

# O MÉTODO COLORIMÉTRICO DO TIAZOL AMARELO NA DETERMINAÇÃO DO MAGNÉSIO

HENRIQUE BERGAMIN FILHO

ENGENHEIRO AGRÔNOMO

10.<sup>a</sup> Cadeira - Química Analítica

E. S. A. «Luiz de Queiroz»

U. S. P.

Tese apresentada à E. S. A. «Luiz de Queiroz»

para obtenção do título de

«Doutor em Agronomia»

Piracicaba, outubro de 1961

O MÉTODO COLORIMÉTRICO DO TIAZOL  
AMARELO NA DETERMINAÇÃO DO MAGNÉSIO

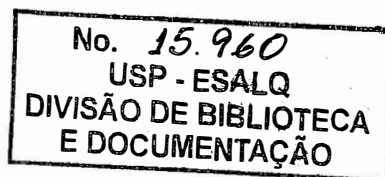
HENRIQUE BERGAMIN FILHO

Engenheiro-Agrônomo

10ª Cadeira - Química Analítica

E.S.A. "Luiz de Queiroz"

U.S.P.



Tese apresentada à E.S.A. "Luiz de Queiroz" para  
obtenção do título de "Doutor em Agronomia"

Piracicaba, outubro de 1961

Benjamin F.

A MINHA MÃE

A MINHA ESPOSA

*Benjamin F.*

ÍNDICE GERAL

1.	INTRODUÇÃO.....	1
2.	ESTUDO EXPERIMENTAL DO MÉTODO.....	5
2.1.	O comportamento de diversas marcas de tiazol amarelo.....	5
2.2.	Escolha do comprimento de onda.....	13
2.3.	Influência de diversos íons.....	14
2.3.1.	Influência do íon $Mn^{++}$ .....	14
2.3.2.	Influência do íon $Cu^{++}$ .....	23
2.3.3.	Influência do íon $PO_4^{\equiv}$ .....	24
2.3.4.	Influência do íon $Fe^{+++}$ .....	26
2.3.5.	Influência do íon $Al^{+++}$ .....	27
2.3.6.	Influência do íon $Ca^{++}$ .....	33
2.4.	Concentração do corante.....	34
2.5.	Concentração do colóide protetor e do hidróxido de sódio.....	36
2.6.	Preparo e uso das soluções.....	37
3.	APLICAÇÕES DO MÉTODO.....	39
3.1.	Determinação do magnésio em soluções pu ras.....	39
3.2.	Determinação do Mg em plantas.....	41
3.3.	Determinação do teor trocácel em solos.	44
3.4.	Determinação do teor total em solos....	46
4.	RESUMO E CONCLUSÕES.....	48
5.	LITERATURA CITADA.....	52
	AGRADECIMENTOS.....	56

ÍNDICE DOS QUADROS

<u>QUADRO 1</u>	- Variação da transmissão das soluções contendo 25 ppm de tiazol amarelo com o comprimento de onda.....	7
<u>QUADRO 2</u>	- Variação da transmissão das soluções contendo 25 ppm de tiazol amarelo em soluções 0,6 N de NaOH com o comprimento de onda.....	9
<u>QUADRO 3</u>	- Variação da transmissão de soluções contendo 25 ppm de tiazol amarelo e 2,5 ppm de Mg em solução 0,6 N de NaOH com o comprimento de onda.....	11
<u>QUADRO 4</u>	- Variação da transmissão de soluções de tiazol contendo magnésio.....	14
<u>QUADRO 5</u>	- Influência de diversas quantidades de manganês sobre a densidade ótica de soluções contendo quantidades variáveis de magnésio.....	17
<u>QUADRO 6</u>	- Densidades óticas das soluções contendo 90 microgramas de Mg e quantidades variáveis de Mn e tiazol amarelo.....	18
<u>QUADRO 7</u>	- Densidades óticas das soluções contendo 60 microgramas de Mg e quantidades variáveis de manganês e trietanolamina.....	21
<u>QUADRO 8</u>	- Densidades óticas das soluções contendo 60 microgramas de Mg e quantidades variáveis de manganês e trietanolamina.....	21
<u>QUADRO 9</u>	- Densidades óticas de soluções contendo 5 ml de solução de trietanolamina e	

*Benjamin Fe*

quantidades variáveis de magnésio e manganês.....	22
<u>QUADRO 10</u> - Densidades óticas de soluções contendo 1 ml de solução de trietanolamina a 5 % e quantidades variáveis de magnésio e cobre.....	24
<u>QUADRO 11</u> - Densidades óticas de soluções contendo quantidades variáveis de fósforo e magnésio.....	25
<u>QUADRO 12</u> - Densidades óticas de soluções contendo quantidades variáveis de fósforo e magnésio.....	25
<u>QUADRO 13</u> - Densidades óticas de soluções contendo 2 ml de solução de trietanolamina a 5 %, quantidades variáveis de ferro e magnésio.....	27
<u>QUADRO 14</u> - Densidades óticas de soluções contendo 2 ml de solução de trietanolamina, quantidades variáveis de magnésio e alumínio.....	29
<u>QUADRO 15</u> - Densidades óticas de soluções contendo 30 microgramas de Mg e quantidades variáveis de ácido cítrico e alumínio...	30
<u>QUADRO 16</u> - Densidades óticas de soluções contendo 90 microgramas de Mg e quantidades variáveis de Al e ácido salicílico.....	31
<u>QUADRO 17</u> - Densidades óticas de soluções contendo 20 mg de ácido salicílico e quantidades variáveis de alumínio e magnésio.....	32
<u>QUADRO 18</u> - Densidades óticas de soluções contendo quantidades variáveis de cálcio e magnésio.....	34

*Bucaramini*

<u>QUADRO 19-</u> Densidades óticas de soluções contendo quantidades variáveis de magnésio e de tiazol amarelo.....	35
<u>QUADRO 20-</u> Densidades óticas de soluções contendo quantidades variáveis de magnésio em presença e em ausência de íons interferentes.....	41
<u>QUADRO 21-</u> Resultados da determinação de Mg em vegetais.....	43
<u>QUADRO 22-</u> Resultados da determinação do teor trocável de Mg em solos.....	45
<u>QUADRO 23-</u> Resultados da determinação do teor total de Mg em solos.....	47

+++

*Rejeição F.*

ÍNDICE DOS GRÁFICOS

<u>GRÁFICO 1</u> - Curvas de transmissão das soluções aquosas de tiazol amarelo contendo 25 ppm do corante.....	8
<u>GRÁFICO 2</u> - Curvas de transmissão das soluções de tiazol amarelo contendo 25 ppm do corante em solução 0,6 N de NaOH.....	10
<u>GRÁFICO 3</u> - Curvas de transmissão das soluções de tiazol amarelo contendo 25 ppm do corante e 2,5 ppm de Mg em solução 0,6 N de NaOH.....	12
<u>GRÁFICO 4</u> - Curvas das diferenças de transmissão entre as soluções contendo Mg e a prova em branco.....	15
<u>GRÁFICO 5</u> - Curvas de transmissão de soluções contendo só magnésio em presença de manganês.....	19

+++



B. Benjamin Fe

BIBLIOTECA  
ESCOLA SUPERIOR DE  
AGRICULTURA "LUZ DE BRAGA"

## 1. - INTRODUÇÃO

O magnésio não existe livre na natureza, mas seus compostos aparecem em tal quantidade que permite afirmar ser um dos elementos mais abundantes na litosfera. Aparece nas rochas ígneas, nos anfibolitos, piroxênios e micas. Seus silicatos, talco e serpentina, são muito comuns. Seus carbonatos, magnesita e dolomita, também aparecem em grandes quantidades. A água do mar, assim como certas águas minerais, são ricas em magnésio.

Nos solos, o magnésio é representado, nas formas menos solúveis, pelos minerais como mica, serpentina, ou pelos silicatos de alumínio e magnésio das argilas. Em formas mais solúveis, o magnésio se apresenta como íon adsorvido no complexo coloidal ou na forma de sais simples, solúveis.

O magnésio é elemento essencial à vida vegetal, desde que é o único metal envolvido na formação da clorofila, da qual constitui aproximadamente 4,5%. Toma parte, assim como o cálcio, no mecanismo regulador do pH das plantas, além de servir como ativador em vários processos enzimáticos.

É portanto, consequência de sua importância, o interesse que apresenta a determinação quantitativa desse elemento.

Dos inúmeros métodos existentes para a determinação do magnésio, os mais empregados, atualmente, são os seguintes:

### 1. Métodos Químicos

#### 1.1. Gravimétrico, na forma de $Mg_2P_2O_7$

## 1.2. Volumétricos

1.2.1. Titulação do fosfato duplo de amônio e magnésio

1.2.2. Titulação bromatométrica do hidroxiquinolato de magnésio

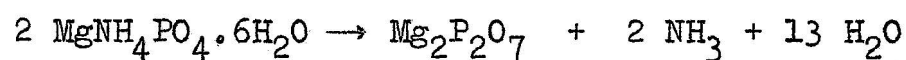
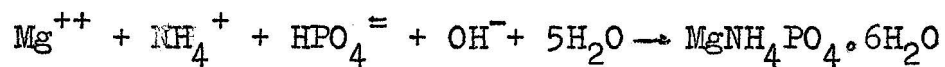
1.2.3. Titulação complexométrica do íon  $Mg^{++}$ 

## 2. Métodos Físico-Químicos

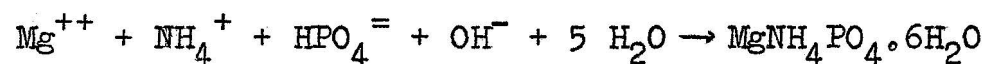
2.1. Método colorimétrico do tiazol amarelo

2.2. Método da espectrofotometria de chama.

O método gravimétrico é baseado na precipitação do magnésio na forma de  $Mg NH_4 PO_4 \cdot 6H_2O$  e posterior ignição do precipitado, que é então pesado na forma de  $Mg_2P_2O_7$ , segundo as equações:



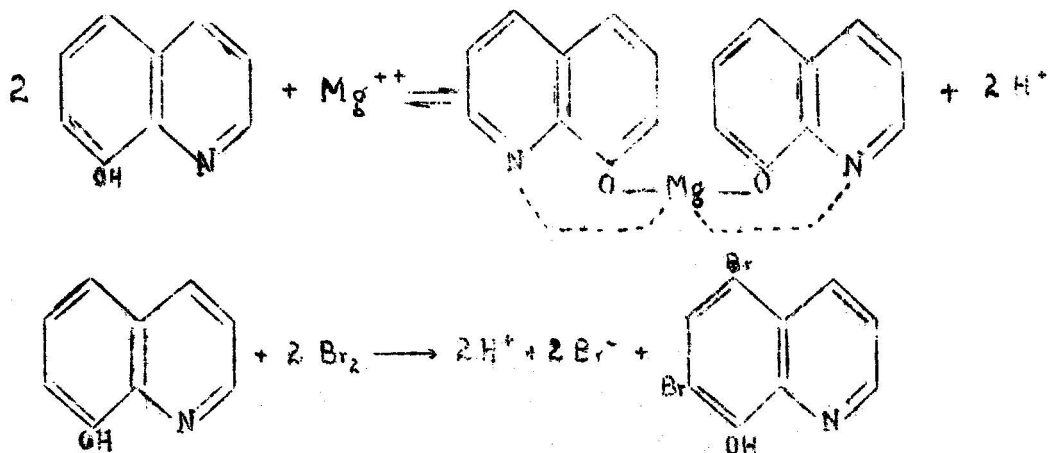
O método volumétrico (1.2.1.) também é baseado na precipitação do magnésio como fosfato duplo de magnésio e amônio. O precipitado, depois de filtrado e lavado, é dissolvido em ácido padronizado, cujo excesso é titulado. As reações que se passam são representadas pelas equações:



( SCOTT, 1955 )

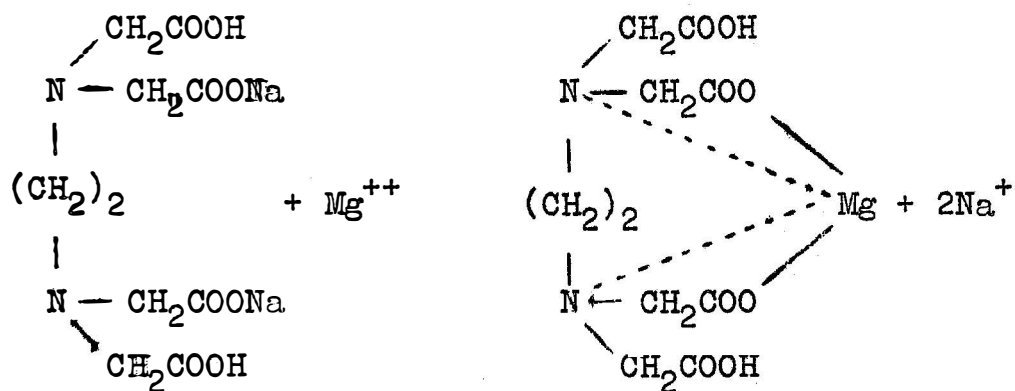
O método da titulação bromatométrica do hidroxiquinolato de magnésio (1.2.2.) fundamenta-se na precipitação do magnésio pelo 8-hidroxiquinolína. O precipitado, depois de filtrado e lavado, é dissolvido por um ácido, e a oxina liberada é determinada por titulação bromatométrica. Baseia-

se nas equações seguintes:



(KOLTHOFF & SANDELL, 1952)

No método complexométrico (1.2.3.) o íon  $\text{Mg}^{++}$  é diretamente titulado com o ácido etileno diamino-tetraacético (EDTA), sendo o ponto final determinado com o auxílio de indicadores apropriados. A equação seria a seguinte:



( WELCHER, 1958 )

O método espectrofotométrico de chama está fundamentado na medida da emissão espectral do íon  $\text{Mg}^{++}$  quando submetido à temperatura da chama de acetileno ou hidrogênio, (MARTI-MUÑOS, 1957, DAVIS, 1955).

