PDF-XChange Editor Click to BUY NOW! www.tracker-software.com

PDF-XChange Editor Click to BUY NOW! www.tracker-software.com

Um **colóide** consiste em partículas sólidas com diâmetros que são menores que 10^{-4} cm.

Sob luz difusa, as **suspensões coloidais** podem ser perfeitamente límpidas e parecem não conter sólidos. A presença da segunda fase pode ser detectada, contudo, direcionando-se um feixe de luz diretamente para a solução. Como as partículas de dimensão coloidal espalham a radiação visível, o caminho do feixe que atravessa a solução pode ser visto a olho nu. Esse fenômeno é chamado **efeito Tyndall** (ver o encarte colorido 6).

12A-2 Tamanho de Partícula e Filtração de Precipitados

Os precipitados constituídos por partículas grandes são geralmente desejáveis nos procedimentos gravimétricos porque essas partículas são fáceis de filtrar e de lavar visando à remoção de impurezas. Além disso, os precipitados desse tipo são geralmente mais puros que aqueles formados por partículas pequenas.

Fatores que Determinam o Tamanho das Partículas de Precipitados

O tamanho das partículas de sólidos formados por precipitação varia enormemente. Em um extremo estão as **suspensões coloidais**, cujas minúsculas partículas são invisíveis a olho nu (10^{-7} a 10^{-4} cm de diâmetro). As partículas coloidais não apresentam tendência de decantar a partir de soluções e não são facilmente filtradas. No outro extremo estão as partículas com as dimensões da ordem de décimos de milímetros ou maiores. A suspensão temporária dessas partículas na fase líquida é chamada **suspensão cristalina**. As partículas de uma suspensão cristalina tendem a decantar espontaneamente e são facilmente filtradas.

► As partículas de uma suspensão coloidal não são facilmente filtradas. Para reter essas partículas, o poro do meio filtrante precisa ser tão pequeno que a filtração demora um tempo extraordinariamente longo. Com o tratamento adequado, entretanto, as partículas coloidais individuais podem ser agrupadas, formando assim uma massa filtrável.

Os cientistas têm estudado a formação de precipitados há muitos anos, mas o mecanismo desse processo ainda não é totalmente compreendido. É certo, entretanto, que o tamanho da partícula do precipitado é influenciado por variáveis experimentais como a solubilidade do precipitado, a temperatura, as concentrações dos reagentes e a velocidade com que os reagentes são misturados. O efeito líquido dessas variáveis pode ser estimado, pelo menos qualitativamente, considerando que o tamanho da partícula esteja relacionado a uma única propriedade do sistema denominada **supersaturação relativa**, em que

$$\text{supersaturação relativa} = \frac{Q - S}{S} \qquad (12\text{-}1)$$

► A Equação 12-1 é conhecida como a equação de Von Weimarn em reconhecimento ao cientista que a propôs em 1925.

Nessa equação, Q é a concentração do soluto em qualquer instante e S, a sua solubilidade no equilíbrio.

Uma **solução supersaturada** é uma solução instável que contém uma concentração do soluto mais elevada que uma solução saturada. Com o tempo, a supersaturação desaparece pela precipitação do excesso de soluto (ver o encarte colorido 5).

Geralmente, as reações de precipitação são lentas e, mesmo quando um reagente precipitante é adicionado gota a gota a uma solução contendo um analito, alguma supersaturação sempre ocorre. As evidências experimentais indicam que o tamanho das partículas de um precipitado varia inversamente com a supersaturação relativa média durante o tempo em que o reagente está sendo introduzido. Assim, quando $(Q - S)/S$ é grande, o precipitado tende a ser coloidal; quando $(Q - S)/S$ é pequeno, a formação de um sólido cristalino é mais provável.

► Para aumentar o tamanho das partículas de um precipitado, minimize a supersaturação relativa durante a formação do mesmo.

