*Aproveitamento Analítico da Extratibilidade de Sais
de Fosfônio na Separação e Determinação de
Irídio, Ródio e Ósmio*

JAIM LICHTIG

Tese de Doutorado apresentada ao
Departamento de Química Fundamental do
Instituto de Química da Universidade de
São Paulo.

Orientador: Prof. Dr. PASCHOAL SENISE

São Paulo
1971

*Ao Professor Senise, cuja eficiente e
segura orientação científica contribuiu diretamente
na minha formação, meus sinceros agradecimentos.*

A você, querIDA

Meus agradecimentos à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo e à Ford Foundation, pe las bôlsas concedidas.

Aos colegas e funcionários do Instituto que, pela cola boração prestada na elaboração dêste trabalho, meus agradecimentos.

À Carminha pelo desvêlo dispensado na datilografia dêste trabalho e ao Matsuyoshi Mori pelo cuidado demonstrado na execução dos desenhos, agradeço.

ÍNDICE

	PÁG.
I. CONSIDERAÇÕES GERAIS	11
Ia. Separações irídio-ródio: métodos existentes	11
Ib. Os sais "ônio" e seus usos	12
Ic. Metil n-propil e metil i-propil fosfônio	14
II. SEPARAÇÃO IRÍDIO-RÓDIO	15
IIa. Estudo do comportamento dos bromo-complexos de irídio e ródio	15
IIb. Estudo do comportamento dos cloro-complexos de irídio e ródio	17
III. DETERMINAÇÃO DE IRÍDIO EM PRESENÇA DE RÓDIO E DE OUTROS IONS	20
IIIa. Espectro de absorção, lei de Beer e diagrama de Ringbom	20
IIIb. Separações Ir-Rh	22
IIIc. Estudos de interferentes: Pd(II), Pt(IV), Os(IV) e outros	25
IIId. Estudos de interferentes: ânions	32
IIIe. Eficiência da extração	33
IIIf. Estudo da precisão do método	35
IIIg. Procedimento	36

IV. DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE RÔ-	
DIO	37
IVa. Estudos preliminares	37
IVb. Espectro de absorção, lei de Beer e diagrama de Ringbom	38
IVc. Determinação Ir-Rh	42
IVd. Eficiência da extração	45
IVe. Estudo da precisão do método	46
IVf. Procedimento	48
IVg. Esquema de separação	48
V. NATUREZA DOS COMPOSTOS	50
VI. SEPARAÇÃO DE Os(IV) DA SOLUÇÃO INICIAL	50
Vla. Considerações preliminares	50
Vlb. Espectro de absorção, lei de Beer e diagrama de Ringbom	54
Vic. Separações Os(IV)—Pt(IV), Pd(II) ...	58
Vld. Estudo da precisão do método	59
Vle. Procedimento	60
Vlf. Esquema de separação	61
VIII. CONSIDERAÇÕES FINAIS	63
VIII. DETALHES EXPERIMENTAIS	68
VIIIa. Reagentes, soluções e aparelhagem ...	68
VIIIb. Eliminação de interferentes	71
VIIIc. Isolamento e análise dos compostos ..	72
SUMÁRIO	75
BIBLIOGRAFIA	77

I. CONSIDERAÇÕES GERAIS

Ia. Separações irídio-ródio: métodos existentes.

"A separação irídio-ródio apresenta-se como o aspecto de maior dificuldade na análise dos metais do grupo da platina", segundo BEAMISH ⁽¹⁾. Assim, até recentemente, poucos métodos puderam ser considerados razoáveis sendo a maioria de procedimento moroso e complexo e, não raro, limitados a pequenas quantidades dos dois metais em questão. Podemos citar um dos primeiros métodos de separação ródio-irídio pela fusão da mistura dos metais do grupo da platina com hidrogenossulfato de sódio, após o qual o ródio era extraído em água; porém, o método apresenta defeitos pois nem sempre se consegue a dissolução seletiva do metal. Também a separação ródio-irídio usando-se sulfeto de sódio, além de não ser bastante precisa, é aplicável apenas a pequenas quantidades de ródio ^(2,3). Por outro lado, a separação de irídio da mistura dos dois metais como dióxido, obtido pela hidrólise dos íons Ir(IV) com íons hidrogenocarbonato, mostrou não ter boa precisão ⁽⁴⁾ assim como a separação entre ambos pela redução de ródio com cobre ^(5,6). Com relação ao uso do cobre na separação, um método de melhor precisão foi elaborado porém, exaustivo na sua execução ⁽⁷⁾, assim como quando se substituiu o cobre por antimônio para reduzir ródio na mistura ^(8,9); resultados imprecisos obtiveram-se quando se substituiu o cobre e o antimônio por íons redutores como Ti(III) ⁽¹⁰⁾, Cr(II) ⁽¹¹⁾. Certas sepa-