O método colorimétrico depende da formação de uma laca colorida devida à adsorção do corante quando se precipita o magnésio, na forma de hidróxido em presença do tia -

zol amarelo (KOLTHOFF, 1927).

Dos métodos citados, os que mais se adaptam à determinação do Mg, em quantidades da ordem de microgramas, são os últimos três, e dentre eles, o método colorimétrico é o que apresenta resultados mais consistentes e precisos na determinação do teor trocável de magnésio em solos. (SHAW, 1957).

O método colorimétrico do tiazol amarelo baseia-se, como já foi mencionado, na mudança de cor que sofre o corante quando se precipita o magnésio pelo hidróxido de só dio. De acordo com GINSBERG (1939), trata-se de uma ad sorção, isto é, o corante é adsorvido pelo hidróxido de mag nésio precipitado, e isto ocasiona a mudança de cor. GLEMSE & DAUTZENBERG (1952), submetendo o precipitado colorido ao exame pelo microscópio eletrônico e à difração do raio X, concluem que se trata de uma simples adsorção. Assim, o pre cipitado se apresenta muito fino, de hábito laminar, e mostra somente as interferências típicas do  $Mg(OH)_2$ .

O emprêgo do tiazol amarelo na análise qualitativa do magnésio foi feito, pela primeira vez, por KOLTHOFF (1927). Esse mesmo autor sugere o uso daquele corante na determinação quantitativa de traços de magnésio em água. Dentre os inúmeros trabalhos que foram publicados em segu da, sobre o emprêgo do tiazol amarelo na determinação quantitativa do magnésio, são citados os seguintes: URBACH & BARIL (1934), SCHIMIDT & GAD (1937), GILLAN (1941), LUDWIG & JOHNSON (1942), PIETERS, HANSEN & GEURTS (1948), HUNTER (1950), STERGES & MC INTIRE (1953), MAZOYER (1953), CATANI, GALLO & GARGANTINI (1955), MEHLICH (1956), BERGAMIN (1959).

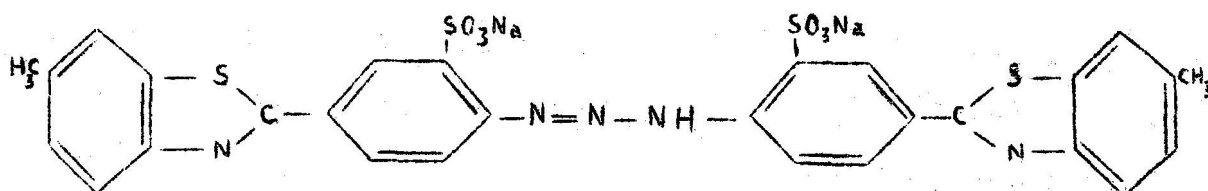
O objetivo do presente trabalho foi estudar os di

versos aspectos do método do tiazol amarelo e a sua aplicação, principalmente na determinação do Mg em solos e plantas. Para isso, foram estudadas as influências da concentração dos reativos, a interferência de diversos íons, a estabilidade da côr, a influência da origem do reativo, e diversos outros fatores, que influem na sensibilidade e precisão do método.

## 2. - ESTUDO EXPERIMENTAL DO MÉTODO

### 2.1. - O comportamento de diversas marcas de tiazol amarelo

O corante amarelo de tiazol é do grupo das cianinas (MEES, 1954) contendo 2 núcleos de benzotiazol ligados por um grupamento diazoamino benzeno. Sua fórmula estrutural seria, segundo WELCHER (1948):



Alguns autores consideram o amarelo de titânio um composto diferente. Assim, MIKKELSEN & TOTH (1947) , DROSDOFF & NEARPASS (1948) preferem o uso do tiazol amarelo ao de amarelo de titânio, argumentando que o primeiro é mais seletivo na determinação do magnésio. Mesmo SANDELL (1959) chega a citar uma composição completamente diferente para os dois corantes. Assim, para o amarelo de titânio cita a composição já mencionada, e diz ser o amarelo de tiazol o sal sódico do ácido metilbenzotiazol-2, 2-disulfônico.

O catálogo da Eastman Organic Chemicals (EASTMAN,

1958) relaciona os corantes "Titan Yellow" "Thiazole Yellow GGM Extra Concentrated" sob o mesmo número. Da mesma forma, o Index Merck (1960) diz o seguinte, sobre o corante Clayton Yellow : "Clayton yellow, titan yellow, thiazole yellow = sodium salt of the diazo-amino compound of anhydro thio-p-toluidine sulfonic acid" e dá uma fórmula idêntica à do Catálogo Eastman.

WELCHER (1948), também cita o mesmo corante com os sinônimos : "Titan yellow, thiazole yellow, mimosa". Do mesmo modo, o rótulo do corante "Clayton Yellow" da Hartman Leddon dá os nomes "Titan Yellow" e "Mimosa" como sinônimos de "Clayton Yellow".

Para estabelecer o comportamento de diversas marcas de tiazol amarelo foram traçadas as curvas de transmissão de soluções aquosas a 25 ppm de tiazol amarelo, em função do comprimento de onda e com produtos originários da Merck, da Harleco e da Eastman.

Foram também traçadas as curvas de transmissão do corante em solução 0,6 N de NaOH e do corante em presença de 2,5 ppm de magnésio em solução 0,6 N de NaOH, contendo 0,2% de álcool polivinílico. Os dados obtidos acham-se no Quadro 1. ( Ver Quadro 1 na página 7).

Na primeira coluna do Quadro 1 estão os diversos comprimentos de onda; na 2ª coluna, as transmissões percentuais (água destilada como T = 100%) referentes à solução de tiazol amarelo Merck; na 3ª coluna, as transmissões referentes ao tiazol Harleco e na 4ª coluna, as referentes ao tiazol Eastman, todos eles em solução aquosa contendo 25 ppm do corante.

No gráfico 1 aparecem as curvas referentes a êsses

dados. (Ver gráfico 1 na página 8).

QUADRO 1 - Variação da transmissão das soluções contendo 25 ppm de tiazol amarelo com o comprimento de onda

Comprimento de onda em mili - microns	Transmissão obtida com o tiazol amarelo		
	Merck	Eastman	Harleco
400	35	12	16
405	33	11	14,5
410	33	11	15
415	36	13	17
420	39	15	19
425	43	18	23
430	47	22	28
435	52	26	32
440	57	31	37
445	61	37	43
450	66	42	48
455	70	47	53
460	74	53	58
465	79	59	64
470	83	65	70
475	87	71	76
480	90	77	82
485	93	83	87
490	95	88	91
495	97	91	93
500	98	94	95
505	99	96	97
510	99	97	98
530	100	99	99
540	100	100	100

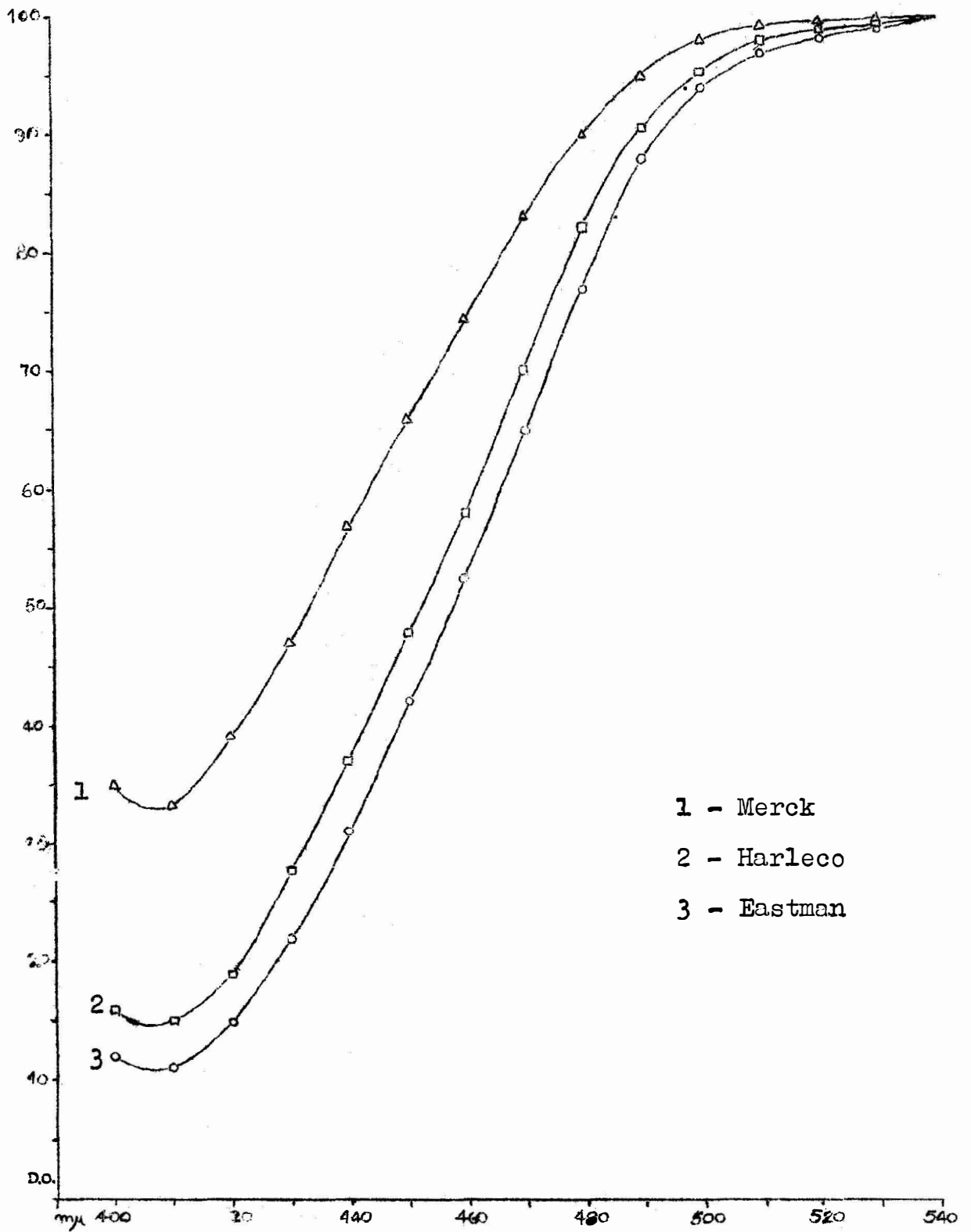
No quadro 2 estão as transmissões referentes às soluções contendo 25 ppm de corante em solução 0,6 N de NaOH.

No gráfico 2 estão as curvas referentes aos dados do quadro 2. (Ver quadro 2 na página 9 e gráfico 2 na página 10).

No quadro 3 estão as transmissões das soluções que contêm 2,5 ppm de Mg e 25 ppm de corante em solução 0,6 N de NaOH. (Ver quadro 3 na página 11).