Mecanismo de Formação do Precipitado

O efeito de supersaturação relativa no tamanho da partícula pode ser explicado se considerarmos que os precipitados são formados por dois processos; por **nucleação** e por **crescimento da partícula**. O tamanho da partícula de um precipitado recentemente formado é determinado pelo mecanismo predominante.

Nucleação é um processo que envolve um número mínimo de átomos, íons ou moléculas que se juntam para formar um sólido estável.

Na nucleação, alguns íons, átomos ou moléculas (talvez tão poucos quanto quatro ou cinco) juntam-se para formar um sólido estável. Muitas

PDF-XChange Editor Click to BUY NOW! www.tracker-software.com

vezes, esses núcleos são formados na superfície de contaminantes sólidos em suspensão, como, por exemplo, a poeira. A precipitação posterior então envolve uma competição entre a nucleação adicional e o crescimento dos núcleos existentes (crescimento da partícula). Se a nucleação predomina, o resultado é um precipitando contendo um grande número de pequenas partículas; se o crescimento predomina, um número pequeno de partículas grandes é produzido.

◄ Precipitados são formados por nucleação e por crescimento de partículas. Se a nucleação predomina, o resultado é um grande número de partículas muito pequenas; se o crescimento das partículas predomina, um número menor de partículas de tamanho maior é obtido.

Acredita-se que a velocidade da nucleação aumente enormemente com a elevação da supersaturação relativa. Em contraste, a velocidade de crescimento melhora apenas moderadamente a uma supersaturação relativa elevada. Assim, quando um precipitado é formado sob uma supersaturação relativa elevada, a nucleação constitui o mecanismo de precipitação majoritário e um grande número de pequenas partículas é formado. Sob uma supersaturação relativa baixa, por outro lado, a velocidade de crescimento das partículas tende a predominar e ocorre a deposição do sólido em partículas existentes, em detrimento de nucleação adicional; isso resulta em uma suspensão cristalina.

Controle Experimental do Tamanho das Partículas

As variáveis experimentais que minimizam a supersaturação e, portanto, produzem os precipitados cristalinos incluem temperaturas elevadas para aumentar a solubilidade do precipitado (S na Equação 12-1), soluções diluídas (para minimizar Q) e a adição lenta do agente precipitante, sob agitação eficiente. As duas últimas medidas também minimizam a concentração do soluto (Q) a qualquer instante.

As partículas maiores também podem ser obtidas por meio do controle do pH, uma vez que a solubilidade do precipitado dependa do pH. Por exemplo, os cristais grandes, facilmente filtráveis, de oxalato de cálcio são obtidos pela formação do precipitado em uma solução levemente ácida na qual o sal é moderadamente solúvel. A precipitação então se completa pela adição lenta de amônia aquosa até que a acidez seja suficientemente baixa para a remoção de todo o oxalato de cálcio. O precipitado adicional produzido durante essa etapa se deposita nas partículas sólidas formadas na primeira etapa.

Infelizmente, muitos precipitados não podem ser formados como cristais sob condições normais de laboratório. Um sólido coloidal é geralmente encontrado quando um precipitado apresenta uma solubilidade tão baixa que S, na Equação 12-1, se mantém negligenciável em relação a Q. Dessa forma, a supersaturação relativa permanece elevada durante a formação do precipitado, resultando em uma suspensão coloidal. Por exemplo, sob condições viáveis para uma análise, os óxidos hidratados de ferro(III), alumínio e crômio(III) e os sulfetos da maioria dos íons de metais pesados formam-se apenas como colóides em razão de suas baixas solubilidades.[3]

◄ Os precipitados que possuem solubilidades muito baixas, como, por exemplo, muitos sulfetos e óxidos hidratados, geralmente são coloidais.

12A-3 Precipitados Coloidais

As partículas coloidais individuais são tão pequenas que não podem ser retidas por filtros comuns. Além disso, o movimento browniano previne sua decantação em virtude da ação gravitacional. Felizmente, entretanto, podemos coagular, ou aglomerar, as partículas individuais da maioria dos colóides para gerar uma massa amorfa filtrável que irá se decantar.