rações ródio-irídio obtiveram-se em condições especiais através de resina de troca iônica (12,13,14,15). A busca de uma melhora na precisão da separação levou à aplicação de outros princípios. Assim, métodos baseados na extração em solventes orgânicos foram elaborados com a extração do ródio, em mistura com irídio, com álcool isoamílico (16), porém limitados a baixos teores de ambos.

Outras separações por extração dos complexos foram elaborados mediante o uso de fosfato de tri n-butila (17,18), igualmente exaustivas. Também morosas mostraram-se as extrações dos metais do grupo da platina com sucessivos retornos à fase aquosa utilizando-se SnCl_2 , SnBr_2 e fosfato de tri n-butila (19,20).

Uma série de estudos interessantes de extração de metais do grupo da platina pelo uso de aminas foram publicados, sendo alguns deles relativos à separação ródio-irídio em especial; com trioctilamina em benzeno (21); com sais de triisobutilamônio (22); com triisoctilamina em metil i-butil cetona (23); com brometo de tetraoctilamônio em ácido caprílico (24); com aminas primárias e sais de amônio (25,26,27).

Ib. Os sais "ônio" e seus usos.

A separação e determinação dos metais do grupo da platina por extração de seus halogeno e pseudo-halogeno complexos precipitados com íons arsênio e fosfênio, foi objeto de alguns estudos que levaram em certos

casos a bons resultados. Assim, cloro-complexo de Au(III) precipitado com íons arsênio foi extraído em clorofórmio e determinado espectrofotometricamente (28). NEEB efetuou "spot-tests" baseado na forma microcristalina de precipitados de cloro-complexos de Os(IV) com cloreto de tetrafenilarsênio, cloreto de tetrafenilfosfônio e íons de trifenilmetilarsênio (29); estudos idênticos efetuou para irídio, platina e paládio (30). Cloro-complexo de Os(IV) precipitado com íons tetrafenilarsênio é extraído com clorofórmio e determinado espectrofotometricamente (31). NEEB também efetuou estudos de determinações gravimétricas de Os(IV) e Ir(IV) (32,33) e BODE estudou a determinação gravimétrica de platina, pela precipitação de hexacloroplatinato(IV) de tetrafenilarsênio (34); paládio foi determinado pela extração de tetratiocianato-paladato(II) de tetrafenilarsênio em clorofórmio (35). Por um dos melhores métodos de separação, Ir(IV) foi extraído em clorofórmio, com o uso de íons tetrafenilfosfônio, encontrando interferências nos outros metais do grupo da platina (36); ainda para a extração do Ir(IV) e Os(IV), ocorre a possibilidade de utilização de íons 3,4-diclorobenziltrifenilfosfônio (37).

Como se pode notar, são pouquíssimos os métodos altamente eficientes na separação irídio-ródio e mesmo estes estão sujeitos a limitações decorrentes das condições de trabalho.

Tendo em vista amplo estudo realizado e em andamento em nosso laboratório, quanto ao aproveitamento anali

tico da diversidade de comportamento de sais de fosfônio, em relação a solventes orgânicos, pensou-se encontrar, dentro dessa linha de investigação, uma solução mais satisfatória para o problema.

Ic. Metil n-propil e metil i-propil fosfônio.