No gráfico 3 aparecem as curvas referentes ao qua

GRÁFICO 1 - Curvas de transmissão de soluções aquosas de tiazol amarelo contendo 25 ppm de corante

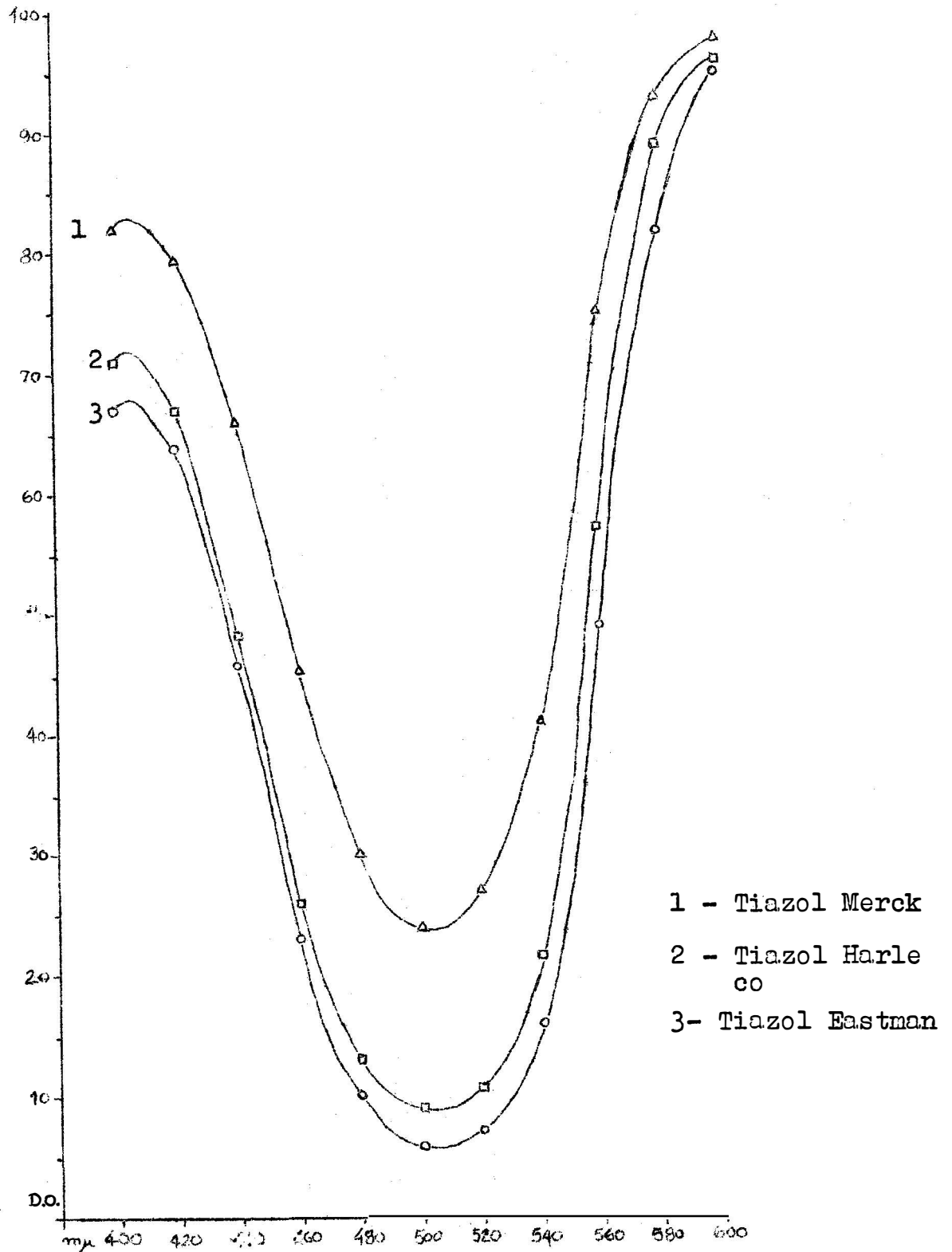




QUADRO 2 - Variação da transmissão das soluções contendo  
25 ppm de tiazol amarelo em solução 0,6 N de  
NaOH com o comprimento de onda.

Comprimento de onda em milimi crons	Transmissão obtida com o tiazol amarelo		
	Merck	Eastman	Harleco
400	82	67	71
405	83	68	72
410	82	67	71
415	81	65	69
420	80	64	67
425	77	60	63
430	74	56	58
435	70	51	53
440	66	46	48
445	61	40	43
450	56	35	37
455	51	29	31
460	45	23	26
465	41	19	22
470	37	15	18
475	34	13	16
480	30	11	13
485	27	9	11
490	25	7	10
495	24	6	9
500	24	6	9
505	24	6	9
510	24	6	9
515	25	7	10
520	27	7	11
525	29	8	12
530	32	10	14
535	36	12	17
540	41	16	21
545	48	21	27
550	55	27	34
555	65	37	46
560	74	49	57
565	82	59	68
570	85	67	76
575	90	75	83
580	93	82	89
585	95	87	93
590	96	90	94
600	98	95	96

GRÁFICO 2 - Curvas de transmissão das soluções de tiazol amarelo contendo 25 ppm do corante em solução 0,6 N de NaOH



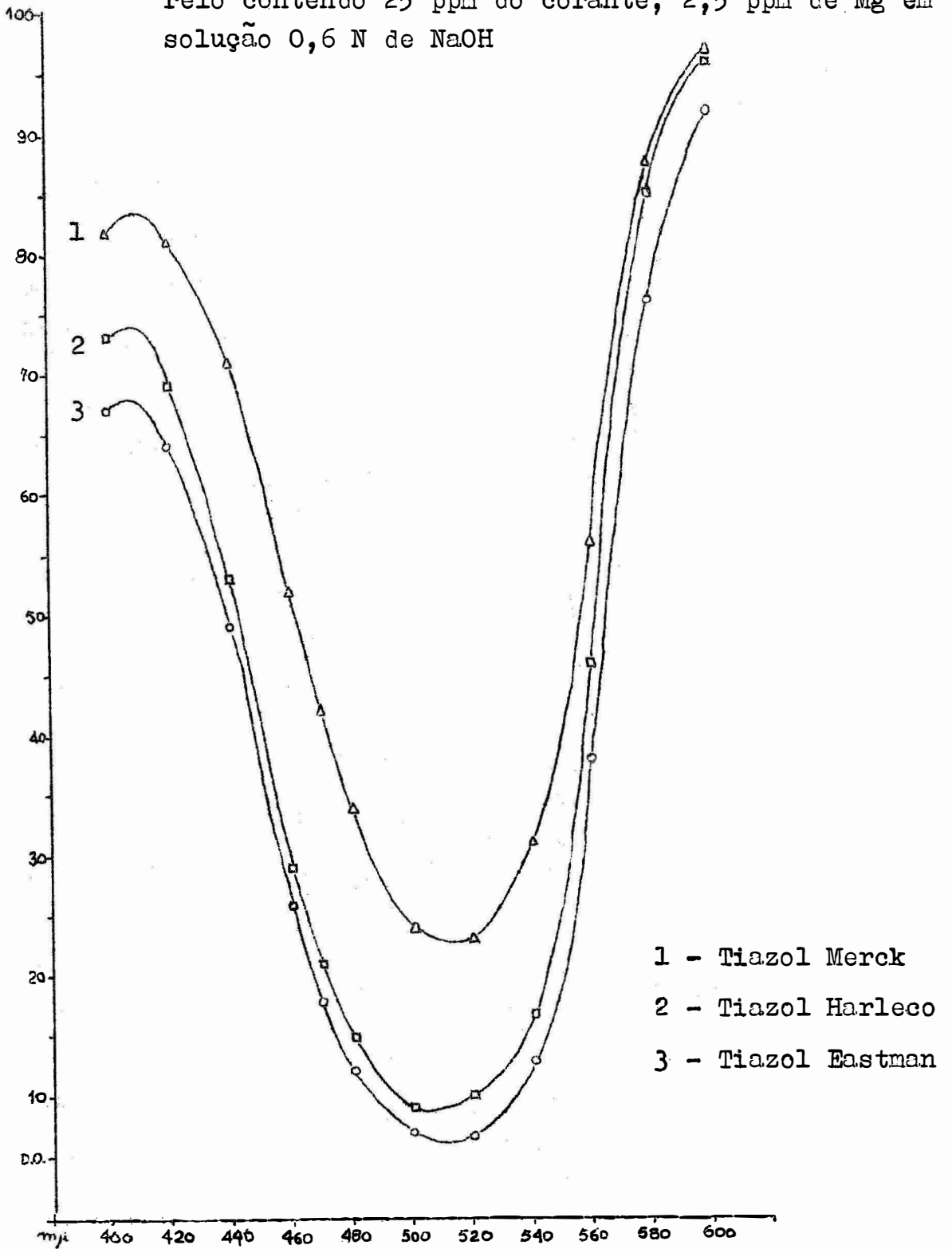
QUADRO 3 - Variação da transmissão de soluções contendo 25 ppm de tiazol amarelo e 2,5 ppm de Mg em solução 0,6 N de NaOH com o comprimento de onda.

Comprimento de onda em milímetros	Transmissão obtida com o tiazol amarelo		
	Merck	Eastman	Harleco
400	82	67	73
410	83	68	74
420	81	64	69
430	77	58	62
440	71	49	53
450	61	37	41
460	52	26	29
470	42	18	21
480	34	12	15
490	28	9	11
500	24	7	9
510	23	6	9
520	23	7	10
530	26	9	12
540	31	13	17
550	39	20	26
560	56	38	46
570	74	58	68
580	87	76	85
590	94	87	93
600	97	92	96

dro 3.

Pelo exame dos gráficos 1, 2 e 3, nota-se que as três marcas de tiazol estudadas, comportam-se da mesma maneira, quer em solução aquosa, quer em solução 0,6 N em NaOH como em presença de magnésio e em solução 0,6 N em NaOH.

GRÁFICO 3 - Curvas de transmissão das soluções de tiazol amarelo contendo 25 ppm do corante, 2,5 ppm de Mg em solução 0,6 N de NaOH



## 2.2. - Escolha do comprimento de onda

SANDELL (1959) aconselha o uso de filtro verde com máximo de transmissão nas proximidades de 535 milimicrons para a determinação do magnésio com o amarelo de titânio. Entretanto, WELCHER (1948) aconselha o uso de filtro com transmissão máxima em 525 milimicrons.

ORANGE & RHEIN (1951), estudando a determinação do magnésio no sangue, cluíram que, usando goma ghatti como coloide protetor, o melhor comprimento de onda para as leituras é 540 milimicrons. Quando se emprega álcool polivinílico, aconselham um filtro de 560 milimicrons de máxima transmissão.

MAZOYER (1935) usa filtro de 550 milimicrons na determinação de magnésio trocável em solos.

PIETERS, HANSEN & GEURTS (1948), determinando magnésio em água e em silicatos, usam filtro de 534 milimicrons.

MEHLICH (1956), YEN & CHESNIN (1953), STERGES & MAC INTIRE (1950), YOUNG & GILL (1951), estudando métodos para determinação de magnésio em diversos materiais, usam filtro de máxima transmissão em 540 milimicrons.

A fim de estabelecer o comprimento de onda adequado para a determinação do magnésio pelo tiazol amarelo, procedeu-se da seguinte maneira: Prepararam-se soluções contendo 40 miligramas de álcool polivinílico ( 2 ml de solução a 2 % ), 2 ml de solução de trietanolamina a 5 %, 3 ml de solução de tiazol amarelo a 0,025 % e 3ml de solução de NaOH 10 N, num volume final de 50 ml. Obtiveram-se as transmissões percentuais dessas soluções, acertando-se a leitura 100 do aparelho com soluções sem magnésio. Os resultados obtidos são apresentados no quadro 4, e as curvas correspondentes no gráfico 4.

QUADRO 4 - Variação da transmissão de soluções de tiazol amarelo contendo magnésio

Comprimento de onda em milinicros	Transmissão obtida com o tiazol amarelo		
	Merck	Eastman	Harleco
500	97,5	92	99
505	95	90	96
510	92	88	93
515	90	87	91
520	89	85	90
525	87	83	88
530	84	79	85
535	81	76	82
540	78	75	80
545	77	74	79
550	77	74	79
555	80	76	81
560	84	81	85
565	88	87	89
570	92	90	93
575	94	93	95
580	96	95	97
585	96	96	98
590	98	98	98
595	99	99	98
600	100	99	99

Examinando-se o gráfico 4, nota-se que o comprimento de onda ótimo para a determinação do magnésio nas condições estabelecidas, fica entre 545 e 550 milinicros. (Ver gráfico 4 na página 15).

