

Determinação de diminutas quantidades de Brometos em presença dum grande excesso de Cloretos

por *Charles Lepierre*

Prof. do Instituto Superior Técnico

No decorrer dum trabalho, em via de publicação, sobre a indústria salineira em Portugal, tive de proceder à dosagem de bromo no sal comum.

Se é fácil reconhecer o anião Br^- quando existe misturado em proporções relativamente elevadas com o anião Cl^- , o problema torna-se difícil quando se trata de diminutas quantidades de Br^- misturadas com muito cloro. É precisamente o caso do sal marinho.

Os diversos métodos recomendados são quasi todos baseados na libertação do bromo por oxidantes, seguida do reconhecimento químico do halogénio.

Estes oxidantes devem ser tais que libertem Br , sem libertar Cl^- , elemento quasi sempre presente nos produtos analisados.

I — É sabido que, para separar cloretos, brometos e iodetos, recorre-se a oxidantes: o ácido nitroso ⁽¹⁾ desloca apenas o anião Iodo sem libertar Br^- nem Cl^- . O mesmo se dá recorrendo aos compostos férricos Fe^{+++} . Os iodetos são pois fáceis de eliminar. Restam os brometos e os cloretos.

II — O anião crómico CrO_4^{--} (ou a solução de CrO_3 , ou a mistura de $\text{CrO}_4 \text{ K}^2 + \text{SO}_4 \text{ H}^2$) podem libertar Cl e Br dos respectivos sais. Pode o mesmo oxidante libertar apenas Br , sem cloro, em determinadas condições de que dependem o resultado ⁽²⁾.

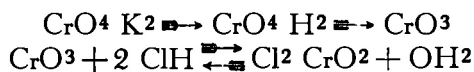
Diz DENIGÈS no seu excelente tratado ⁽³⁾ que CrO_4^{--} liberta parcialmente o cloro dos cloretos, mas liberta o bromo dos brometos.

(1) $\text{NO}^2 \text{ Na} \rightleftharpoons \text{NO}^2 \text{ H} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{OH}^2 + \text{NO} + \text{I}$

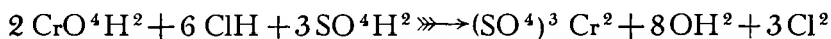
(2) $\text{CrO}_4 \text{ K}^2 \rightleftharpoons \text{CrO}_4 \text{ H}^2 \rightleftharpoons 2 \text{CrO}^4 \text{ H}^2 + 6 \text{Br H} + 3 \text{SO}_4 \text{ H}^2 \rightarrow (\text{SO}_4)^3 \text{Cr}^2 + 8 \text{OH}^2 + 3 \text{Br}^2$

(3) *Chimie analytique* — Paris, 1913.

Na verdade se o cloreto é sêco, em presença dum cromato ou dicromato e dum excesso de SO^4H^2 , obtem-se a quente, como é sabido, o cloreto de cromilo :



a reacção é com efeito reversível, e basta para impedir a formação de $\text{Cl}^2 \text{ CrO}^2$ que haja água ; desenvolve-se então cloro :



O mesmo se dá com os brometos ; mas há apenas desenvolvimento de bromo, sem produção de brometo de cromilo (vidê equação supra).

No caso duma mistura de Cl^- e Br^- , sem precauções especiais, o CrO^{4--} desloca simultâneamente os dois halogéneos. Mas em certas condições pode obter-se Br, sem cloro.

III — O ião permangânico MnO^{4-} , mais enérgico do que CrO^{4--} (1), liberta iodo, bromo e cloro dos respectivos haloides.



Logo este reagente não deve servir para separar os brometos dos cloretos. Tudo o que precede é clássico.

Por isso admirados ficamos quando vimos, recentemente anunciado um método novo para dosear diminutas quantidades de Bromo, em presença dum grande excesso de cloro — método em que o autor F. HARTNER recorre precisamente à acção oxidante do permanganato de potássio, como corpo oxidante diferencial (2). Tratando-se precisamente do nosso caso, resolvi experimentar o processo indicado, *seguindo escrupulosamente a técnica do autor*. O método de H. é baseado no seguinte princípio : *o permanganato oxida a frio os brometos sem atacar os cloretos*.