Coagulação de Colóides

A coagulação pode ser obtida por aquecimento, agitação e pela adição de um eletrólito ao meio. Para entender a efetividade dessas medidas, precisamos saber por que as suspensões coloidais são estáveis e não se coagulam espontaneamente.

As suspensões coloidais são estáveis porque todas as partículas de um colóide são positiva ou negativamente carregadas. Essa carga é resultante dos cátions ou ânions que estão ligados à superfície das

[3] O cloreto de prata ilustra como o conceito da supersaturação é imperfeito. Normalmente, esse composto se forma como um colóide, e sua solubilidade molar não é diferente daquela de outros compostos, como, por exemplo, o $BaSO_4$, que geralmente forma cristais.

PDF-XChange Editor
Click to BUY NOW!
www.tracker-software.com

Um modo ainda mais efetivo de coagular um colóide consiste em aumentar a concentração de eletrólito em solução. Se adicionarmos um composto iônico adequado a uma suspensão coloidal, a concentração do contra-íon aumenta na vizinhança de cada partícula. Como resultado, o volume da solução que contém contra-íons em quantidade suficiente para balancear a carga da camada de adsorção primária diminui. O efeito líquido da adição de um eletrólito é, por conseguinte, uma redução do tamanho da camada do contra-íon, como mostrado na Figura 12-2b. As partículas podem então se aproximar mais umas das outras e sofrer aglomeração.

Peptização de colóides

A **peptização** é um processo no qual um colóide coagulado retorna ao seu estado disperso.

A **peptização** é o processo pelo qual um colóide coagulado é revertido ao seu estado disperso original. Quando um colóide coagulado é lavado, parte do eletrólito responsável por sua coagulação é lichiviada a partir do líquido interno que se encontra em contato com as partículas sólidas. A remoção desse eletrólito tem o efeito de aumentar o volume da camada do contra-íon. As forças de repulsão responsáveis pelo estado original do colóide são restabelecidas e as partículas se desprendem umas das outras a partir da massa coagulada. As lavagens tornam-se turvas à medida que as partículas que se dispersam passam através do filtro.

Dessa forma, o químico se depara com um dilema quando trabalha com os colóides coagulados. Por um lado, a lavagem é necessária para minimizar a contaminação; por outro, há riscos de perdas resultantes da peptização se a água pura for utilizada. O problema é comumente resolvido pela lavagem do precipitado com uma solução contendo um eletrólito que se volatiliza quando o precipitado é seco ou calcinado. Por exemplo, o cloreto de prata é comumente lavado com uma solução diluída de ácido nítrico. Se por um lado o precipitado torna-se indubitavelmente contaminado pelo ácido, isso não resulta em nenhum problema, uma vez que o ácido nítrico é volatilizado durante a etapa de secagem.

Tratamento Prático de Precipitados Coloidais

A **digestão** é um processo no qual um precipitado é aquecido por uma hora ou mais na solução em que foi formado (a solução-mãe).

Os colóides são mais bem precipitados a partir de soluções aquecidas e agitadas contendo eletrólito suficiente para garantir a coagulação. A filtrabilidade de um colóide coagulado freqüentemente melhora deixando-o descansar por uma hora ou mais em contato com a solução a partir da qual foi formado. Durante esse processo, conhecido como **digestão**, moléculas de água fracamente ligadas parecem se desligar do precipitado; o resultado é uma massa mais densa que é mais fácil de filtrar.

12A-4 Precipitados Cristalinos

A **solução-mãe** é aquela a partir da qual um precipitado foi formado.

Os precipitados cristalinos geralmente são mais facilmente filtrados e purificados que os colóides coagulados. Além disso, o tamanho de partículas cristalinas individuais e, portanto, sua filtrabilidade podem ser controlados em uma certa extensão.