Ions trifenil n-propil fosfônio e trifenil i-propil fosfônio foram usados para amplo estudo sistemático ⁽³⁸⁾ verificando-se apreciáveis diferenças de extratibilidade em solventes orgânicos de sais halogeno e pseudo-halogeno complexos de metais, precipitados com os mesmos. Estudos posteriores resultaram em identificação de Au(III) ^(39,40) e separação de Pt(IV) de mistura com Pd(II) ⁽⁴¹⁾.

Êsses estudos forneceram indicações de outras possíveis separações de interesse e, consequentemente, deram ensejo a investigações com objetivos específicos, em maior profundidade.

Nêsse sentido, procurou-se dar atenção ao comportamento dos sais de trifenil n-propil fosfônio e trifenil i-propil fosfônio de halogeno e pseudo-halogeno complexos de irídio e ródio, através de estudo sistemático.

II. SEPARAÇÃO IRÍDIO-RÓDIO

IIa. Estudo do comportamento dos bromo-complexos de irídio e ródio.

Nosso estudo se dirigiu primeiramente aos bromo-complexos de ródio e irídio pois, em trabalhos anteriores ⁽³⁸⁾, verificou-se haver diferenças de extratibilidade entre sais de trifenil n-propil fosfônio e trifenil i-propil fosfônio dos bromo-complexos de ródio e irídio em alguns solventes. Atraiu-nos também a intensa cor azul que se obtém em solução aquosa quando se aquece uma solução de Ir(IV) com íons brometo ⁽⁴²⁾ e, para isso, procurou-se primeiramente estudar essa reação com finalidades analíticas. Na Tabela I estão reunidos os resultados de ensaios qualitativos efetuados.

Os resultados positivos são, praticamente insensíveis à variação de pH. Verificou-se, contudo, que inclusive nos casos mais favoráveis ou seja, com ciclohexanona, 2-metil ciclohexanona e clorofórmio, a separação do bromo-complexo de irídio formado com íons trifenil n-propil fosfônio não poderia efetuar-se de maneira quantitativa, mesmo após várias extrações. Comprovou-se que esse fenômeno era devido ao fato de uma parte do irídio (IV) ser reduzida a irídio(III) ⁽⁴³⁾. Várias tentativas foram efetuadas a fim de se evitar essa redução, realizando-se a extração em presença de bromo, água oxigenada e em várias concentrações de ácido clorídrico (2N, 4N, 6N e 10N); porém, nenhuma dessas tentativas resultou em sucesso.

TABELA I

Extração de Sais de Fosfônio de Bromo-Complexos de Iridio(IV)

SOLVENTES	TRIFENIL N-PROPI FOSFÔNIO	TRIFENIL I-PROPI FOSFÔNIO
Alcool n-butílico	0	0
Alcool i-butílico	0	0
Alcool n-pentílico	0	t
Alcool i-pentílico	t	t
Ciclohexanol	+	t
2-metil ciclohexanol	+	0
Acetato de etila	0	t
Acetato de n-propila	0	0
Acetato de n-butila	0	0
Acetato de i-butila	0	0
Acetato de n-pentila	0	0
Acetato de i-pentila	0	0
Fosfato de tri n-butila	0	0
Metil n-propil cetona	t	t
Metil i-propil cetona	+	t
Metil i-butil cetona	t	0
Metil n-pentil cetona	0	0
Metil i-pentil cetona	0	0
Metil hexil cetona	0	0
Diisobutil cetona	0	0
Ciclohexanona	++	+
2-metil ciclohexanona	++	t
Anisol	+	0
Fenetol	0	0
Benzeno	0	0
Tolueno	0	0
Clorofórmio	++	+

Coloração de extrato orgânico: +++ forte; ++ média; + fraca; t (traço) extremamente fraca; 0 incolor.

Experimentos efetuados com, aproximadamente, 0,5 ml da fase aquosa (5 gotas de solução de bromo-complexo + 5 gotas da solução de íons fosfônio a 2%) e 0,5 ml do solvente.

O bromo-complexo de Ir(IV) de trifenil n-propil fosfônio em ciclohexanona apresentou banda característica, com máximo de absorbância em 600 m μ .