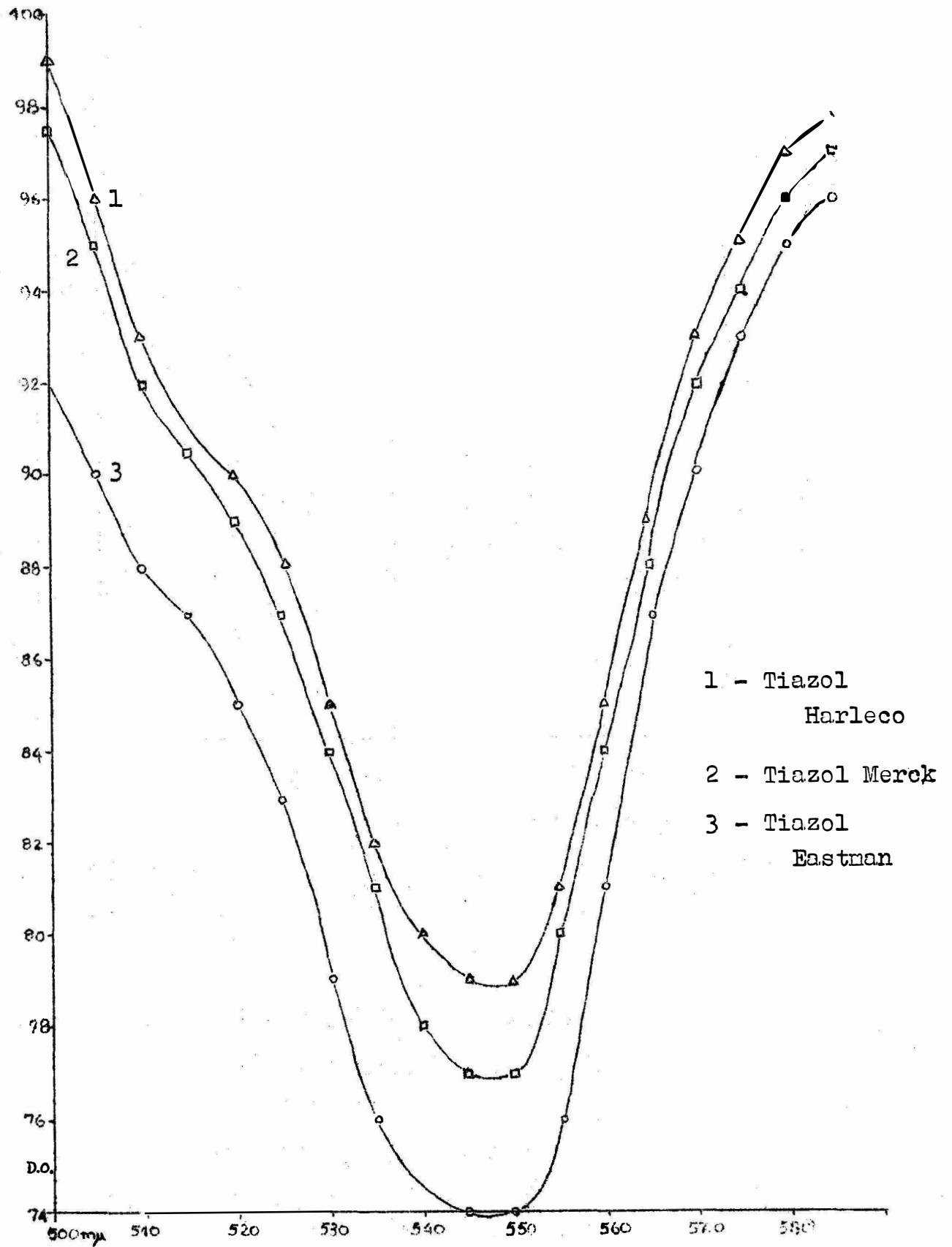
2.3. - Influência de diversos íons

2.3.1. - Influência do íon  $Mn^{++}$

KOLTHOFF (1930), DROSDOFF & NEARPASS (1948) e YOUNG & GILL (1951) estabeleceram que o íon manganês desenvolve uma cor parecida com o magnésio quando precipitado por NaOH em presença do tiazol amarelo.

PEECH & ENGLISH, citados por DROSDOFF & NEARPASS,

GRÁFICO 4 - Curvas das diferenças de transmissão entre as soluções contendo Mg e a prova em braço



(1948) aconselham o uso de cloridrato de hidroxilamina para eliminar a influência daquêle íon. Entretanto, DROSDOFF & NEARPASS, usando cloridrato de hidroxilamina obtiveram resultados muito altos para amostras ricas em manganês e por isso, além da solução de cloridrato de hidroxilamina, usam uma solução compensadora, contendo manganês. Usando a técnica proposta por DROSDOFF & NEARPASS, YOUNG & GILL (1951) ainda encontram um erro na determinação do magnésio, devido à variação no teor de manganês das amostras.

BERGAMIN (1959), trabalhando com soluções compensadoras, contendo manganês e cloridrato de hidroxilamina, nas concentrações indicadas por DROSDOFF & NEARPASS (1948) e YOUNG & GILL (1951), não conseguiu eliminar a interferência do manganês nos teores em que êste é extraído do solo pela solução extratora de  $\text{HNO}_3$  0,05N, conforme CATANI & GALLO (1951). Aumentando a concentração de cloridrato de hidroxilamina até 0,75 % na solução final, e a de manganês na solução compensadora, até atingir uma concentração 15 ppm de Mn na solução final, conseguiu uma diminuição considerável no erro ocasionado pela variação de teor de Mn na amostra. Porém, a adição de elementos interferentes na forma de uma solução compensadora é uma prática desaconselhada (SANDELL, 1959).

Por essa razão, foi estudada inicialmente a ação do manganês sobre a laca formada pela precipitação do  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  em presença de tiazol amarelo, e em ausência de cloridrato de hidroxilamina. Para tanto, foram preparadas soluções contendo 2 ml de solução de álcool polivinílico a 2 %, 2 ml de solução contendo 500 microgramas de  $\text{Ca}^{++}$  por ml, 0, 1, 2 e 3 ml de solução contendo 30 microgramas de Mg por ml, 0, 1,



2 e 3 ml de solução contendo 100 microgramas de Mn por mililitro, 3 ml de tiazol a 0,025 % e 3 ml de solução de NaOH 10 N num volume de 50 ml. Os resultados desse estudo aparecem no quadro 5. Na primeira coluna estão indicadas as quantidades em microgramas de manganês adicionadas. Na segunda coluna, estão as densidades óticas obtidas das soluções que não continham magnésio e com concentração crescente de manganês. Na terceira coluna aparecem as densidades óticas das soluções que continham 30 g de Mg e quantidades crescentes de manganês. Na 4ª e 5ª colunas, as densidades óticas das soluções contendo 60 e 90 microgramas de magnésio respectivamente.

QUADRO 5 - Influência de diversas quantidades de manganês sobre a densidade ótica de soluções contendo quantidades variáveis de magnésio

Microgramas de Mn	Microgramas de Mg			
	0	30	60	90
	D.O.	D.O.	D.O.	D.O.
0	0	7	12	17
100	1	4	8	10
200	2	4	8	10
300	4	5	9	11

Pelo exame do quadro 5, observa-se que em ausência de magnésio, as densidades óticas das soluções crescem com o aumento da concentração de manganês. Em presença de magnésio, as densidades óticas das soluções diminuem com o aumento da concentração de manganês.

A fim de estudar esse efeito do manganês, procedeu-se à determinação da curva de transmissão de uma solu -

ção contendo 50 microgramas de magnésio, 1 mg de cálcio e todos os outros reativos necessários à formação da laca colorida. Determinou-se também a curva de transmissão de uma solução contendo todos os reativos usados na solução anterior e mais 50 microgramas de manganês. Essas curvas são apresentadas no gráfico 5. ( Ver gráfico 5 na página 19).

Pelo exame do gráfico 5, nota-se a depressão na curva da solução, ocasionada pela presença do manganês. Observa-se também, que o mínimo de transmissão não ocorre no mesmo comprimento de onda para as duas soluções.

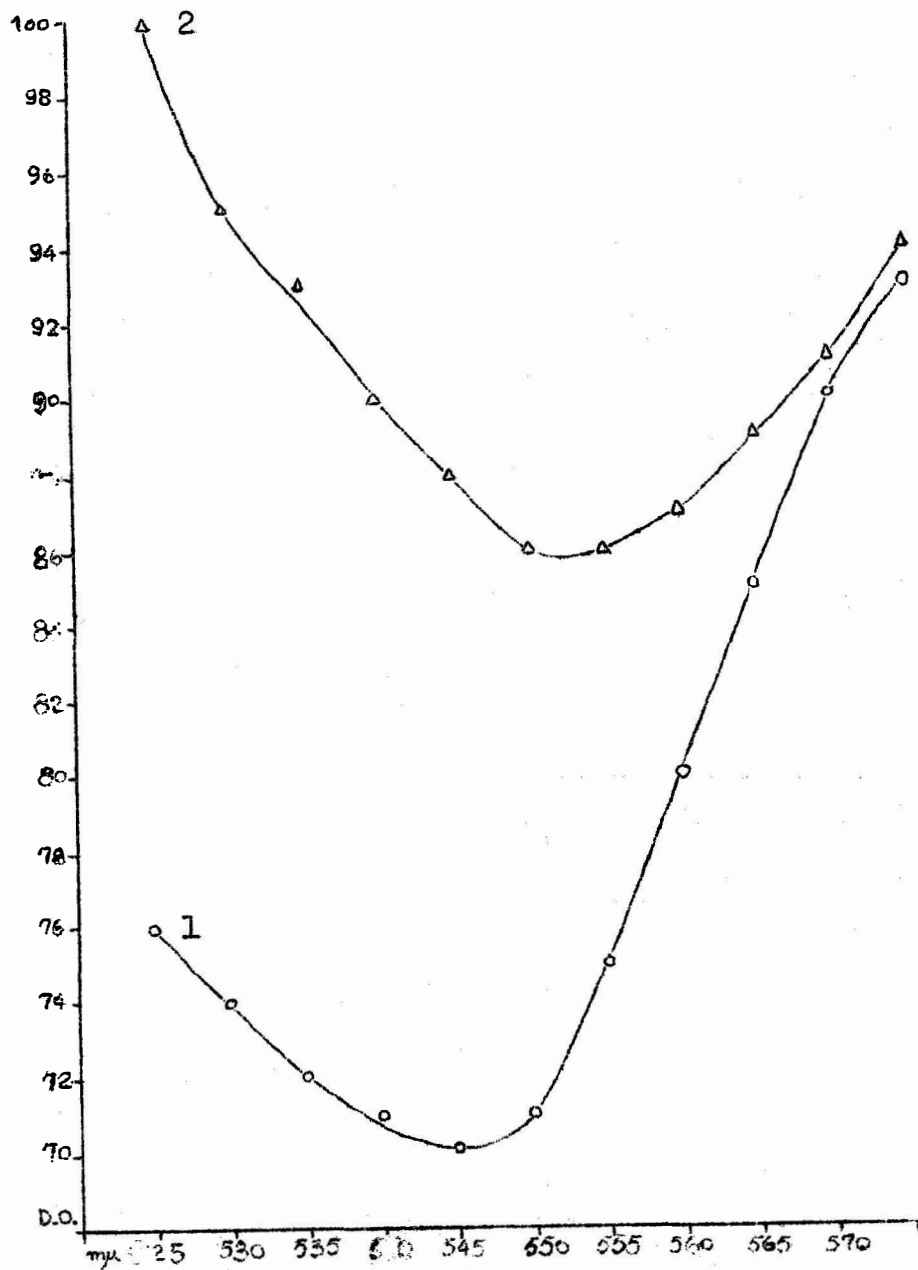
Para verificar se a depressão na curva seria ocasionada por um consumo de tiazol da solução pelo manganês, foram determinadas as densidades óticas de soluções contendo quantidades crescentes de tiazol para cada quantidade de manganês adicionada. Os resultados são apresentados no quadro 6.

QUADRO 6 - Densidades óticas das soluções contendo 90 microgramas de Mg e quantidades variáveis de Mn e tiazol amarelo

Microgramas de Mn	Mililitros de solução 0,025 % de tiazol amarelo			
	2	3	4	5
	D.O.	D.O.	D.O.	D.O.
0	12	23	30	36
100	9	17	22	29
200	10	17	23	28
300	11	18	24	28

Aparecem na 1ª coluna do quadro 6 as quantidades de manganês adicionadas. Na 2ª coluna estão as densidades óticas obtidas com as soluções contendo 2 ml de solução de tiazol a 0,025 % e concentrações crescentes de man-

GRÁFICO 5 -Curvas de transmissão de soluções contendo só magnésio e magnésio em presença de manganês.



- 1 - Curva de transmissão da laca de magnésio  
 2 - Curva de transmissão da laca de magnésio em presença de manganês

ganês. Na 3ª coluna estão as densidades óticas correspondentes a soluções contendo 3 ml de tiazol a 0,025 %. Na 4ª e 5ª colunas estão as densidades óticas correspondentes à soluções com 4 e 5 ml de tiazol, respectivamente. Todas as soluções continham 90 microgramas de Mg, 2 ml de solução com 500 g de Ca por ml, 2 ml de polivirol a 2 % e 3 ml de NaOH 10 N em 50 ml. As leituras foram feitas com o 100 % de transmissão ajustado com uma solução sem magnésio, sem manganês, com 2 ml de polivirol a 2 %, 2 ml da solução de Ca, 2 ml de tiazol a 0,025 % e 3 ml de NaOH 10N.

Nota-se que não é pela falta de tiazol que o manganês deprime a cor do magnésio.

Uma vez que não se conhece a causa do efeito prejudicial do manganês sobre a determinação do magnésio, procurou-se remover o citado efeito através do emprego de agentes complexantes. Ensaio feito com o EDTA mostrou que essa substância é inadequada, em virtude de fornecer resultados erráticos. Já a trietanolamina, que forma um complexo muito estável com o manganês, (WELCHER, 1958), mostrou-se eficiente. Em ensaio preliminar, 1 gota de trietanolamina mostrou-se capaz de eliminar a interferência de até 100 microgramas de manganês. Para encontrar a concentração ótima de trietanolamina foram preparadas soluções contendo 60 microgramas de magnésio, 2 ml de polivirol a 2 %, 2 ml de solução contendo 500 microgramas de Ca por ml, 3 ml de solução a 0,025 % de tiazol e 3 ml de NaOH 10N num volume de 50 ml. Antes da adição do tiazol e do hidróxido de sódio, foram adicionadas quantidades crescentes de trietanolamina e de manganês. Os resultados aparecem nos quadros 7 e 8. (Ver quadros 7 e 8 na página 21).