Métodos para Melhorar o Tamanho da Partícula e a Filtrabilidade

O tamanho da partícula de um sólido cristalino muitas vezes pode ser melhorado significativamente pela minimização de Q ou maximização de S, ou ambos, na Equação 12-1. A minimização de Q geralmente pode ser alcançada pelo uso de soluções diluídas e adição lenta e sob agitação do agente precipitante. Muitas vezes, aumenta-se S pela precipitação a partir de uma solução a quente ou pelo ajuste do pH do meio contendo o precipitado.

A digestão de precipitados cristalinos (sem agitação), por algum tempo após a sua formação, freqüentemente gera um produto mais puro e de filtração mais fácil. A melhoria na filtrabilidade indubitavelmente resulta da dissolução e da cristalização que ocorrem continuamente e em maior velocidade a temperaturas elevadas.

► A digestão melhora a pureza e a filtrabilidade tanto dos precipitados coloidais quanto dos cristalinos.

A recristalização resulta, aparentemente, na ligação de partículas adjacentes, um processo que gera agregados cristalinos maiores e mais fáceis de serem filtrados. Essa hipótese é embasada na observação de

PDF-XChange Editor Click to BUY NOW! www.tracker-software.com

que ocorre apenas uma pequena melhoria nas características de filtração se a mistura for agitada durante a digestão.

12A-5 Co-precipitação

A **co-precipitação** é um fenômeno no qual os compostos *solúveis* são removidos de uma solução durante a formação de um precipitado. É importante entender que a contaminação de um precipitado por uma segunda substância cujo produto de solubilidade tenha sido excedido *não se constitui em co-precipitação*.

A **co-precipitação** é um processo no qual os *compostos normalmente* solúveis são removidos da solução por um precipitado.

Existem quatro tipos de co-precipitação: **adsorção superficial, formação de cristal misto, oclusão** e **aprisionamento mecânico**.[4] A adsorção superficial e a formação de cristal misto são processos baseados em equilíbrio, enquanto a oclusão e o aprisionamento mecânico têm origem na cinética de crescimento do cristal.

Adsorção Superficial

A adsorção é uma fonte comum de co-precipitação e é uma causa provável de contaminação significativa de precipitados com as áreas superficiais elevadas – isto é, os colóides coagulados (ver Destaque 12-1 para a definição de área superficial). Embora a adsorção ocorra em sólidos cristalinos, seus efeitos na pureza não são normalmente detectáveis em razão da área superficial relativamente baixa desses sólidos.

◄ Muitas vezes a adsorção é a principal fonte de contaminação em colóides coagulados, mas não é significativa em precipitados cristalinos.

A coagulação de um colóide não diminui significativamente a quantidade da adsorção porque o sólido coagulado ainda contém uma área superficial interna grande, que permanece exposta ao solvente (Figura 12-4). O contaminante co-precipitado na superfície do colóide coagulado consiste em um íon do retículo cristalino originalmente adsorvido na superfície antes da coagulação, mais o contra-íon de carga oposta mantido no filme da solução imediatamente adjacente à partícula. *O efeito líquido da adsorção superficial é, portanto, o arraste de um composto normalmente solúvel na forma de um contaminante superficial*. Por exemplo, o cloreto de prata coagulado formado na determinação gravimétrica de íons cloreto está contaminado com íons prata primariamente adsorvidos e com o nitrato ou outro ânion na camada do contra-íon. Como conseqüência, o nitrato de prata, um composto normalmente solúvel, é co-precipitado com o cloreto de prata.

◄ Na adsorção, um composto normalmente solúvel é removido da solução sobre a superfície de um colóide coagulado. Esse composto consiste em um íon primariamente adsorvido e em um íon de carga oposta oriundo da camada de contra-íon.

Minimização das Impurezas Adsorvidas em Colóides A pureza de muitos colóides coagulados pode ser melhorada pela digestão. Durante esse processo, a água é expelida do sólido para gerar uma massa mais densa que tem uma área superficial específica menor para a adsorção.