(1) Isto é, o permanganato potássico em presença de ácido sulfúrico ou fosfórico.

(2) F. HARTNER Hoppe Seyler 1933. 2. p. 179 a 183 — *Annales de Chimie Analytique*, T. 15. 1 Janvier 1933 p. 465 — *Chimie et Industrie*, 30 n. 2 — août 1933, p. 285.

O bromo formado é arrastado por uma corrente de ar e de CO_2 , num soluto de iodeto de potássio e o Iodo libertado é titulado por hiposulfito N/1000.

A técnica resumida é a seguinte: Saturar o líquido (20 a 30^{cc}) com SO_4Na_2 , juntar 2,5 cc de PO_4H_3 a 25 % + 2,5 cc de SO_4H_2 a 20 % + 3 cc de SO_4Mn a 0,25 %; produzir uma ligeira aspiração; adicionar 4 cc MnO_4K , N/10; deixar reagir durante 1/2 hora; fazer passar ar durante 20 minutos através do líquido gerador de bromo e através 2 ou 3 tubos contendo alguns cm^3 de IK a 10 %, adicionado de cozimento de amido. Juntar um pouco de bicarbonato de sódio para arrastar o resto do bromo; verificar se uma nova adição de SO_4H_2 e CO_3HNa liberta mais iodo do iodeto; a solução produtora de bromo deve ficar sempre ácida. Os solutos de IK reunidos são titulados por $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ N/1000. Um centímetro cúbico deste soluto corresponde a 0,08 mgr. de Bromo.

Modifiquei apenas o aparelho de HARTNER empregando exclusivamente rolhas de vidro.

Como era de prever o método de HARTNER parte *dum princípio falso; por isso as suas conclusões são errôneas*; não resolve o problema.

Os nossos ensaios comparativos efectuaram-se com ClNa absolutamente privado de Bromo; para isso partindo do cloreto, denominado puro para análise, do comércio, eliminamos o Br, possivelmente presente por dois métodos:

1.º — Trata-se o sal dissolvido em água, a quente, por bastante água de cloro; concentra-se; repete-se o tratamento com água de cloro; separam-se os cristais de ClNa num filtro BUCHNER. Seca-se a 110°.

2.º — Recorre-se ao processo de DENIGÈS; num soluto saturado e ainda quente de cloreto de sódio puro, comercial, lança-se 6 a 7 volumes de álcool a 95°; o sal precipita em grande parte; decanta-se o líquido; filtra-se; lavam-se os cristais com álcool, depois com éter e seca-se.

A — *Ensaio em branco*. — Porções de 2 gr. de sal privado de bromo são dissolvidos em 20 cc de água; aplica-se toda a técnica de HARTNER, salvo é claro a adição de MnO_4K , isto é, satura-se por SO_4Na_2 ; junta-se PO_4H_3 , SO_4H_2 , SO_4Mn — . Deixar repousar

uma hora; passar ar e CO_2 nos tubos com IK: nenhuma libertação de halogénio. Logo o sal purificado por nós não continha Br ocluso ou no estado de brometos, nem tão pouco havia cloro libertado.

B — Repetindo as experiências precedentes, isto é, juntando MnO_4K , verifica-se, passada meia hora, à temperatura de 25° e à luz difusa, que há cloro libertado, na proporção de $\frac{1}{6.000}$ de cloro inicial (ou seja $\frac{1}{10.000}$ do ClNa).

Numa experiência, o liquido, passadas mais 15 horas, sem mais reagentes, ainda libertou $\frac{1}{12.000}$ do Cl inicial (ou $\frac{1}{20.000}$ do ClNa).

Ensaio semelhante, efectuados na obscuridade, deram sensivelmente os mesmos resultados ($1/8000$ — $1/9000$ — $1/10000$ de cloro primitivo).

Resultados positivos também, operando a 0° , à luz difusa ou na obscuridade. O gaz libertado é o cloro e não o bromo: Com efeito fazendo passar os gases em solução levemente amoniacal de fluorescina não se obteve a eosina (R. de *Baubigny-Labat*). Reacção negativa também com o reagente de GUARESCHI (fuésina descorada por SO_2); *não se trata pois de bromo*. Pelo contrário as reacções da água de anilina a frio ou da água de anilina fenolada (reagentes de DENIGES) e até o próprio cheiro (sem falar na libertação do iodo dos iodetos) foram positivas e *revelam incontestavelmente a libertação do cloro*, nas condições indicadas.