QUADRO 7 - Densidades óticas das soluções contendo 60 microgramas de Mg e quantidades variáveis de manganês e trietanolamina.

Mililitros de solução a 5 % de trietanolamina	Microgramas de Mn			
	0	50	100	150
	D.O.	D.O.	D.O.	D.O.
0	10	7	6	5
1	11	10	10	10
2	10	10	10	10
3	10	10	10	10

QUADRO 8 - Densidades óticas das soluções contendo 60 microgramas de Mg e quantidades variáveis de manganês e de trietanolamina.

Mililitros de solução a 1 % de trietanolamina	Microgramas de Mn			
	0	100	200	300
	D.O.	D.O.	D.O.	D.O.
0	10	6	6	5
2	10	9	9	8
4	10	10	9	9
6	10	10	11	10

Na primeira coluna do quadro 7 estão as quantida

des de trietanolamina em ml de solução a 5 %. Na 2ª coluna, as densidades óticas das soluções sem manganês. Na 3ª, 4ª e 5ª colunas estão as densidades óticas das soluções que continham 100, 200 e 300 microgramas de manganês, respectivamente. Na 1ª coluna do quadro 8 aparecem as quantidades de trietanolamina em ml de solução a 1 %. Na 2ª coluna, as densidades óticas das soluções sem manganês. Na 3ª, 4ª e 5ª colunas, estão as densidades óticas das soluções contendo 100, 200 e 300 microgramas de manganês, respectivamente.

Observa-se pelo exame desses quadros que a densidade ótica das soluções permanece constante para quantidades crescentes, até 300 microgramas de manganês, quando em presença de 6 ml de solução a 1 % de trietanolamina.

Como o ensaio anterior foi feito com uma quantidade fixa de magnésio, foi feito outro, fixando a concentração de trietanolamina em 2 ml de solução a 5 % e fazendo variar as concentrações de magnésio e manganês. Os resultados obtidos encontram-se no quadro 9.

QUADRO 9 - Densidades óticas de soluções contendo 5 ml de solução de trietanolamina e quantidades variáveis de magnésio e manganês

Microgramas de Mn	Microgramas de Mg			
	0	30	60	90
	D.O.	D.O.	D.O.	D.O.
0	0	6	11	15
100	0	6	11	15
200	0	6	11	15
300	0	6	11	15

Na 1ª coluna vêm-se as quantidades em microgramas de manganês adicionadas. Na 2ª, 3ª, 4ª e 5ª colunas, as den

sidades óticas correspondentes a soluções contendo 0, 30, 60, 90 microgramas de magnésio, respectivamente. Todas as soluções continham, além dos 2 ml de solução a 5 % de trietanolamina, 2 ml de poliviól a 2 %, 2 ml de solução contendo 500 microgramas de Ca por ml, 3 ml de solução a 0,025 % de tiazol amarelo e 3 ml de NaOH 10N.

### 2.3.2. - Influência do íon $\text{Cu}^{++}$

OTTO & OTTO (1941), estudando um teste qualitativo para magnésio, constataram que o íon cobre interfere no teste. WILSON & WANDER (1950) propõem o uso de cianeto de potássio para eliminar essa interferência. YOUNG & GILL (1951) observaram que a interferência do íon cobre resume-se em uma depressão na côr, depressão essa que é inversamente proporcional à concentração em magnésio. Aproveitaram-se desse fenômeno para aumentar a sensibilidade do método, juntando sempre, aos padrões, assim como à solução a ser analisada, uma certa quantidade de cobre. BERGAMIN (1959) determinou a concentração ótima de  $\text{Cu}^{++}$  como sendo 0,5 ppm. Porém, a adição dessa quantidade de cobre às soluções a serem analisadas, como aos padrões, não elimina a interferência provocada pela variação no teor de cobre das amostras. Dessa maneira, é de interesse a remoção da ação do cobre por complexação.

A trietanolamina, como complexante do cobre, mostrou-se eficiente na eliminação da interferência desse metal. Os dados apresentados no quadro 10 ilustram esse fato.

Na 1ª coluna do quadro 10 ( Ver quadro 10 página 24) estão as quantidades em microgramas de Mg das soluções. Na 2ª coluna estão as densidades óticas das soluções que não

QUADRO 10 - Densidades óticas de soluções contendo 1 ml de solução de trietanolamina a 5 % e quantidades variáveis de magnésio e cobre

Microgramas de Mg	Microgramas de cobre				
	0	2	4	5	10
	D.O.	D.O.	D.O.	D.O.	D.O.
0	28	27	28	28	27
20	37	36	37	36	37
40	44	44	45	45	44

continham cobre. Na 3ª, 4ª, 5ª e 6ª colunas, estão as densidades óticas das soluções que continham 2, 4, 5 e 10 microgramas de cobre. Todas as soluções continham ainda, 2 ml de polivirol a 2 %, 2 ml de solução contendo 500 microgramas de Ca por ml, 1 ml de trietanolamina a 5 %, 3 ml de tiazol a 0,025 % e 3 ml de NaOH 10N.

### 2.3.3. - Influência do íon $\text{PO}_4^{\equiv}$

DROSDOFF & NEARPASS (1948) observaram que o íon fosfato intensifica a côr da laca formada. Para eliminar êsse efeito aconselharam a adição de fósforo na forma de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  em uma solução compensadora. YOUNG & GILL (1951) usaram fósforo na solução compensadora em seu método de determinação de magnésio. PIETERS, HANSEN & GEURTS (1948) encontrara que até 5 ng de  $\text{PO}_4^{\equiv}$  em 100 ml não interferem na determinação de magnésio.

Trabalhando com soluções contendo 2 ml de polivirol a 2 %, 1 ng de cálcio, 2 ml de solução a 5 % de trie



QUADRO 11 - Densidades óticas de soluções contendo quantida-  
des variáveis de fósforo e de magnésio.

Microgramas de Mg	Microgramas de P			
	0	40	80	120
	D.O.	D.O.	D.O.	D.O.
0	0	0	1	0
30	8	8	.8	8
60	14	14	14	14
90	20	20	19	20

QUADRO 12 - Densidades óticas de soluções contendo quanti-  
dades variáveis de fósforo e de magnésio

Microgramas de Mg	Microgramas de P			
	0	100	200	300
	D.O.	D.O.	D.O.	D.O.
0	0	0	2	6
30	7	7	12	14
60	13	13	20	21
90	19	19	24	25

tanolamina, 3 ml de solução a 0,05 % em tiazol amarelo e 3 ml de NaOH 10N em 50 ml, foi observada a influência do fósforo em concentrações superiores a 120 microgramas de P, conforme mostram os quadros 11 e 12. Na 1ª coluna dos 2 quadros aparecem as quantidades em microgramas de Mg nas

soluções. Na 2ª coluna, as densidades óticas de soluções que não continham fósforo. Na 3ª, 4ª e 5ª colunas do quadro 11, as densidades óticas das soluções que continham 40, 80 e 120 microgramas de P, respectivamente. Na 3ª, 4ª e 5ª colunas do quadro 12 estão as densidades óticas das soluções que continham 100, 200 e 300 microgramas de P, respectivamente.

#### 2.3.4. - Influência do íon $Fe^{+++}$

PIETERS, HANSEN & GEURTS (1948) estabeleceram que o ferro em concentração superior a 0,5 ppm interfere na determinação do Mg. pelo tiazol amarelo. CATANI, GALLO & GARGANTINI (1955) e BERGAMIN (1959), para evitar a interferência desse íon, eliminaram-no por precipitação com  $NH_4OH$ .

MEHLICH (1956), citando PEECH & ENGLISH (1944), diz que a interferência do ferro é inibida pela adição de cloridrato de hidroxilamina.

WELCHER (1948), tabelando a reação da trietanolamina com diversos íons, diz que o íon férrico é precipitado pela mesma, sendo o precipitado vermelho solúvel em excesso de reagente. WELCHER (1958) afirma que a cor alaranjada do complexo do ferro com a trietanolamina desaparece pela adição de NaOH.

Para estudar a ação da trietanolamina sobre o ferro durante a determinação do magnésio, foram preparadas soluções contendo quantidades crescentes de magnésio (0, 30, 60 e 90 microgramas) e de ferro (0, 200, 400 e 600 microgramas), 2 ml de solução de poliviól a 2 %, 2 ml de trietanolamina a 5 % e 2 ml de solução contendo 500 microgramas de  $Ca^{++}$  por ml, 3 ml de solução de tiazol a 0,05 % e 3 ml de NaOH 10N.

QUADRO 13 - Densidades óticas de soluções contendo 2 ml de solução de trietanolamina a 5 %, quantidades variáveis de ferro e de magnésio

Microgramas de Fe	Microgramas de Mg			
	0	30	60	90
	D.O.	D.O.	D.O.	D.O.
0	0	7	13	20
200	0	6	13	19
400	0	7	13	19
600	0	7	13	20

Na 1ª coluna estão as quantidades de ferro adicionadas às diversas soluções. Na 2ª coluna estão as densidades óticas das soluções que não continham magnésio. Na 3ª, 4ª e 5ª colunas, as densidades óticas das soluções que continham 20, 60 e 90 microgramas de magnésio, respectivamente.

Nota-se que 2 ml de solução a 5 % de trietanolamina são suficientes para eliminar a interferência de até 600 microgramas de ferro.

### 2.3.5. - Influência do íon $Al^{+++}$

O alumínio interfere na determinação do magnésio pelo tiazol amarelo, diminuindo a cor da laca formada. Sendo o hidróxido de alumínio solúvel no excesso de hidróxido de sódio usado para a precipitação do hidróxido de magnésio, SANDELL (1959) julga que a diminuição da intensidade da cor seja devida a uma adsorção do alumínio sobre o hidróxido de magnésio, resultando numa menor adsorção do corante tiazol

anarelo. PIETERS? HANSEN & GEURTS (1948), estudando a adaptação do método do tiazol anarelo à determinação de magnésio em água e em silicatos, concluíram que o alumínio, em quantidades maiores que 0,05 mg de  $Al^{+3}$  por 100 ml, interfere.

DROSDOFF & NEARPASS (1948), seguindo indicação de PEECH & ENGLISH (1944), usaram uma solução compensadora contendo alumínio, que, adicionada aos padrões e às soluções a serem analisadas, diminuiu o erro devido à variação do teor de alumínio nas amostras.

YOUNG & GILL (1951), adaptando o método à determinação de magnésio em plantas, também usaram uma solução compensadora contendo alumínio.

MEHLICH (1956) encontrou que o alumínio tem pequeno efeito sobre as soluções de baixa concentração de magnésio, mas deprime a cor em níveis mais altos de magnésio. Esse mesmo autor conseguiu eliminar a interferência do alumínio pelo uso de EDTA e por isso conservou o uso de alumínio na solução compensadora.

WELCHER (1958) afirma que a trietanolamina forma um complexo com o alumínio, o que pode ser usado para mascarar a ação desse metal sobre a determinação de cálcio e magnésio pelo EDTA.

Entretanto, para eliminar a ação do alumínio na determinação do magnésio pelo tiazol anarelo, a trietanolamina não é eficiente, conforme demonstram os dados do quadro 14.

Para obtenção desses dados foram preparadas soluções contendo 0, 30, 60 e 90 microgramas de magnésio, 2 ml de solução de polivirol a 2 %, 2 ml de trietanolamina a 5 % e 2 ml de solução contendo 500 microgramas de  $Ca^{++}$  por mili

QUADRO 14 - Densidades óticas de soluções contendo 2 ml de solução de trietanolamina, quantidades variáveis de magnésio e de alumínio

Microgramas de Al	Microgramas de Mg			
	0	30	60	90
	D.O.	D.O.	D.O.	D.O.
0	0	7	13	19
100	0	6	11	17
200	0	4	8	14
300	1	2	6	9

litro e quantidades crescentes de alumínio ( 0, 100, 200 e 300 microgramas de  $Al^{+3}$ ), 3 ml de solução de tiazol a 0,05 % e 3 ml de NaOH 10N em 50 ml.

Na 1ª coluna do quadro 14 aparecem as quantidades de Al adicionadas. Na 2ª coluna, as densidades óticas das soluções contendo 0 microgramas de Mg e quantidades crescentes de alumínio. Na 3ª, 4ª e 5ª colunas, as densidades óticas das soluções que continham 30, 60 e 90 microgramas de magnésio respectivamente.

Observa-se que o efeito notado por MEHLICH(1956) da depressão da cor em níveis mais altos de magnésio, não foi eliminado pela adição de trietanolamina.