A lavagem de um colóide coagulado com uma solução contendo um eletrólito volátil também pode ser útil porque qualquer eletrólito não volátil adicionado anteriormente para provocar a coagulação é deslocado pela espécie volátil. Geralmente a lavagem não remove muito dos íons primariamente adsorvidos em decorrência da atração entre esses íons e a superfície do sólido, que é muito forte. A troca ocorre, contudo, entre os *contra-íons* existentes e os íons presentes no líquido de

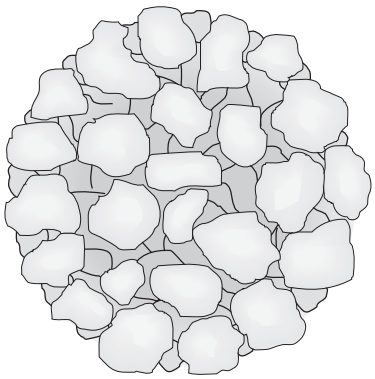

Figura 12-4 Um colóide coagulado. Essa figura sugere que um colóide coagulado continua a expor uma grande área superficial para a solução a partir da qual foi formado.

[4] Vários sistemas de classificação do fenômeno de co-precipitação têm sido sugeridos. Seguimos o sistema simples proposto por A. E. Nielsen, in *Treatise on Analytical Chemistry*, 2. ed., I. M. Kolthoff e P. J. Elving, Eds., Parte I, v. 3, p. 333. Nova York: Wiley, 1983.

PDF-XChange Editor Click to BUY NOW! www.tracker-software.com

sulfato de bário que deveria ser formado se a co-precipitação não tivesse ocorrido. Se cloreto de bário for o contaminante, o erro será negativo porque sua massa molar é menor que a do sal sulfato.

12A-6 Precipitação a Partir de Uma Solução Homogênea

A precipitação a partir de uma solução homogênea é um processo no qual um precipitado é formado pela geração lenta de um reagente precipitante de forma homogênea em toda a solução.

► Os sólidos formados por meio de precipitação a partir de uma solução homogênea são geralmente mais puros e mais fáceis de ser filtrados que os precipitados gerados por meio da adição direta do reagente à solução do analito.

A precipitação a partir de uma solução homogênea é uma técnica na qual um agente precipitante é gerado em uma solução contendo o analito por intermédio de uma reação química lenta.[5] Os excessos localizados do reagente não ocorrem porque o agente precipitante é gerado gradativa e homogeneamente na solução e reage imediatamente com o analito. Como resultado, a supersaturação relativa é mantida baixa durante toda a precipitação. Em geral, os precipitados formados homogeneamente, tanto coloidais quanto cristalinos, são mais adequados para as análises que os sólidos formados pela adição direta de um reagente precipitante.

Muitas vezes a uréia é empregada na geração homogênea de íons hidróxido. A reação pode ser representada pela equação

$$(H_2N)_2CO + 3H_2O \rightarrow CO_2 + 2NH_4^+ + 2OH^-$$

Essa hidrólise se processa lentamente a temperaturas um pouco inferiores a 100 °C, e são necessárias entre uma e duas horas para se completar uma precipitação típica. A uréia é particularmente valiosa na precipitação de óxidos hidratados a partir de seus sais básicos. Por exemplo, os óxidos hidratados de ferro(III) e de alumínio, formados pela adição direta da base, são massas gelatinosas e volumosas que são fortemente contaminadas e difíceis de serem filtradas. Em contraste, quando esses mesmos produtos são formados por meio da geração homogênea do íon hidróxido, são densos e facilmente filtrados e têm uma pureza consideravelmente superior. A Figura 12-5 apresenta os precipitados de óxidos hidratados de ferro (III) formados pela adição direta da base e precipitado homogeneamente com uréia. A precipitação homogênea de precipitados cristalinos também resulta em um aumento significativo do tamanho do cristal e igualmente em melhoria na sua pureza.