Logo o processo imaginado por HARTNER, para reconhecer pequenas quantidades de Br^- quando misturado com Cl^- , é incorreto porque mesmo a 0° , e na obscuridade *há formação de cloro* que decompõe o iodeto de potássio e torna assim illusória a dosagem pelo tiosulfato.

Embora as quantidades de cloro, assim libertadas, sejam diminutas e da ordem dos milésimos ou decimilésimos de cloro existente, são porém suficientes para pôr o processo de parte por serem estas quantidades da ordem de grandeza do Bromo que se pretende reconhecer.

Tivemos pois de abandonar o processo de HARTNER.

C — Todavia procurei ainda utilizar a técnica de H., substi-

tuindo o permanganato por uma quantidade *equioxidante* de *cromato de potássio*.

25 mgr. de CrO_4K_2 correspondem aproximadamente aos 12 mgr. de MnO_4K que entra como reagente oxidante. Utilizei o mesmo aparelho e todos os reagentes de H. nas mesmas concentrações, salvo a substituição do MnO_4K por CrO_4K_2 (2,5 cc. de soluto a 1 %, ou sejam 25 mgr.).

Partindo de porções de 2 gr. de cloreto de sódio purificado dissolvido em 20 cc. de água, etc., verifiquei que, a frio, na obscuridade ou à luz difusa, *não há*, mesmo passadas 24 horas, nenhum desenvolvimento *de cloro*.

Nas condições prècitadas o cromato de potássio diluido *não liberta Cl dos cloretos*.

Aumentando a quantidade de CrO_4K_2 (0,1 gr. para 2 gr. ClNa) e tudo o mais como indica HARTNER *não há* desenvolvimento de cloro, passadas 1 a 2 horas; passadas 15 horas ligeiríssimo desenvolvimento (1/500.000).

Se em vez de cromato a 1 % empregar-se cromato a 10 % (10 vezes mais do que nas primeiras experiências) observa-se um ligeiro desenvolvimento de cloro, da ordem de $\frac{1}{50.000}$ a $\frac{1}{100.000}$ do cloro introduzido.

Ex.^o: 2 gr. ClNa purificado + 2 cc. 5 CrO_4K_2 a 10 % -- ou sejam 0,25 gr. de CrO_4K_2 -- e os demais reagentes segundo H., temperatura 20°, luz difusa.

Passada 1 1/2 hora: $\frac{1}{100.000}$ de cloro libertado.

Depois de 30 horas o cloro libertado corresponde a $\frac{1}{15.000}$ de Cl inicial.

Por conseguinte, nas doses de 25 a 100 mgr. (para 2 gr. de ClNa) o cromato podia servir, efectuando a dosagem no praso de 1 a 2 horas, porque *não há* praticamente desenvolvimento de cloro, mas para isso *seria indispensável* que nas mesmas condições o bromo se libertasse completamente.

Ora, infelizmente, mesmo em doses diminutas, os brometos *não são* integralmente decompostos por CrO_4K_2 nas condições em que HARTNER se coloca.

Assim, partindo-se de 2 gr. ClNa , adicionado de 1 mgr. Br^- (de Br K) e oxidando com 0,1 gr. de CrO_4K_2 , passado 1/2 hora já

há Bromo livre diagnosticável; mas passada 1 h., só se libertam 25 % do Br^- introduzido; passadas 24 horas, só a terça parte do Bromo se libertou.

Várias experiências confirmam o que acabamos de descrever.

Passadas algumas horas, seguindo a técnica de H. (salvo na substituição do MnO^4K por CrO^4K^2) há libertação de Bromo, mas sempre em quantidade muito inferior à real.

Diminuindo o cloreto de sódio (1 gr.) e aumentando CrO^4K^2 (0,15 gr.) não há, mesmo passadas 4 horas, desenvolvimento sensível de cloro. Introduzindo 1/2000 de Br^- (0,5 mgr.) e seguindo a técnica de HARTNER, verifica-se, algumas vezes a libertação quasi completa do Bromo, mas ao cabo de 20 horas aproximadamente e duma maneira inconstante.

