximadamente 0,01N, o que dá maior precisão à viragem e facilita os cálculos.

Um blank é indispensável, não só por compensar em parte a volatilização do Br, como também por afastar os erros de calibração das pipetas (desde que se use a mesma pipeta na dosagem e no blank) e dispensar o conhecimento preciso do título do tiosulfato.

Ions que interferem na precipitação do magnésio pela 8-oxiquinoleína

O extremo parentesco que liga a magnésio ao cálcio, o fato da 8-oxiquinoleína precipitar outros metais como Fe, Cu, Zn, Co, Ni etc.,

e a presença de fosfatos nos líquidos orgânicos torna bastante complexa a dosagem do magnésio.

Em relação aos fosfatos, há quem, como JAVILLIER e LAVOLLAY, ateste existir influência do mesmo apenas quando esse ion se ache em concentração pelo menos 15 vezes superior à do magnésio e quem julgue que essa influência se verifique igualmente em sôro humano, onde a relação P/Mg é 3/1. Este segundo grupo procura evitar a formação de fosfato amoniaco magnesiano utilizando-se do cloreto de amônio, como já referimos, ou então (GLOMAUD) fazendo preceder a junção da 8-oxiquinoleína à do amoniaco na fase de precipitação do processo.

Considerando-se a lentidão com que se forma normalmente o fosfato amoniaco magnesiano, pequena é a possibilidade de sua formação em quantidades apreciáveis, no curto espaço de tempo que separa a pipetagem do amoniaco da pipetagem da 8-oxiquinoleína. Pode-se desprezar, assim, a influência desse ion.

Os outros metais, com exceção do Cálcio, têm importância quando se encontram em quantidades grandes, sendo então necessário separá-los previamente. Essa separação pode ser feita pela própria 8-oxiquinoleína, em pH 5-6. No caso do sôro, em que se encontram em pequenas quantidades, o álcool do líquido de lavagem é suficiente para os compostos organo-metálicos formados.

Um problema mais sério constitui o Ca, que é precipitado pela 8-oxiquinoleína em pH bastante próximo ao pH de precipitação do Magnésio. Os autores procuram afastá-lo de dois modos: por uma dupla precipitação do Magnésio pela 8-oxiquinoleína (BOMSKOV), ou por prévia precipitação do cálcio, que então é retirado (GREEMBERG e MAKEY) ou mantido em suspensão (GLOMAUD).

O processo da dupla precipitação de BOMSKOV baseia-se no fato de que uma parte do Cálcio arrastado na primeira precipitação é afastada em quase toda a sua totalidade na segunda precipitação. Entretanto, é necessário colocar a solução em pH ótimo, para que seja pequena a quantidade de Cálcio precipitado na primeira vez, porque do contrário nem três precipitações conseguem afastar todo o cálcio. É justamente a dificuldade de se chegar a esse pH sem uso de corante e as perturbações obtidas quando se usa corante que tornam esse método pouco prático, acrescentando-se ainda o fato de não permitir a dosagem conjunta do cálcio.

Nos processos de dosagem por prévia precipitação do cálcio três pontos tem ocupado a atenção dos autores: 1.º) o pH de precipita-

ção do cálcio; 2.º) o tempo necessário para essa precipitação; 3.º) a precipitação do magnésio pelo oxalato. Existe grande controvérsia sobre essas questões.

1.º) *O pH de precipitação do cálcio pelo oxalato* — SHOHL (38), em 1921, repetiu os trabalhos de McCRUDDEN (39), concluindo que abaixo de pH 4 o C00-Ca-C00 é dissolvido sob a forma de $(\text{C00H-C00})_2 \text{Ca}$, e que acima de pH 5,6 há formação de fosfato-amoniaco-magnésiano, o que vem alterar o valor do Cálcio nos métodos gravimétricos de determinação deste metal e impedir a posterior dosagem do magnésio. Estabeleceu então êsse autor como limites úteis de precipitação o pH 4-5,6, para a separação do cálcio e magnésio pelo oxalato.

Para HILLEBRAND e LUNDELL (39) o fosfato amoniaco magnésiano formar-se-ia entre pH 6,6-7,6. CHAPMAN (40) estabeleceu o limite inferior de precipitação total do cálcio pelo oxalato em 3,6.