O ácido cítrico é um bom complexante do alumínio. WELCHER (1948) diz que 50 ml de uma solução contendo 50 ng do mesmo, impede a precipitação de até 40 ng de alumínio.

Para experimentar a ação do ácido cítrico na eliminação da interferência do alumínio, foram preparadas soluções contendo 30 microgramas de magnésio, 2 ml de poli-

viol a 2 %, 2 ml de trietanolamina a 5 %, 2 ml de solução contendo 500 micrograms de  $\text{Ca}^{++}$  por ml, quantidades crescentes de alumínio ( 0, 1, 2 e 3 ml de solução contendo 100 microgramas de alumínio por ml) e concentrações crescentes de ácido cítrico ( 0, 1, 2, 3, 4 e 5 ml de solução aquosa a 10 % de ácido cítrico) 3 ml de tiazol amarelo a 0,05 % e 3 ml de NaOH 10N em 50 ml. Os resultados aparecem no quadro 15.

QUADRO 15 - Densidades óticas de soluções contendo 30 microgramas de Mg e quantidades variáveis de ácido cítrico e alumínio

Mililitros de solução a 10 % de ácido cítrico	Microgramas de Al			
	0	100	200	300
	D.O.	D.O.	D.O.	D.O.
0	20	17	15	3
1	19	17	14	12
2	20	18	17	17
3	20	19	19	17
4	19	20	20	20
5	20	20	20	21

Na 1ª coluna do quadro 15 estão as quantidades de ácido cítrico adicionadas. Na 2ª coluna, as densidades óticas das soluções que não continham alumínio. Na 3ª, 4ª e 5ª colunas, as densidades óticas das soluções que continham 100, 200 e 300 microgramas de alumínio, respectivamente.

Apesar de se ter mostrado eficiente, o ácido cítrico é muito sujeito a fungos, o que é uma séria restrição ao seu uso. Além disso, o desenvolvimento da cor da laca do magnésio com o tiazol, é muito demorada em presença de ácido cítrico. Foram necessários cerca de 90 minutos para alcançar a máxima densidade ótica nas soluções contendo 5 ml de áci-

do cítrico a 10 %.

MARTEL & CALVIN (1953), descrevendo métodos de determinação da constante de estabilidade de diversos quelatos, estabeleceram que o complexo de alumínio com ácido salicílico tem uma constante de estabilidade da ordem de  $10^{14}$ .

Para tentar o uso do ácido salicílico na eliminação da interferência do alumínio na determinação do magnésio pelo tiazol amarelo, foram preparadas soluções contendo 90 microgramas de magnésio, 2 ml de solução de poliviol a 2 %, 2 ml de trietanolamina a 5 %, 2 ml de solução contendo 500 microgramas de  $\text{Ca}^{++}$  por ml, 0, 2, 4 e 8 ml de solução hidroalcoólica de ácido salicílico a 0,25 % ( 250 mg de ácido dissolvidos em 100 ml de álcool a 50 % ) 0, 200 e 400 microgramas de alumínio, 3 ml de solução a 0,05 % de tiazol amarelo e 3 ml de NaOH 10N em 50 ml. As densidades óticas de tais soluções aparecem no quadro 16.

QUADRO 16 - Densidades óticas de soluções contendo 90 microgramas de Mg e quantidades variáveis de Al e ácido salicílico

Microgramas de Al	Mililitros de solução a 0,25 % de ácido salicílico			
	0	2	4	8
	D.O.	D.O.	D.O.	D.O.
0	14	14	15	14
200	11	12	13	15
400	0	6	10	15

Na 1ª coluna do quadro 16 aparecem as quantidades de Al adicionadas. Na 2ª coluna as densidades óticas obtidas com as soluções que não continham ácido salicílico. Na 3ª,

*Bergamini*

4ª e 5ª colunas, as densidades das soluções que continham 2, 4 e 8 ml de solução a 0,25 % de ácido salicílico, respectivamente.

Observa-se que 8 ml de solução a 0,25 % de ácido salicílico são suficientes para eliminar a ação de até 400 microgramas de Al.

Para verificar se o efeito do ácido salicílico se estendia às soluções com diversos níveis de magnésio, foram preparadas soluções contendo quantidades variáveis de Mg (0, 30, 60 e 90 microgramas) e quantidades variáveis de Al (0, 100, 200 e 400 microgramas) com uma quantidade fixa de ácido salicílico (4 ml de solução a 0,5 % em álcool 50 %). Todas as soluções continham 2 ml de polivirol a 2 %, 2 ml de trietanolamina a 5 % e 2 ml de solução contendo 500 microgramas de  $Ca^{++}$  por ml. Os resultados desse ensaio estão no quadro 17.

QUADRO 17 - Densidades óticas de soluções contendo 20 mg de ácido salicílico e quantidades variáveis de alumínio e magnésio

Microgramas de Mg	Microgramas de Al			
	0	100	200	400
	D.O.	D.O.	D.O.	D.O.
0	1	1	1	0
30	6	7	6	6
60	12	12	12	11
90	17	19	18	18

Na 1ª coluna aparecem as quantidades de ~~Mg~~ em mg ~~microgramas~~. Na 2ª coluna as densidades óticas obtidas com as soluções que não continham alumínio. Na 3ª, 4ª e 5ª colunas as densidades óticas das soluções que continham 100, 200 e



400 microgramas de alumínio, respectivamente.

### 2.3.6. - Influência do Cálcio.

KOLTHOFF (1927) verificou que o cálcio intensifica a cor da laca formada pela precipitação do magnésio em presença do tiazol amarelo. LUDWIG & JOHNSON (1942), YOUNG & GILL (1951), PIETERS, HANSEN & GEURTS (1948), MAZOYER (1953), DROSDOFF & NEARPASS (1948) e a maioria dos outros autores, que estudaram o método, usaram a intensificação da cor provocada pelo cálcio para melhorar o método.

BERGAMIN (1959) determinou como sendo de 50 ppm a concentração ótima de cálcio.

Em presença de álcool polivinílico e de trietanolamina, a melhor concentração parece ser de 20 ppm, isto é, 1 mg de  $Ca^{++}$  num volume de 50 ml. Os dados do quadro 18 ilustram esse fato. Esses dados foram obtidos com soluções contendo quantidades crescentes de magnésio ( 0, 30, 60 e 90 microgramas) e de cálcio 90, 1, 2 e 3 ml de solução contendo 500 microgramas por ml), 2 ml de solução a 2 % de alcool polivinílico, 2 ml de solução a 5 % de trietanolamina, 3 ml de tiazol a 0,05 % e 3 ml de NaOH 10N, num volume de 50 ml. (Ver quadro 18 na página 34).

Na primeira coluna aparecem as quantidades em microgramas de cálcio adicionadas. Na segunda, terceira, quarta e quinta colunas do quadro 18, as densidades obtidas com as soluções que continham 0, 30, 60 e 90 microgramas de magnésio, respectivamente.

QUADRO 18 - Densidades óticas de soluções contendo quantida-  
des variáveis de cálcio e magnésio

Microgramas de Ca	Microgramas de Mg			
	0	30	60	90
	D.O.	D.O.	D.O.	D.O.
0	0	4	8	12
500	0	5	10	14
1000	0	7	12	18
1500	0	6	12	18

#### 2.4. - Concentração do corante

O amarelo de tiazol adsorvido sôbre o hidróxido de magnésio fica em equilíbrio com o corante em solução. Des-  
sa maneira, para que a densidade da laca formada seja propor-  
cional à concentração de magnésio na solução, é necessário  
um certo excesso de corante. O alcance de um método colori-  
métrico, baseado na formação dessa laca, é, dentro de certos  
limites, função da quantidade de tiazol na solução. Porém,  
como bem acentuaram GLEMSER & DAUTZENBERG (1952), não se de-  
ve usar grande excesso de corante, desde que a densidade ó-  
tica das soluções cresce com o aumento da concentração do  
mesmo, tornando em casos extremos, impraticável a leitura  
da transmissão de tais soluções.

PIETERS, HANSSEN & GEURTS observaram que a quanti-  
dade ótica de tiazol é uma variável que depende da concentra-  
ção em  $\text{Ca}^{++}$  e em cloreto de sódio da solução.

Para determinar a quantidade mínima de corante necessária para a determinação de até 150 microgramas de magnésio num volume final de 50 ml de solução, foram preparadas soluções contendo 2 ml de solução a 2 % de poliviól, 2 ml de solução de trietanolamina a 5 %, 2 ml de solução contendo 500 microgramas de Ca por ml e 2 ml de solução de ácido salicílico a 1 %, quantidades variáveis de magnésio ( 0, 50, 100, 150 microgramas), quantidades variáveis de tiazol amarelo ( 1,5 2,0 2,5 3,0 3,5 e 4,0 ml de solução do corante da Merck a 0,05 % ) e 2 ml de solução de NaOH 10 N num volume de 50 ml. As densidades óticas dessas soluções aparecem no quadro 19

QUADRO 19 - Densidades óticas de soluções contendo quantidades variáveis de magnésio e de tiazol amarelo

Mililitros de solução de tiazol a 0,05 %	Microgramas de Mg			
	0	50	100	150
	D.O.	D.O.	D.O.	D.O.
1,5	0	10	15	15
2,0	8	17	23	23
2,5	15	24	31	34
3,0	21	30	39	46
3,5	28	37	46	55
4,0	31	42	51	60

Na 1ª coluna do quadro 19 aparecem as quantidades de corante em ml de solução a 0,05 %. Na 2ª, 3ª, 4ª e 5ª colunas, estão as densidades óticas das soluções contendo 0, 50, 100 e 150 microgramas de magnésio respectivamente.

Nota-se que 3,5 ml de solução a 0,05 % de tiazol Merck são suficientes para a determinação de até 150 micro-

gramas de magnésio. Pelo exame dos gráficos 1, 2 e 3, concluímos que se essa quantidade é suficiente quando se usa tiazol Merck, forçosamente o será quando usarmos os tiazóis Eastman e Harleco.

#### 2.5. - Concentração do colóide protetor e do hidróxido de sódio

Como colóide protetor para manter a laca de hidróxido de magnésio-corante em suspensão, foi usado o álcool polivinílico, conforme recomendam YOUNG & GILL (1951):

A quantidade usada foi de 2 ml de solução a 2 % de "Elvanol" 71-30 da "Du Pont", que se mostrou eficiente para manter em suspensão a laca formada por 150 microgramas de magnésio durante 3 horas, no mínimo.

MAZOYER (1953) determinou que é necessária uma quantidade de NaOH suficiente para manter um pH acima de 12 e usou 2 ml de solução 10 N de NaOH, num volume final de 13 ml.

YOUNG & GILL (1951) afirmam que são necessários 20 equivalentes miligramas de NaOH em um volume de 11 ml, quantidades esta que permite uma variação na acidez da amostra, sem que haja mudança de cor.

Empregando a concentração aconselhada por MEHLICH (1956), que usa quantidade de álcali suficiente para garantir uma solução final 0,4 N em NaOH, foi observada ligeira variação na cor da solução final devida a variação da acidez da amostra. Passando a usar 3 ml de solução 10 N (o que contribui para uma solução final 0,6 N em NaOH) desapareceu aquela variação.

2.6. - Preparo e uso das soluções

2.6.1. - Solução de tiazol amarelo

YOUNG & GILL (1951) prepararam uma solução 0,5 % de tiazol amarelo em álcool etílico a 50 % e afirmam que a mesma se conserva por muito tempo, quando ao abrigo da luz. Por diluição, prepararam uma solução 0,02 %, que foi usada na determinação.

Uma solução concentrada, preparada conforme YOUNG & GILL, teve uma duração de 5 meses, isto é, durante esse período, essa solução foi testada periodicamente, e as densidades óticas das soluções preparadas a partir dela não apresentaram variação.

As soluções de tiazol amarelo foram preparadas da seguinte maneira: Foram dissolvidos 0,500 g de tiazol amarelo em 50 ml de álcool absoluto e o volume foi completado a 100 ml com água destilada. A solução foi mantida ao abrigo da luz.

Dessa solução prepararam-se outras mais diluídas, conforme a necessidade.

2.6.2. - Soluções de álcool polivinílico, trietanolanina e ácido salicílico

A solução a 2 % de álcool polivinílico foi preparada da seguinte maneira: Transferiram-se 20 g de "Elvanol" 71-30 (Du-Pont) para copo com 300 ml de água destilada fria e agitou-se com agitador mecânico até conseguir-se uma suspensão homogênea. Sem interromper a agitação, adicionaram-se mais ou menos 600 ml de água à temperatura de ebulição. Mantiveram-se a temperatura e a agitação pelo tempo necessário para conseguir uma solução límpida. Deixou-se esfriar

e completou-se o volume a 1 litro. Essa solução, se mantida à temperatura ambiente, é sujeita a fungos. No refrigerador, conserva-se por muito tempo.

A solução a 5 % de trietanolamina foi preparada, transferindo-se 50 ml de trietanolamina para balão volumétrico de 1 litro, contendo mais ou menos 500 ml de água destilada e completando o volume. Essa solução se conserva bem em frasco escuro.