Porisso, após numerosos ensaios desistimos do emprêgo do método de HARTNER, mesmo substituindo MnO^4K por CrO^4K^2 . Nas condições indicadas mais acima não liberta, é certo, praticamente cloro, mas só raras vezes liberta todo o Bromo introduzido em ordem de grandeza em que este elemento aparece no sal marinho.

Contudo, recentemente YATES ⁽¹⁾ recomenda a mistura sulfocrômica para dosear Br. no sangue. Mas como faz observar F. KAYSER o A. não indica se os números obtidos em dosagens comparativas são satisfatórios.

Emprêgo da água de cloro. — A coloração obtida pela adição de água de cloro recente no soluto de sal marinho permite, pelo menos qualitativamente e até certo ponto, reconhecer Br^- pela coloração amarela do líquido. Os ensaios que fiz levam-me a fixar o limite da sensibilidade entre um a dois mgr. de Br^- dissolvidos em 10 cc. de água (1 a 2/10.000). É boa reacção qualitativa; mas não se presta, pela presença necessária dum excesso de cloro, a uma determinação quantitativa aceitável.

Fui assim levado a recorrer a outros métodos e depois de várias tentativas recorri ao método de DENIGÈS-CHELLE, que modificado, me deu excelentes resultados. O processo, cuja descrição exacta devo à amabilidade do próprio PROF. G. DENIGÈS é baseado na formação

(1) *Bioch. Journal*—1933. 27. *Anal. Bul. Soc. Chimie de France. Documentation*, mai 1934, p. 296.

dum derivado bromado da rosanilina, pela acção do ião bromo, sobre um soluto de fuchsin descolorado por SO_4H^2 . O processo permite reconhecer e dosear alguns milésimos de miligrama de bromo. É método simples, rápido, exacto.

A técnica tal como DENIGÈS a descreve é quasi perfeita.

Técnica para a dosagem do Bromo nos sais marinhos
por Denigès e Chelle

«A 10 cc. dum soluto aquoso a 10 % do sal, colocados num tubo de ensaio que pode ser tapado com rôlha de borracha, deitar sucessivamente :

0,cc 4 ClH puro
0,cc 5 de reagente fuchsinado (1)
0,cc 4 de CrO_4K^2 a 10 %
2 cc de SO_4H^2 puro

«agitar depois de cada adição de reagente.

«Sem deixar arrefecer o conteúdo do tubo, juntar 1 cc. de cloro-
«fórmio separa-se, corado de vermelho-roxo, indicador da presença de
«bromo.

«Para destruir a emulsão há vantagem, depois da agitação, em juntar 5 cc. de ClH a 4 ou 5 % em volume.

«Conforme a côr formada pelo clorofórmio é fácil ver se é possível fazer a dosagem neste soluto a 10 % ou se é necessário dilui-lo, ou aumentar a quantidade de clorofórmio.

«Como padrão toma-se soluções tituladas de brometo, misturadas com ClNa puro da mesma concentração (10 % por exemplo). O cloro-
«reto deve ser isento de brometo (2).

«Decanta-se o clorofórmio e compara-se a côr com a dos padrões obtidos nas mesmas condições».

Contudo, procedendo como diz D., sem deixar arrefecer a mistura dos reagentes, mistura que aquece muito pela adição do

(1) Reagente fuchsinado: lançar 10 cc. dum soluto de fuchsin a 1/1000 em 10 cc. de ácido sulfúrico ao vigéssimo em volume. A mistura descora pouco a pouco e ao cabo de uma hora pode servir. É inalterável.

(2) TOUPLAIN — *Analyse Générale des eaux*. Paris. 1922 p. 139.

SO^4H^2 , observa-se que, depois da adição do clorofórmio, a cor do derivado bromado é pouco estável, e desaparece após alguns minutos. Além disso a agitação do líquido quente é incômoda e delicada; por isso a determinação colorimétrica é pouco rigorosa.

Resolvi então operar a *frio* seguindo em parte as indicações de TOUPLAIN (1).

TOUPLAIN recomenda, depois da mistura dos reagentes (que são os de Denigès), logo a seguir à adição do SO^4H^2 , mergulhar o tubo em água fria a 15° ; esperar 15 minutos, *antes* de lançar o reagente fuchsinado e o clorofórmio.