WASHBURN e SHEAR (41), trabalhando com soluções de cálcio contendo êsse metal em quantidades 10 a 40 vezes maiores que a do sôro, determinaram como limites o pH 3 e 6,3; o pH 3 teria a vantagem de separar completamente o oxalato de cálcio, sem haver intervenção do Magnésio e Fósforo.

Tivemos ocasião de verificar experimentalmente êsses limites, empregando como método de determinação do pH o método de CLARK e LUBS e como método de determinação do cálcio o método de MARENZI e GERSCHMANN (42). Este método pode ser resumido da maneira seguinte:

Método de MARENZI e GERSCHMANN — Em um tubo de centrifugação, coloca-se uma solução de água, ácido tricloacético e cloreto de cálcio correspondente a 2 cc. de sôro; junta-se 1-2 gotas de bromocresol verde, 1 cc. de oxalato de amônio saturado e amoniaco concentrado; em seguida, com amoniaco diluído, acerta-se até uma cor verde (\pm pH 5). Agita-se com uma varinha de vidro e ao retirá-la lava-se com água destilada. Após 30 a 45 minutos centrifuga-se por 10 a 15 minutos com 3.000 rotações por minuto. Decanta-se, inverte-se o tubo, deixando-o secar sobre papel de filtro. Lava-se o precipitado, centrifuga-se, decanta-se, e deixa-se secar novamente por 5 minutos. O precipitado é dissolvido em 2 cc. do ácido sulfúrico aproximadamente normal e o soluto aquecido em banho-maria a 60º e 70º C e titulado com solução 0,01N de permanganato de potássio.

As tabelas VI, VII mostram os resultados obtidos.

TABELA VI

Solução de cálcio contendo 50,10 mgrs.%			
pH	quantidade de cálcio obtida		
1	19,20 mgrs.	18,60	18,982
2	46,90	47,29	47,185
3	50,28	50,245	50,262
4	50,28	50,23	50,255
5	50,28	50,230	50,255
6	50,26	50,245	50,252
7	50,28	50,245	50,255
8	49,75	49,84	49,797
9	49,50	40,615	49,557
Média pH 3 a 7 = 50,256			
Solução de cálcio contendo 10,02 mgrs.%			
pH	quantidade de cálcio obtida		
1		0,003	
2		9,346	
3		10,10	
4		10,10	
5		10,07	
6		10,07	
7		10,10	
8		10,00	
9		9,89	
Média pH 3 a 7 = 10,009			

TABELA VII

Solução de cálcio contendo 10,02 mgrs.%		
pH	quantidade de cálcio obtida	
2,2	9,79	9,37
2,4	9,85	9,89
2,6	9,97	10,15
2,8	10,21	10,21
3	10,21	10,20

Verifica-se, portanto, que se forma oxalato de cálcio já em pH inferior a 1 e que a precipitação total do cálcio, sob forma de oxalato, inicia-se em 2,8 (o que concorda com WASHBURN e SHEAR), mantem-se até pH próximo a 8, e passa a descrever em pH mais altos.

No sôro (tabela VIII) os resultados são os mesmos. Este fato vem demonstrar que a presença de fosfatos não intervem na dosagem do cálcio, dentro dos limites de pH acima mencionados.

TABELA VIII

Sôro animal	
pH	quantidade de cálcio obtida
2	9,648
3	10,613
4	10,592
5	10,592
6	10,673
7	10,613
8	10,009
9	9,889

2.º) *Tempo necessário para precipitação total do cálcio* — O tempo necessário para a precipitação do cálcio de um modo completo e ao mesmo tempo livre de outros sais não está ainda bem deter-

minado. Assim, MARRIOT e HOWLAND (43), VAN SLYKE e SENDROY (44), MURER (45) e HAURY exigem um mínimo de 12 horas para uma precipitação completa. DOBBINS e MEBANE (46) desaconselham um tempo tão grande, por favorecer a intervenção dos ions fosfatos existentes no meio com formação de fosfato de cálcio. Concluem por um tempo ótimo de uma hora. Anteriormente a esses autores KRAMER e TISDALL, CLARK e COLLIP (47) utilizavam-se de meia hora, tempo esse também adotado por MARENZI e GERSCHMANN (30 a 45 minutos). Como vimos, GREENBERG e MAKEY no seu método aconselham 2 horas, enquanto que HALVERSON e BERGEIM (48) aconselham 4 horas.