Prepara-se a solução a 1 % de ácido salicílico, dissolvendo-se 10 g de ácido em 500 ml de álcool etílico e completando-se o volume a 1 litro com água destilada. Esta solução se conserva bem.

Os três últimos reativos e mais a solução de cálcio podem ser reunidos em uma só solução para facilidade de uso. Para tanto, tomam-se 100 ml de solução contendo 500 microgramas de  $\text{Ca}^{++}$  por ml, juntam-se 100 ml de solução de álcool polivinílico a 2 %, 100 ml de solução a 5 % de trietanolamina, 100 ml de solução a 1% de ácido salicílico e 100 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada. Cada 10 ml dêsse "Reativo Misturado" contém 2 ml da solução de cálcio, 2 ml da solução de trietanolamina a 5 %, 2 ml da solução de álcool polivinílico a 2 % e 2ml de solução de ácido salicílico a 1 % . Essa solução conserva-se muito bem.

## 3. - APLICAÇÕES DO MÉTODO

4 3.1. - Determinação do magnésio em soluções puras

Reativos usados:

- a) Solução de álcool polivinílico a 2 % preparada como em 2.6.2
- b) Solução de trietanolamina a 5 %, preparada como em 2.6.2.;
- c) Solução contendo 500 microgramas de cálcio por ml: foram pesados 0,6250 g de  $\text{CaCO}_3$  p.a., passados para copo de 400 ml, juntaram-se 100 ml de água destilada, 3 ml de HCl (1+1), levados à ebulição por 5 minutos, passados para balão volumétrico de 500 ml e o volume foi completado.
- d) Solução de ácido salicílico a 1 % preparada como em 2.6.2
- e) Reativo misturado - preparado como em 2.6.2
- f) Solução de tiazol amarelo a 0,05 % preparada como em 2.6.1
- g) Solução de NaOH 10 N : foram pesados 400 g de NaOH p.a. isentos de carbonato, passados para copo de 1000 ml, contendo mais ou menos 800 ml de água destilada. Esperada esfriar a solução, foi filtrada através de filtro de vidro sinterizado e passada para balão volumétrico de 1000 ml e o volume foi completado.
- h) Padrões de magnésio : foi aquecida uma certa quantidade de  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  em cápsula de porcelana a 250°C-300°C até pêso constante. Pesados 2,4751 g dêsse sal, foram passados para balão volumétrico de 500 ml contendo mais ou menos 200 ml de água destilada, juntados 2 ml de HCl e completado o volume. Essa solução continha 1 mg de Mg por

ml. Transferiram-se 0, 2,5, 5, 7,5, 10, 12,5 e 15 ml dessa solução para balões volumétricos de 100 ml, juntaram-se 1 ml de HCl e completou-se o volume. Essas soluções continham 0, 25, 50, 75, 100, 125 e 150 microgramas de Mg por mililitro.

Relação entre a concentração em magnésio e a densidade ótica dos padrões:

Transferiu-se 1 ml de cada padrão preparado como em 3.1.(h) para balões volumétricos de 50 ml, juntaram-se 10 ml do reativo misturado, 3 ml da solução de tiazol amarelo a 0,05 % e 3 ml de NaOH 10N. Completou-se o volume e fizeram-se as leituras das densidades óticas no colorímetro "Klett-Summerson", usando o filtro nº 54 e acertando-se a densidade ótica 0 do aparelho com o padrão contendo 0 microgramas de magnésio.

#### Marcha analítica:

Para testar o método colorimétrico do tiazol amarelo na determinação do magnésio, foi preparado um extrato sintético contendo os principais íons interferentes. A certa quantidade dessa solução, foram adicionados padrões de magnésio e este foi determinado, ao mesmo tempo que em soluções contendo só magnésio, sem os interferentes. Foi seguido o seguinte método:

Para balões volumétricos de 50 ml foram transferidos 0, 1, 2, 3, 4 e 5 ml de padrão, contendo 30 microgramas de Mg por mililitro.

Obtidas 2 séries de padrões, foram adicionados a cada balão de uma delas, 10 ml de solução contendo 300 microgramas de manganês, 100 microgramas de fósforo, 400 microgramas de alumínio e 400 microgramas de ferro.



Todos os frascos receberam em seguida 10 ml do reativo misturado, 3 ml de solução a 0,05 % de tiazol amarelo e 3 ml de solução de NaOH 10 N. Completou-se o volume, e 15 minutos após a adição do último reativo, fizeram-se as leituras das transmissões em um espectrofotômetro "Beckman", modelo B, com prisma regulado em 545 milimicrons.

As densidades óticas dessas soluções aparecem no quadro 20.

QUADRO 20 - Densidades óticas de soluções contendo quantidades variáveis de magnésio, em presença e em ausência dos íons interferentes

	Microgramas de magnésio					
	0	30	60	90	120	150
	D.O.	D.O.	D.O.	D.O.	D.O.	D.O.
Sen extrato sintético	0	7	13	19	25	30
Com extrato sintético	0	7	12	18	24	30

Observa-se que o ferro, o alumínio, o manganês e o fósforo, nas condições estipuladas e nas quantidades adicionadas não interferem na determinação do magnésio.

### 3.2. - Determinação do Mg em plantas

Reativos usados:

- a) Solução de ácido clorídrico (1+1)
- b) Solução de ácido clorídrico (1+9)
- c) descrito em 3.1. (a)
- d) descrito em 3.1. (b)
- e) descrito em 3.1. (c)

f) descrito em 3.1. (d)

g) descrito em 3.1. (e)

h) descrito em 3.1. (f)

i) descrito em 3.1. (g)

j) descrito em 3.1. (h)

Marcha analítica:

1 g do material sêco e moído foi incinerado a 500-550° centígrados, em cápsula de porcelana. Adicionaram-se 10 ml de HCl (1+1) e evaporou-se a sêco em banho maria. O material foi dissolvido com 20 ml de HCl (1+9) e filtrado, através de papel de filtro SS 589 faixa branca, para balão volumétrico de 100 ml. Dessa solução transferiu-se 1 ml para balão volumétrico de 50 ml, juntaram-se 10 ml de reativo misturado e daqui por diante, procedeu-se como em 3.1.

Para testar o método foi feita nova determinação, adicionando-se 1 ml do padrão que continha 50 microgramas de magnésio por ml a cada solução.

Os resultados obtidos na determinação do magnésio em 10 amostras de diversos vegetais, aparecem no quadro 21. ( Ver quadro 21 na página 43).

Na 1ª coluna do quadro 21 estão os vegetais analisados. Na 2ª coluna, as quantidades em microgramas de magnésio encontrados em 10 mg do material. Na 3ª coluna, as quantidades em microgramas de Mg adicionados. Na 4ª coluna, os totais da soma das quantidades da 2ª coluna com as quantidades da 3ª coluna. Na 5ª coluna, estão as quantidades em microgramas de magnésio encontradas em 10 mg do material, adicionados de 50 microgramas de Mg, e na 6ª coluna, os desvios percentuais calculados pela equação :

QUADRO 21 - Resultados da determinação de Mg em vegetais

VEGETAIS	Microgramas de Mg em 10 mg do material	Microgramas de Mg adicionado	Total calculado	Total encontrado	Desvio %
Fólia de algodão	75	50	125	125	0
Capim gordura	23	50	73	73	0
Fólia de cana 1	26	50	76	78	+ 2,6
Cólmo da cana 1	2	50	52	52	0
Fólia de cana 2	30	50	80	80	0
Cólmo de cana 2	8	50	58	57	- 1,7
Milho integral	5	50	55	57	+ 3,5
Capim colônião	55	50	105	105	0
Trevo branco	61	50	111	110	- 0,9

$$d = \frac{Te \cdot 100}{Tc} - 100$$

onde Te é o Total encontrado e Tc o Total calculado.

### 3.3. - Determinação do teor trocável em solos

Reativos usados:

a) Solução de ácido nítrico 0,05 N

b) descrito em 3.1. (a)

c) descrito em 3.1. (b)

d) descrito em 3.1. (c)

e) descrito em 3.1. (d)

f) descrito em 3.1. (e)

g) descrito em 3.1. (f)

h) descrito em 3.1. (g)

i) descrito em 3.1. (h)

Marcha analítica:

A extração do magnésio trocável dos solos foi feita por agitação de 10 g de solo com 100 ml de  $\text{HNO}_3$  0,05 N durante 15 minutos em aparelho de Wagner a 30-40 rpm, segundo CATANI & GARGANTINI (1955) e CATANI & KUPPER (1949).

Tomaram-se 5 ml do extrato filtrado, passaram-se para balão volumétrico de 50 ml; juntaram-se 10 ml do reativo misturado e daí por diante, como em 3.1.

Ao mesmo tempo, tomaram-se 5 ml do extrato, juntou-se 1 ml de padrão de magnésio contendo 50 microgramas por ml e procedeu-se à determinação. Os resultados obtidos encontram-se no quadro 22. ( Ver quadro 22 na página 45).

Na 1ª coluna do quadro 22 estão as terras analisadas. Na 2ª coluna, as quantidades em microgramas de magnésio encontradas em 5 ml do extrato. Na 3ª coluna, as

QUADRO 22 - Resultados da determinação do teor trocável de Mg em solos

TERRAS	Microgramas de Mg em 5 ml do extrato	Microgramas de Mg adicionados	Total calculado	Total encontrado	Desvio %
Terra Roxa 1	75	50	125	126	+0,8
Terra Roxa 2	90	50	140	145	+3,5
Terra Roxa 3	64	50	114	110	-3,6
Arenito de Baurú 1	46	50	96	100	+4,0
Arenito de Baurú 2	35	50	85	85	0
Glacial 1	10	50	60	62	+3,3
Glacial 2	15	50	65	65	0
Massapé 1	63	50	113	115	+1,8
Massapé 2	48	50	98	100	+2,0
Massapé 3	40	50	90	91	+1,1

quantidades de magnésio adicionadas a 5 ml do extrato; na 4ª coluna, o total de microgramas de magnésio proveniente da soma das quantidades das 2ª e 3ª colunas. Na 5ª coluna, estão as quantidades em microgramas de Mg encontrados na determinação de 5 ml de extrato, adicionados de 50 microgramas de magnésio. Na 6ª coluna, estão os desvios percentuais calculados como em 3.2. O teor trocável em equivalentes miligramas de  $Mg^{++}$  por 100 g de solo pode ser calculado, multiplicando-se por 0,00833 os valores da 2ª coluna.

#### 3.4. - Determinação do teor total em solos

Reativos usados:

Os mesmos de 3.2.

Marcha analítica:

A decomposição do solo foi feita pela fusão com carbonato de sódio, na proporção de 1 g de solo para 5 gramas de carbonato. Fundido o material, foi o mesmo transferido para cápsula de porcelana, juntaram-se 15 ml de HCl e levou-se a secar em banho-maria. Retomaram-se com 20 ml de HCl (1+9), filtrou-se para balão volumétrico de 100 ml e o volume foi completado. Transferiram-se 2 ml dessa solução para balão volumétrico de 50 ml, adicionaram-se 10 ml do reativo misturado e daqui por diante como em 3.2.2.

Ao mesmo tempo passaram-se 2 ml do extrato para balão volumétrico de 50 ml, adicionaram-se 1 ml do padrão contendo 50 microgramas de Mg por ml, 10 ml do reativo misturado e em seguida como em 3.2.2.

Os resultados obtidos aparecem no quadro 23. (Ver quadro 23 na página 47).

QUADRO 23 - Resultados da determinação do teor total de Mg em solos

TERRAS	Microgramas de Mg encontrado	Microgramas de Mg adicionado	Mg calculado	Mg encontrado	Desvio %
Glacial 1	12	50	62	62	0
Glacial 2	15	50	65	65	0
Glacial 3	10	50	60	62	+ 3,3
Roxa 1	22	50	72	73	+ 1,3
Roxa 2	25	50	75	72	- 4,0
Arenito 1	26	50	76	75	- 1,4
Arenito 2	24	50	74	73	- 1,4
Arenito 3	28	50	78	80	+ 2,5
Massapé 1	17	50	67	66	- 1,5
Massapé 2	20	50	70	72	+ 2,8

*Bejamin*

São apresentados na 1ª coluna as terras usadas. Na 2ª coluna, as quantidades de magnésio encontradas em 2 ml do extrato (20 mg de solo). Na 3ª coluna, as quantidades de magnésio adicionadas. Na 4ª coluna, estão as quantidades totais de magnésio calculadas pela soma do valor que aparece na 2ª coluna com o da 3ª coluna. Na 5ª coluna, estão as quantidades totais de magnésio encontradas e na 6ª coluna, as desvios percentuais calculados pela equação:

$$d = \frac{te \times 100}{tc} - 100$$

onde d é o desvio percentual, te é o total encontrado e tc é o total calculado. A porcentagem de MgO total nos solos pode ser calculada, multiplicando-se os valores da 2ª coluna por 0,00833.