Quanto ao ródio, verificou-se que, após aquecimento de uma solução de Rh(III) com íons brometo, seguido de resfriamento e adição de íons fosfônio, havia a formação de um precipitado amarelo enquanto a solução aquosa adquiria coloração violácea (44,45). Apenas o precipitado amarelo era extraído parcialmente pelos solventes já citados.

Devido a êsses resultados, passou-se a trabalhar com os cloro-complexos em lugar dos bromo-complexos.

I Ib. Estudo do comportamento dos cloro-complexos de irídio e ródio.

Inicialmente comprovou-se que os cloro-complexos de Ir(III) não precipitam com íons fosfônio, nem são extraídos pelos solventes já mencionados, enquanto os cloro-complexos de Ir(IV) precipitam com íons fosfônio e podem ser extraídos em alguns solventes. Estudou-se o efeito da concentração de ácido clorídrico na solução em várias normalidades (2N, 4N e 6N), não se observando influência na extração, verificando-se apenas que, à medida em que a concentração do ácido aumentava, tornava-se necessário o aumento da concentração de íons fosfônio; o efeito persistiu, porém em menor

intensidade, quando se substituiu HCl por H_2SO_4 . Observações idênticas foram feitas quando se substituiu HCl por NaCl.

Observou-se que, para alguns solventes empregados, a extração dependia diretamente da ordem de adição dos reagentes. Assim, em alguns casos, bons rendimentos foram obtidos quando se adicionou o solvente antes de se adicionar íons fosfônio, ao contrário do que se obtinha quando se invertia a ordem. Isto se pode notar na Tabela II que reúne dados avaliados com o mesmo critério visto anteriormente. Esse fato leva a supor que o solvente tenha participação direta na formação da espécie extraível.

Com relação ao Rh(III), verificou-se que os cloro-complexos não são precipitados pelos sais de fosfônio empregados, nem são extraídos. Observando-se a Tabela II, nota-se que os melhores rendimentos na extração foram obtidos com metil n-propil cetona, metil i-propil cetona e 2-metil ciclohexanona, quando adicionados antes dos íons trifetil n-propil fosfônio. Com relação aos íons trifetil i-propil fosfônio, a adição dos mesmos (ou do solvente) pouco afetou o resultado da extração.

Nosso estudo visou inicialmente a separação irídio-ródio pela extração de Ir(IV) através de solventes menos densos que a água, o que facilitaria a operação. Porém, verificou-se que a permanência dos cloro-

TABELA II

Extração de Sais de Fosfônio de Cloro-Complexos
de Irídio(IV)

SOLVENTE	* 1º) TNPF	1º) SOLV	** 1º) TPF	1º) SOLV
	2º) SOLV	2º) TNPF	2º) SOLV	2º) TPF
Alcool n-butílico	+	t	+	+
Alcool i-butílico	+	t	+	t
Alcool n-pentílico	+	t	0	0
Alcool i-pentílico	+	t	0	0
Ciclohexanol	+	t	+	t
2-metil ciclohexanol	+	t	+	t
Acetato de etila	+	t	0	0
Acetato de n-propila	+	t	0	0
Acetato de n-butila	t	0	0	0
Acetato de i-butila	0	0	0	0
Acetato de n-pentila	+	+	0	+
Acetato de i-pentila	+	0	0	0
Fosfato de tri n-butila	t	t	t	t
Metil n-propil cetona	+	+++	++	+
Metil i-propil cetona	+	+++	++	+
Metil i-butil cetona	++	t	++	t
Metil n-pentil cetona	+	++	+	+
Metil i-pentil cetona	+	++	+	+
Metil hexil cetona	+	+	+	t
Diisobutil cetona	+	t	0	0
Ciclohexanona	++	++	+	+
2-metil ciclohexanona	+	+++	0	+
Anisol	++	+	t	0
Fenetol	++	t	t	t
Benzeno	0	0	0	0
Tolueno	0	0	0	0
Clorofórmio	+++	+++	++	+

* TRIFENIL N-PROPILO FOSFÔNIO; ** TRIFENIL I-PROPILO FOSFÔNIO;