Procedo duma maneira um pouco diferente mergulhando o tubo em água fria (15°) ou arrefecida a essa temperatura, *durante a adição* de SO^4H^2 . O que convém evitar é que a temperatura se eleve, senão a dosagem é inexacta. A ordem de introdução dos reagentes é diferente também da de DENIGÈS.

Tudo ponderado e após vários ensaios preliminares eis a técnica que apliquei ao estudo de 70 amostras de sal marinho português:

Reagentes — Cloreto de sódio puro, privado de bromo (vidè mais acima) em solução a 10% em água destilada.

ClH , $d = 1,19$ quimicamente puro
 CrO^4K^2 a 10%
 SO^4H^2 a 66° , puro.

Reagente fuchsinado. (Vidè a sua preparação mais acima).

Clorofórmio puro, isento de álcool por lavagem com água, se fôr precisa.

Técnica. I — Dissolver 10 gr. de sal em água. Completar a 100 cc.

Tomar 2 cc. do soluto (correspondente a 200 mgr. do sal).

Introduzi-los num tubo de ensaio; juntar 8 cc. do soluto de ClNa puro a 10% .

(1) Já indicamos os meios de purificar o sal; DENIGÈS recorre ao álcool em que o brometo sódico é solúvel.

Misturar bem. Juntar sucessivamente, agitando depois de cada reagente: 0cc,4 de ClH — 0cc,4 de CrO_4K^2 — Mergulhar o tubo em água fria (15°) e deitar pouco a pouco 2 cc. de SO_4H_2 , agitando e arrefecendo ao mesmo tempo. Esperar 30 minutos para que o Bromo se liberte, conservando o tubo em água fria. Tirar o tubo da água e juntar então 1 cc. do reagente fuchsinado. Misturar bem. Deitar finalmente 2 cc. de clorofórmio. Tapar o tubo com rolha de borracha ou mesmo de cortiça. Agitar bem. O clorofórmio separa-se, côrado de vermelho-arroxeadado mais ou menos intenso conforme o teor em Bromo.

II — Comparar, logo a seguir, a côr obtida — sem ser necessário decantar o clorofórmio — com *uma escala padrão* preparada na ocasião em que se procede à dosagem.

Ensaio preliminares fixam as quantidades prováveis de Bromo. Partindo de quantidades conhecidas de Br^- deve sempre completar-se o volume até 10 cc. com o soluto de cloreto de sódio puro.

Escala padrão — No caso do sal marinho preparei 1% um soluto A contendo 1g de Br^- (1,488 g. BrK) por 100 cc. Com êste preparei um soluto B, 10 vezes mais diluído e um soluto C, 10 vezes mais diluído do que B. Os solutos teem pois:

Sal. A	— 1 cc.	— 10 mgr.	Br^-
» B	— 1 cc.	— 1	» »
» C	— 1 cc.	— 0,1	» »

O soluto C deu-me excelentes resultados.

O limite inferior de sensibilidade é de 0cc,05 a 0cc,1 ou seja 0,005 a 0,01 mgr. de Br^- . Abaixo dêste teor, nas condições em que opere a côr do clorofórmio torna-se inapreciável.

Partindo de 200 mgr. de sal, sendo o limite 0,005 a 0,01, mgr. o limite será pois de 1 p. de Br^- para 20.000 ou 40.000 p. de sal — isto é, 2,5 a 5 mgr. de Br^- por 100 gr. de sal.

O limite superior é de cerca de 2 cc., 5 a 3 cc. de soluto C (0,25 a 0,30 mgr. de Br^- por 200 mgr. de sal ou 0,12 a 0,15 mgr. por 100 gr. ou seja 0,12 gr. a 0,15 gr. de Br^- por 100 gr. de sal.

Prepara-se assim uma série de tubos, por. ex.: Com 0cc,05 —

Occ,1 — Occ,2. 1 cc de soluto C, completando o volume até 10 cc. com sal a 10 % puro.

Para a dosagem colorimétrica convém ficar na tonalidade *vermelho roxo*, e não vermelho cereja; esta manifesta-se para as quantidades mais elevadas de Bromo.