Estudando esse assunto concluímos, de acôrdo com a tabela IX, que sem temperatura ambiente o mínimo indispensável é 30 minutos e que a quente (temperatura de 80-90°) se consegue obter a precipitação total com 45-60 segundos.

Por outro lado (tabela X) determinações em soro, portanto com outros ions além do Cálcio, mostram que os valores obtidos em 24 horas são os mesmos que os obtidos em 30 minutos e que acima deste último qualquer tempo pode ser empregado sem o menor inconveniente.

TABELA IX

Método de MARENZI e GERSCHMANN) Solução contendo 9,10 mgrs.% de cálcio					
temperatura ambiente			tª de 80°		
1 hora	30'	20'	5'	3'	1'
9,095	9,132	8,26	9,09	9,10	9,10
9,096	9,130	8,23	9,08	9,11	8,98
9,13	9,04	8,46			9,10
	9,08	8,39			9,16
	9,06				9,10
Média	média	média	Média	média	média
9,07	9,08	8,355	9,085	9,105	9,088

TABELA X

Valor em mgr. de cálcio % (Método de MARENZI e GERSCHMANN) Sôro de porco.	
30'	24 horas
10,605	10,602
10,598	10,603
10,508	10,603
10,603	10,600
10,603	10,598
média: 10,6014	média: 10,6014

3.º) *Precipitação do magnésio pelo oxalato* — Ainda aqui as opiniões são discordantes.

GREENBERG e MAKEY, HOFFMANN, KURILOVA e BOGOMAZ, CLARK e COLLIP e BRIGGS não admitem que o magnésio possa ser precipitado pelo oxalato.

WASHBURN e SHEAR acreditam que ao menos em pH 3 não hoje essa precipitação.

Quasi todos os outros autores admitem que a precipitação prévia do cálcio pelo oxalato arrasta parte do magnésio e muitos deles (HILLEBRAND e LUNDELL, HIRSCHFELDER e SERLES TAVILLIER e LAVOLLAY etc). procuraram demonstrar êsse fato experimentalmente. GLOMAUD verifica que quando se retira o cálcio pelo oxalato, em pH 5, retira-se também quantidade de magnésio proporcional à relação Ca/mg. E' êsse o motivo que leva êsse autor a não retirar o oxalato de cálcio da solução em que se pretende dosar o magnésio.

Mac CRUDDEN usa grande quantidade de cloreto de amônio para evitar a formação de oxalato de magnésio e FISKE e LOGAN (49) procuram atingir o mesmo fim usando um excesso de oxalato de amônio, com o qual se formaria um composto complexo solúvel de magnésio.

Pode-se concluir, com POPOFF, WALDBAUER e MAC CANN (50) que o fato requer maiores estudos.

Nas dosagens que procedemos usando solução contendo apenas magnésio (Tab. XI) e solução contendo cálcio e magnésio (Tab. XII) a precipitação deste último metal pelo oxalato nunca foi além de 1/100 da quantidade presente na solução. Nas dosagens ordinárias a variação que se obtém é pois desprezível.

TABELA XI

Solução contendo 12,5 mgrs.% de Mg.			
pH	quantidade de magnésio precipitada pelo oxalato de amônio		
	1. ^a dosagem	2. ^a dosagem	3. ^a dosagem
1	0,0097	0,0038	0,0064
2	0,0203	0,0190	0,0190
3	0,1283	0,1289	0,1263
4	0,0873	0,0957	0,0966
5	0,0966	0,0961	0,0916
6	0,0873	0,0862	0,0916
7	0,0873	0,0862	0,0916
8	0,0541	0,0451	0,0486
9	0,0541	0,0373	0,0515
Média pH 3 a 7 = 0,1038 mgrs.%			
relação	$\frac{\text{magnésio precipitado}}{\text{magnésio total}} = \frac{0,1038}{12,5} = 0,83\% = 0,83\%$		

TABELA XII

Solução contendo Mg = mgrs.% e Ca = 10,02 mgrs.%			
pH	taxa de cálcio obtida		
	1	0,400	0,367
2	9,86	9,28	9,37
3	10,085	10,09	10,089
4	10,080	10,09	10,09
5	10,092	10,085	
7	10,090	10,083	10,083
6	10,085	10,092	10,080
8	9,890	10,02	0,05
9	9,890	9,89	9,92
Média pH 3 a 7 = 0,1038 mgrs.%			