0 SOLVENTE.

complexos de Ir(IV) por certo tempo, em contato com qual quer dos três solventes, a saber: metil n-propil cetona, metil i-propil cetona e 2-metil ciclohexanona, ocasionava descoramento da solução de Ir(IV). O descoramento era mais rápido para metil i-propil cetona, menos para metil n-propil cetona e bastante lento para 2-metil ciclohexanona. Constatou-se que nesses casos ocorre redução de Ir(IV) conforme é comentado mais adiante (pág.63). Reduções de soluções de Ir(IV) a Ir(III) também foram observadas por FEDORENKO e IVANOVA nas extrações de cloro-complexos de Ir(IV) com trioctilamina em benzeno (21).

Devido a isso, passou-se a usar clorofórmio como solvente. Verificou-se que clorofórmio extrai quantitativamente o cloro-complexo de Ir(IV) precipitado com soluções de cloreto de trifenil n-propil fosfônio.

III. DETERMINAÇÃO DE IRÍDIO EM PRESENÇA DE RÓDIO E DE OUTROS IONS

IIIa. Espectro de absorção, lei de Beer e diagrama de Ringbom.

O espectro de absorção de cloro-complexo de Ir(IV) precipitado com ions trifenil n-propil fosfônio e extraído em clorofórmio apresenta duas bandas, com máximos em 494 $m\mu$ e 448 $m\mu$, como se pode ver na Figura 1. A coloração do extrato mostrou ser estável.

FIGURA 1

Espectro de Absorção - Extração em Clorofórmio de IrCl_6^{3-} precipitado com ions trifenil n-propil fosfônio

Trabalhando de acôrdo com o procedimento descrito mais adiante (pág.70), verificou-se que a lei de Beer é obedecida na faixa de 5,0 a 50,0 $\mu\text{g/ml}$ de Ir(IV) no extrato orgânico final, em 494 e 448 $m\mu$ (Figura 2).

O diagrama de Ringbom ⁽⁴⁶⁾ nos indicou que a melhor região de trabalho corresponde à faixa de 15,0 $\mu\text{g/ml}$ a 35,0 $\mu\text{g/ml}$ na diluição final em 494 $m\mu$ e 15,0 $\mu\text{g/ml}$ a 30,0 $\mu\text{g/ml}$ na diluição final em 448 $m\mu$ (Figura 3).

IIIb. Separação Ir-Rh.

Como os cloro-complexos de Rh(III) não precipitam com íons fosfônio, nem são extraídos em clorofórmio, efetuaram-se algumas determinações de Ir(IV), após sua separação de Rh(III). Escolheu-se comprimento de onda em 494 $m\mu$ para as medidas espectrofotométricas devido a maior absortividade. Na Tabela III encontram-se alguns valores.

TABELA III
Separação e Determinação de Ir(IV) em Mistura
com Rh(III)

QUANTIDADES PRESENTES (μg)	QUANTIDADES ENCONTRADAS (μg) Ir(IV)
15,0 Ir(IV); 1500 Rh(III)	15,0; 14,9; 14,9; 15,0; 14,9
35,0 Ir(IV); 3500 Rh(III)	35,0; 34,9; 34,7; 35,0; 35,0
15,0 Ir(IV); 3000 Rh(III)	14,8; 14,9; 15,0; 15,0; 15,0
35,0 Ir(IV); 7000 Rh(III)	35,0; 35,0; 34,9; 35,0; 35,0

FIGURA 2

FIGURA 3

IIIc. Estudos de interferentes; Pd(II), Pt(IV), Os(IV) e outros.

Verificou-se que Os(III), Ru(III) e Fe(III) nessas condições, não interferem. Determinações de Ir(IV) em presença de grandes quantidades de Os(III), Ru(III) e Fe(III) efetuaram-se com bons resultados, como se pode ver na Tabela IV.