Observação. — A formação do derivado bromado, de côr alaranjada na solução aquosa, antes da adição do colorofórmio, dá já uma ideia do teor em bromo. Podia mesmo servir para a dosagem colorimétrica aproximada. Mas é incontestavelmente preferível dissolver o derivado bromado em clorofórmio e comparar as côres arrouxeadas.

Resultados. — Aplicando o método de DENIGÈS-CHELLE, modificado por TOUPLAIN e por mim, como ficou dito, obtive resultados concordantes.

A — Na análise de *sais marinhos* portugueses obtive, em resumo, o seguinte :

a) Todas as amostras (umas 70) do Sul ao Norte do país contém brometo.

b) *Sal das salinas marítimas.*

BROMO POR REGIÃO

I — Aveiro	média Br. 0,025 %
II — Figueira da Foz	» » 0,071
III — Tejo, Norte de Lisboa	» » 0,029
IV — » Sul » »	» » 0,044
V — Setubal-Alcácer	média Br. 0,033
VI — Algarve	» » 0,045
c) — Mínimo-Alverca	» 0,0026 % ou BrNa 0,0032 %
Máximo Figueira da Foz	» 0,113 » » » 0,144 »
Média geral	» 0,041 » (1) » 0,052 »

B — Os sais dos *poços de água salgada* (Rio Maior, Monte Real) são mais pobres em bromo.

Média Br 0,018 %

(1) Cerca de 4/10.000.

C — Sal da Costa Ocidental d'Africa (Angola, Cabo Verde);

Média Br 0,015 %

A média do sal marinho português dá-nos 0,041 % de bromo — ou 0,052 de brometo de sódio; são pois 52 milig. de brometo sódico por 100 gr. ou aproximadamente *meio grama de brometo por kilograma de sal comum*.

Admitindo um consumo médio de 6 a 7 kgr. de sal por cabeça e por ano, são 3 a 4 gr. de brometo de sódio, ingeridos anualmente por habitante. Sabe-se que o bromo encontra-se nos tecidos e no sangue «atribui-se-lhe recentemente uma acção especial na produção do sono que êle realisaria como elemento activo dum composto orgânico elaborado na hipótese» (1).

O sal é pois uma das fontes que alimenta o *bromo normal* do organismo humano. O que até hoje não me consta ter sido indicado, porque as análises de sal marinho que conheço são mudas em relação à existência de bromo.

Possivelmente o peixe poderá introduzir quantidades maiores de bromo; mas faltam análises.

D — *Bromo nas águas do mar*. — Os números apresentados por diversos autores são muito diferentes:

BROMO POR LITRO		AUTORES
Mar de Islândia	0,060 gr.	Thorpe e Marton
Mancha	0,106 »	Mialhe e Figuier
»	0,109 »	Marchand
Oceano Atlântico	0,017 »	Regnault
Mancha, Oceano Atlântico	0,024 a 0,068	Makm
Oceano Atlântico	0,328	Sorel

Encontrei na água do Atlântico colhida ao largo da *Costa de Caparica* (pelo *Dr. Canto Brandão*), em 6 de Setembro de 1934:

Bromo, por litro 0,050 mgr.

(1) FERREIRA DE MIRA — *Química Fisiológica*. Lisboa, p. 57.

Esta água apresentava as seguintes características :

Densidade a 22°	1,0245 (3°, 4 Baumé)
Resíduo por litro	39,50 gr.
Cloro	20,28 »

E — *Bromo nas águas salgadas dos poços* (ano de 1934) :

	DENSIDADE	RES. P. L.	Cl.	Br.
<i>Monte Real</i> — Poço Sismaria	1,020	31,3 gr.	15,13 g.	Vestígios
<i>Leiria</i> — Pôrto Moniz	1,069	108,3 »	62,39	0,035 gr.
<i>Rio .Maior</i> — Pôço geral	1,142	223,5 »	130,46	0,025 »

Lisboa, Março de 1935 ⁽¹⁾.

Nota apresentada à Academia de Ciências e à Sociedade Portuguesa de Química e Física (Nucleo de Lisboa), em 10 de Março de 1935.

(1) Neste estudo fui auxiliado pelo meu dilecto colaborador Abel de Carvalho, a quem aqui agradeço.