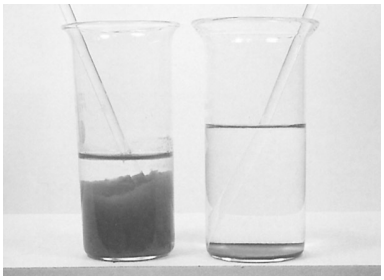

Figura 12-5 Hidróxido de ferro(III) formado pela adição direta de amônia (esquerda) e pela produção homogênea do hidróxido (direita).

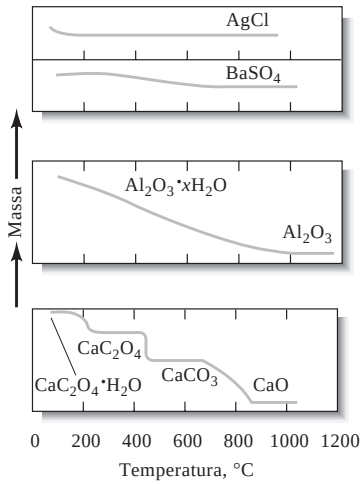

Figura 12-6 O efeito da temperatura na massa de precipitados.

Métodos representativos baseados na precipitação por reagentes gerados homogeneamente são fornecidos na Tabela 12-1.

12A-7 Secagem e Calcinação de Precipitados

Após a filtração, um precipitado gravimétrico é aquecido até que sua massa se torne constante. O aquecimento remove o solvente e qualquer espécie volátil arrastada com o precipitado. Alguns precipitados também são calcinados para decompor o sólido e para formar um composto de composição conhecida. Esse novo composto é muitas vezes chamado *forma de pesagem*.

[5] Para uma referência geral sobre essa técnica, ver L. Gordon, M. L. Salutsky e H. H. Willard, *Precipitation from Homogeneous Solution*. Nova York: Wiley, 1959.

PDF-XChange Editor Click to BUY NOW! www.tracker-software.com

D. TÉCNICAS USADAS EM GRAVIMETRIA

Em uma análise gravimétrica utiliza-se de uma seqüência de operações com o objetivo de se determinar a quantidade de um constituinte em uma amostra, por pesagem direta deste elemento puro ou de um seu derivado de composição conhecida e bem definida. Assim, por exemplo, pode-se determinar o teor de prata de uma amostra, provocando-se a redução dos íons Ag^+ em solução ou então através da precipitação do cloreto de prata. No primeiro procedimento analítico pesa-se diretamente a prata e no segundo um seu derivado, o cloreto de prata. Tanto por meio de um como pelo outro pode-se calcular o teor de prata na amostra.

As principais vantagens da análise gravimétrica são: a) as operações unitárias utilizadas no procedimento gravimétrico são de fácil execução e de boa reprodutibilidade e b) usa-se equipamentos simples e de baixo custo, como béquer e funil de vidro, cadinho de porcelana, bico de bunsen, mufla, estufa, balança analítica, etc. Este procedimento analítico constitui-se num método de extensa aplicação na determinação de macroconstituintes de uma amostra (faixa de porcentagem). Em muitos casos, é ainda através do procedimento gravimétrico que se obtém maior precisão na dosagem de certas substâncias, como por exemplo, a determinação de sílica (SiO_2) em amostras de material argilo-silicoso.

A maior desvantagem da análise gravimétrica é o tempo necessário para sua execução o qual, geralmente, é muito longo. Além disso, devido ao grande número de operações necessárias a sua execução, este tipo de análise está sujeito a uma série de erros acumulativos, devidos a falhas de execução, ou ainda erros devidos a elementos interferentes existentes na amostra original. Uma outra desvantagem seria a impraticabilidade do procedimento gravimétrico para determinação de microconstituintes na amostra (faixa de ppm e ppb) devido à falta de sensibilidade do método.

O procedimento utilizado numa análise gravimétrica pode ser bem entendido através do estudo das várias etapas sucessivas ou operações unitárias que compõem este tipo de análise, ou seja:

- Preparo da solução
- Precipitação
- Digestão
- Filtração
- Lavagem
- Secagem ou calcinação
- Pesagem.