TABELA IV

Separação de Irídio de Soluções Contendo Diversos Ions Metálicos

IONS INTERFERENTES (μg)	Ir(IV) (μg)	
	PRESENTE	ENCONTRADO
7000 Rh(III); 7000 Fe(III)	35,0	34,9; 35,0; 35,0
7000 Rh(III); 7000 Fe(III); 7000 Ru(III)	35,0	35,0; 35,0; 34,8
7000 Rh(III); 7000 Fe(III); 3000 Os(III)	35,0	34,9; 35,0; 34,8

Em seguida, estudou-se a possibilidade de se eliminar Pd(II), Pt(IV) e Os(IV) pois os cloro-complexos dos mesmos precipitam com ions trifenil n-propil fosfônio e os respectivos precipitados são extraídos em clorofórmio. A extração desses precipitados com outro solvente, anteriormente à adição de clorofórmio, não forneceu resultados satisfatórios pois o cloro-complexo de Ir(IV) também era extraído

nos solventes empregados.

Então, aproveitou-se o fato de cloro-comple-xo de Ir(III) não precipitar com íons fosfônio, nem ser extraído. Assim, Ir(IV) foi reduzido a Ir(III) em so-lução aquosa e, nessas condições, os metais acima re-feridos foram precipitados com íons fosfônio e extraí-dos. Após a eliminação desses interferentes, oxidou-se novamente o irídio e o procedimento teve sequência (ver pág.36). Tentou-se vários redutores: hidrazina, hidroxilamina, íons sulfito e ácido ascórbico. Este úl-timo foi o que proporcionou melhores resultados. Então, à solução original contendo Ir(IV) e os íons em estudo, adicionou-se ácido ascórbico para reduzir Ir(IV) a Ir(III); a seguir, a adição de íons fosfônio e cloro-fórmio, possibilitou a extração dos interferentes cita-dos há pouco; à solução aquosa resultante, adicionou-se um oxidante para reoxidar Ir(III) a Ir(IV) e, com is-so, retornar na separação irídio-ródio.

Com relação aos oxidantes, muitos foram expe-rimentados: MnO_4^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$, H_2O_2 e água de cloro, sendo que este último apresentou melhores resultados. Assim, após eliminação dos interferentes, adicionou-se água de cloro à solução, seguida de íons fosfônio e cloro-fórmio, a fim de obter a separação de Ir(IV). Para is-so, adotou-se um procedimento que se tornou definitivo e que se acha à pág. 36.

A separação de irídio pela extração em cloro-fórmio de cloro-complexo de Ir(IV) precipitado com íons

fosfônio efetua-se muito bem em meio fortemente ácido, a partir de pH=2,0 com acidez crescente. O melhor intervalo para a extração é entre pH=1,5 e $[H^+]=2,0$. Alguns dados obtidos pela aplicação do procedimento estabelecido estão reunidos na Tabela V.

TABELA V
Separação de Ir(IV) de Soluções Contendo Diversos
Ions Metálicos

ÍONS INTERFERENTES (μg)	Ir(IV) (μg)	
	PRESENTE	ENCONTRADO
1500 Pt(IV)	15,0	14,9;14,9;15,0
3000 Pt(IV)	15,0	14,9;14,8;14,9
3000 Rh(III);3000 Pt(IV)	15,0	14,9;14,9;14,8
3000 Rh(III);3000 Pd(II); 3000 Pt(IV)	15,0	14,9;14,8;14,9
3500 Pt(IV)	35,0	34,8;34,9;34,9
7000 Pt(IV)	35,0	34,9;34,9;34,9
7000 Rh(III);3500 Pt(IV)	35,0	34,9;34,8
7000 Rh(III);7000 Pt(IV)	35,0	34,9;34,9;35,0
7000 Rh(III);7000 Pt(IV); 7000 Ru(III)	35,0	34,9;34,8;34,9
7000 Rh(III);7000 Pt(IV); 3500 Pd(II)	35,0	34,8;34,9;34,9
7000 Rh(III);7000 Pt(IV); 7000 Pd(II)	35,0	34,8;34,9;35,0
7000 Rh(III);7000 Pt(IV); 7000 Os(IV)	35,0	35,0;35,0;34,9
7000 Rh(III);7000 Cu(II); 7000 Pt(IV)	35,0	34,9;35,0;35,0

Comprovou-se que Co(II) , Ni(II) , Cr(III) , Al(III) , Ti(III) e Th(IV) não interferem e podem estar presentes. Por outro lado, Hg(II) , Cd(II) , Zn(II) , Bi(III) e Sn(IV) precipitam com íons fosfônio e os precipitados são extraídos em clorofórmio; como êsses extratos em clorofórmio são incolores, não interferem na determinação de Ir(IV) . Alguns valores encontram-se reunidos na Tabela VI. Se houver Sn(II) , é evidente que se formará Ir(III) . Nessas condições, basta adicionar água de cloro e o procedimento pode ter sequência.