#### 4. - RESUMO E CONCLUSÕES

O presente trabalho relata e apresenta os resultados obtidos do estudo efetuado sobre o método colorimétrico do tiazol amarelo de determinação do magnésio.

Foram estudados os seguintes aspectos do método:

- a) Comportamento de 3 marcas de tiazol amarelo com relação à determinação do magnésio.
- b) Comprimento de onda mais adequado para a determinação do magnésio.
- c) Interferência do manganês e sua eliminação pelo uso da trietanolamina.
- d) Interferência do ferro e sua eliminação pela trietanolamina.
- e) Interferência do fósforo em presença de trietanolamina.



- f) Interferência do alumínio, sua eliminação com ácido cítrico e ácido salicílico.
- g) Influência do cobre em presença de trietanolamina.
- h) Influência do cálcio.
- i) Concentração dos diversos reativos : tiazol amarelo, alcool polivinílico, hidróxido de sódio.
- j) Aplicação do método em soluções puras, contendo diversos íons interferentes.
- k) Aplicação do método na determinação do magnésio em plantas.
- l) Aplicação do método na determinação do teor trocável em solos.
- m) Aplicação do método na determinação do teor total em solos.

Os dados obtidos permitem as seguintes conclusões:

1) As três marcas de tiazol amarelo estudadas , (Eastman, Merck e Harleco ), têm a mesma curva de transmissão, tanto em solução pura, quanto em presença de NaOH. Forman lacas com o magnésio, que também apresentam a mesma curva de transmissão.

2) O melhor comprimento de onda para a determinação do magnésio com o tiazol amarelo está entre 545 e 550 milimicrons, para as marcas de tiazol estudadas.

3) O manganês interfere na determinação do magnésio de uma maneira ainda um tanto obscura, aumentando a densidade ótica das soluções sem magnésio e deprimindo-as nas soluções que contêm magnésio. A interferência de, no mínimo, 300 microgramas de manganês, é eliminada por 2 ml de solução a 5 % de trietanolamina, num volume final de 50 ml.

4) O fósforo interfere quando em quantidades su-

periores a 120 microgramas, em soluções que contenham até 150 microgramas de magnésio num volume final de 50 ml.

5) Até 600 microgramas de ferro não interferem na determinação de até 90 microgramas de Mg num volume de 50 ml, quando em presença de 2 ml de trietanolamina a 5 %.

6) O cobre não tem influência quando em presença de trietanolamina.

7) O alumínio interfere, deprimindo a cor da laca formada pelo hidróxido de magnésio em presença de tiazol amarelo. A depressão da cor provocada pelo alumínio pode ser eliminada pelo ácido cítrico e pelo ácido salicílico, sendo o último o mais indicado. 2 ml de uma solução de ácido salicílico são suficientes para eliminar a ação de, no mínimo, 400 microgramas de alumínio na determinação de até 150 microgramas de magnésio, num volume de 50 ml.

8) O cálcio acentua a cor da laca de magnésio, sendo que a quantidade ótima é da ordem de 1 mg de cálcio para soluções contendo até 90 microgramas de magnésio, num volume final de 50 ml.

9) 3,5 ml de solução a 0,05 % de tiazol amarelo são suficientes para a determinação de até 150 microgramas de magnésio num volume final de 50 ml.

10) O método colorimétrico do tiazol amarelo pode ser aplicado à determinação do magnésio em plantas, diretamente no extrato, sem a necessidade do uso de solução compensadora contendo alumínio, manganês, cobre e fósforo.

11) O teor trocável de magnésio em solos pode ser determinado, pelo método proposto e nas condições estabelecidas, diretamente em uma alíquota do extrato, sem a necessidade de eliminação do ferro, alumínio, manganês, e sem o

*Beccomin*

-51-

uso de solução compensadora, contendo manganês, cobre, fósforo, alumínio.

12) O teor total de magnésio em solos pode ser determinado pelo método proposto, diretamente em uma alíquota do extrato, dispensando uma prévia eliminação dos elementos interferentes.

+++

No. 15.960  
USP - ESALQ  
DIVISÃO DE BIBLIOTECA  
E DOCUMENTAÇÃO

Bergamin

5 - LITERATURA CITADA

BIBLIOTECA -52-  
ESCOLA SUPERIOR DE  
AGRICULTURA "LUIZ DE QUEIROZ"

- BERGAMIN, H. 1959 - O método do tiazol amarelo na determinação do teor trocável de magnésio em solos. Trabalho apresentado ao 7º Congresso Brasileiro de Ciência do Solo. (No prelo dos "Anais do 7º Congresso Brasileiro de Ciência do Solo).
- BURRIET-MARTI, F. & J. RAMIREZ MUÑOZ, 1957 - Flame Photometry. Amsterdam-Elsevier Publishing Co. 531 p.
- CATANI, R.A. & J.R. GALLO, 1951 - A extração do manganês e suas formas de ocorrência em alguns solos do Estado de São Paulo. *Bragantia*, 11:255-266.
- CATANI, R.A., J.R. GALLO & H. GARGANTINI, 1955 - Amostragem de solo, métodos de análise, interpretação e indicações gerais para fins de fertilidade. Boletim nº 69 - Instituto Agronômico do Estado - Campinas - 28 pp.
- CATANI, R.A. & A. KUPPER, 1949 - As formas "trocável" e "fixa" dos cátions  $K^+$ ,  $Ca^{++}$  e  $Mg^{++}$  nos solos do estado de S. Paulo - *Bragantia*, 9:185-192.
- DAVIS, S., 1955 - A Flame Photometric Method for the Determination of Plasma Magnesium After Hidroxiquinoline Precipitation. *J. Biol. Chem.* 216:643-651.
- DROSDOFF, M. & D.C. NEARPASS, 1948 - Quantitative Microdetermination of Magnesium in Plant Tissue and Soil Extracts. *Anal. Chem.* 20:673-674.
- EASTMAN, 1958 - Eastman Organic Chemicals, List. nº 41. Rochester, N.Y. - Eastman Kodak Co.
- GARNER, R.J., 1946 - Colorimetric Determination of Magnesium in Plasma or Serum by Means of Titan Yellow. *The Biochem J.* 40:828-831.

- GILLAN, W.S., 1941 - A Photometric Method for the Determination of Magnesium. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 13:499-501.
- GINSBERG, H., 1939 - *Z. Elektrochem.*, 45:829 (original não consultado; citado por GLEMSER, 1946 - *Z. Anal. Chem.* 136:254-261).
- GLEMSER, O. & W. DAUTZENBERG, 1952 - Zur colorimetrischen bestimmung des magnesiums mit titangelb. *Freseius Z. Anal. Chem.* 136:254-261.
- HUNTER, J.G., 1950 - An Absorptiometric Method for the Determination of Magnesium. *The Analyst*, 75:91-99.
- KOLTHOFF, I. M., 1927 - Specific Colour Reaction for Magnesium and a Colorimetric Method for the Determination of Traces of Magnesium. *The Analyst*, 52:430-431.
- KOLTHOFF, I. M. & E.B. SANDELL, 1952 - *Textbook of quantitative inorganic analysis*. 3<sup>rd</sup> Ed. New York. The Mac Millan Co. 759 p.
- LUDWIG, E. & C.R. JOHNSON, 1942 - Spectrophotometric Determination of Magnesium by Titan Yellow. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 14:895-897.
- MARTELL, A.E. & M. CALVIN, 1953 - *Chemistry of the Metal Chelate Compounds*. New York. Prentice-Hall, Inc. 613 p.
- MAZOYER, R., 1953 - Utilization de la methode colorimetrique au jaune de titane pour la dosage du magnesium dans le extraits de soil. *Annales Agronomiques*, 2:257-261.
- MEES, C.E.K., 1954 - *The theory of the photographic process*. New York, The Mac Millan Co. 1133 p.
- MEHLICH, A., 1956 - Improvements in the Colorimetric Magnesium and Ammonium Methods with Sodium Polyacrylate. *J. Ass. Of Agr. Chem.* 39:518-528.

- MERCK, 1960 - The Merck Index of Chemicals and Drugs. 7<sup>th</sup> Ed.  
Rahway, N.S., Merck & Co. Inc.
- MIKKELSEN, D.S. & S.S. TOTH, 1947 - Thiazole Yellow for Determining the Magnesium Content of Soil Extracts. J. An. Soc. Agron. 39:165-166.
- ORANGE, M. & H.C. RHEIN, 1951 - Microestimation of Magnesium in Body Fluids. J. Biol. Chem. 189:379-386.
- OTTO, E.B., C.E. OTTO, 1941 - Titan Yellow Qualitative Test for Magnesium. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 13:65-66.
- PEECH, M. & ENGLISH, 1944 - Soil Sci. 66:385 (original não consultado, citado por DROSDOFF & NEARPASS, 1948-Anal. Chem. 20:673-674).
- PIETERS, H.A.J., W.S. HANSEN & S.J. GEURTS, 1948 - Colorimetric Determination of Magnesium. Anal. Chem. Acta . 2:241-253.
- SANDELL, E.B., 1959 - Colorimetric Determination of Traces of Metals, 3<sup>rd</sup> Ed. New York. Interscience Publishers, Inc. 1032 p. (Chemical Analysis, vol. III).
- SCHIMIDT, R. & G. GAD, 1937 - Kleine Mitglied, Ver. Vasser Boden-u-Lufthyg, 13:326 (original não consultado; citado por LUDWIG & JOHNSON, 1942. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 14:895-897).
- SCOTT, W.W., 1955 - Standar Method of Chemical Analysis - Princeton. N.S. D. Van Nostrand Co, Inc. 2 vol.
- SHAW, W.M., 1957 - Report on Methods of Determination of Exchangeable Magnesium in Soils. Soil Sci. An. Proc. 21:157-159.
- STERGES, A.J., M.H. MAC INTIRE, 1950 - Magnesium content of Plant Tissue. Anal. Chem. 22:351-353.
- URBACH, C. & R. BARIL, 1934 - Mikrochemie 14:343 (original

*Benjamin F.*

não consultado; citado por LUDWIG & JOHNSON, 1942. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 14:895-897).

WELCHER, F.J., 1948 - Organic Analytical Reagents. New York. D. Van Nostrand Co. Inc. 4 vol.

WELCHER, F.J., 1958 - The Analytical Uses of Ethylene Diamine Tetraacetic acid. New York. D. Van Nostrand Co. Inc. 366 p.

WILSON, A.E. & W. WANDER, 1950 - Elimination of Interference by Copper in the Titan Yellow Method for Magnesium. Anal. Chem. 22:195-196.

YEN, C.H. & L. CHESMIN, 1953 - Increased Color Stability in the Determination of Magnesium. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 17:240-242.

YOUNG, H.Y. & R.F. GILL, 1951 - Determination of Magnesium in Plant Tissue with Thiazole Yellow. Anal. Chem. 23: 751-754.

+++

Ao Professor RENATO A. CATANI, a cuja orientação devemos a execução deste trabalho, nosso reconhecimento e gratidão pelo estímulo, pelas sugestões e conselhos, e pela revisão do texto.

Nossos agradecimentos

- à Fundação Rockefeller, pela doação dos aparelhos à 10ª Cadeira, Química Analítica.
- à 2ª Cadeira-Química Agrícola, pela permissão do uso do espectrofotômetro Beckman.
- à profa. Gioconda Bandiera, pelo serviço de datilografia e revisão da linguagem.
- às demais pessoas que contribuíram para a execução deste trabalho.



ERRATA

<u>Pg.</u>	<u>Linha</u>	onde se lê	leia-se:
1	17	qual constitui	qual constitui
1	24	métoso	métodos
4	9	GINSBERB	GINSBERG
4	11	GLEMSE	GLEMSER
5	6	sensnbilidade	sensibilidade
13	7	cluiram que	concluíram que
17	3	nun	num
19	1	contento	contendo
20	6	500 g de Ca	500 microgramas de Ca
20	15	procurou-es	procurou-se
20	19	mostrou-es	mostrou-se
24	17	encontrara	encontraram
27	18	alumínio	aluminato
28	1	PIETERS ?	PIETERS,
28	7	aluminio	alumínio
28	16	autor conseguiu	autor não conseguiu
28	23	Entretano	Entretanto
40	2 e 3	juntaram-se	juntou-se
46	23	3:2:2:	3:1:
46	27	3.2.2.	3.1.
48	1	apresentados	apresentadas
48	21	adquado.	adequado
52	6	BURRIET-MARTI	BURRIEL-MARTI
53	5	GLEMSER, 1946	GLEMSER & DAUTZENBERG, 1952
53	8	Freseius	Fresenius
54	23	Standar Method	Standard Methods
54	26	Soil Sci. An. Proc.	Soil Sci. Soc. Am. Proc.

No índice dos Gráficos - gráfico 5 - leia-se: Curvas de transmissão de soluções contendo só magnésio e magnésio em presença de manganês.

No índice Geral - item 33 - leia-se: trocável ( trocácel).