PDF-XChange Editor Click to BUY NOW! www.tracker-software.com

dos elementos que compõem uma amostra da matéria. A concentração dos íons resultantes é então determinada pela medida da corrente elétrica produzida quando esses íons atingem a superfície de um detector iônico. Essa técnica é descrita brevemente no Capítulo 28.

12A GRAVIMETRIA POR PRECIPITAÇÃO

Na gravimetria por precipitação, o analito é convertido a um precipitado pouco solúvel. Então esse precipitado é filtrado, lavado para a remoção de impurezas, convertido a um produto de composição conhecida por meio de um tratamento térmico adequado e pesado. Por exemplo, um método de precipitação para a determinação de cálcio em águas naturais é recomendado pela Association of Official Analytical Chemists. Aqui, um excesso de ácido oxálico, $H_2C_2O_4$, é adicionado a uma solução aquosa contendo a amostra. Daí, adiciona-se amônia, o que neturaliza o ácido e provoca essencialmente a precipitação completa do cálcio presente na amostra na forma do oxalato de cálcio. As reações são

$$2NH_3 + H_2C_2O_4 \rightarrow 2NH_4^+ + C_2O_4^{2-}$$
$$Ca^{2+}(aq) + C_2O_4^{2-}(aq) \rightarrow CaC_2O_4(s)$$

Então, o precipitado é filtrado, utilizando-se um cadinho de filtração previamente pesado, e depois é seco e calcinado. Esse processo converte completamente o precipitado a óxido de cálcio. A reação é

$$CaC_2O_4(s) \xrightarrow{\Delta} CaO(s) + CO(g) + CO_2(g)$$

Após o resfriamento, o cadinho e o precipitado são pesados e a massa de óxido de cálcio é determinada pela subtração da massa conhecida do cadinho. O conteúdo em cálcio da amostra é então calculado como mostrado no Exemplo 12-1, na Seção 12B.

12A-1 Propriedades de Precipitados e Reagentes Precipitantes

Idealmente, um agente precipitante gravimétrico deve reagir *especificamente*, ou pelo menos *seletivamente* com o analito. Os reagentes específicos, que são raros, reagem apenas com uma única espécie química. Já os reagentes seletivos, que são mais comuns, reagem com um número limitado de espécies. Além da especificidade e da seletividade, o reagente precipitante ideal deve provocar uma reação com o analito para formar um produto que seja:

◀ Um exemplo de um reagente seletivo é o $AgNO_3$. Os únicos íons comuns que ele precipita em meio ácido são Cl^-, Br^-, I^-, e SCN^-. A dimetilglioxima, que é discutida na Seção 12C-3, é um reagente específico que precipita apenas Ni^{2+} em soluções alcalinas.

1. facilmente filtrado e lavado para remoção de contaminantes;
2. de solubilidade suficientemente baixa para que não haja perda significativa do analito durante a filtração e a lavagem;
3. não-reativo com os constituintes da atmosfera;
4. de composição química conhecida após sua secagem ou, se necessário, calcinação.

Poucos reagentes, se houver algum, produzem precipitados que apresentam todas essas propriedades desejáveis.

As variáveis que influenciam a solubilidade (a segunda propriedade na lista anterior) são discutidas na Seção 11B. Na seção seguinte, estamos interessados nos métodos utilizados para se obter sólidos puros e facilmente filtráveis de composição conhecida.[2]

[2] Para um tratamento mais detalhado sobre precipitados, ver H. A. Laitinen e W. E. Harris, *Chemical Analysis*, 2. ed., capítulos 8 e 9. Nova York: McGraw-Hill, 1975; A. E. Nielsen, em *Treatise on Analytical Chemistry*, 2. ed., I. M. Kolthoff e P. J. Elving, Eds., Parte I, v. 3, Capítulo 27. Nova York: Wiley, 1983.