Au(III) interfere, pois seus cloro-complexos precipitam com íons fosfônio e o precipitado é extraído em clorofórmio. Como Au(III) é reduzido a Au^0 pelo ácido ascórbico, o mesmo não pode ser eliminado conjuntamente com Os(IV) , Pt(IV) e Pd(II) . Para isso, na solução inicial contida no funil, efetua-se a extração de Au(III) com éter ⁽⁴⁷⁾, sendo a parte etérica separada por meio de uma pipeta de extração ⁽⁴⁸⁾.

V(V) é também interferente. Obtém-se um extrato amarelo de seu sal de fosfônio nas condições de trabalho. Sua interferência é contornada pela adição preliminar de cerca de 0,3 ml de água oxigenada a 10% à solução de partida, obtendo-se uma forma de vanádio que não precipita com íons fosfônio e nem é extraída em clorofórmio; em seguida, aplica-se o procedimento usual.

TABELA VI

Separação de Irídio de Soluções Contendo Diversos
Ions Metálicos

IONS INTERFERENTES (μg)	Ir(IV) (μg)	
	PRESENTE	ENCONTRADO
3000 Co(II); 3000 Ni(II); 3000 Al(III)	15,0	15,0; 15,0; 14,9
3000 Cr(III); 3000 Ti(III)	15,0	15,0; 14,9; 15,0
3000 Cr(III); 3000 Ni(II); 3000 Al(III)	15,0	15,0; 15,0; 15,0
3000 Ti(III); 3000 Th(IV)	15,0	15,0; 15,0; 15,0
3000 Ti(III); 3000 Th(IV); 3000 Al(III)	15,0	15,0; 14,9; 14,9
7000 Co(II); 7000 Ni(II); 7000 Al(III)	35,0	35,0; 35,0; 35,0
7000 Cr(III); 7000 Ti(III); 7000 Cu(IV)	35,0	35,0; 34,9; 34,9
7000 Cr(III); 7000 Ni(II); 7000 Al(III)	35,0	35,0; 35,0; 34,9
7000 Ti(III); 7000 Th(IV); 7000 Cu(II)	35,0	35,0; 34,9; 35,0
7000 Ti(III); 7000 Th(IV); 7000 Al(III)	35,0	35,0; 35,0; 35,0
3000 Hg(II); 3000 Cd(II)	15,0	15,0; 15,0; 14,8
3000 Hg(II); 3000 Zn(II)	15,0	15,0; 15,0; 15,0
3000 Cd(II); 3000 Zn(II)	15,0	15,0; 14,9; 14,9
7000 Hg(II); 7000 Cd(II)	35,0	35,0; 35,0; 35,0
7000 Hg(II); 7000 Zn(II)	35,0	35,0; 35,0; 35,0
7000 Cd(II); 7000 Zn(II)	35,0	34,9; 35,0; 35,0
7000 Bi(III); 7000 Sn(IV)	35,0	35,0; 35,0; 35,0

As(V) e Sb(V) não interferem na extração de Ir(IV). No caso de se ter As(III) e Sb(III), inicialmente adiciona-se água de cloro e o procedimento é aplicado. A Tabela VII ilustra alguns resultados obtidos.

TABELA VII

Separação de Irídio de Soluções Contendo Diversos
IONS METÁLICOS

IONS INTERFERENTES (μg)	Ir(IV) (μg)	
	PRESENTE	ENCONTRADO
3000 Au(III)	15,0	15,0;15,0;15,0
3000 V(V)	15,0	15,0;14,9;14,9
3000 Au(III);3000 Rh(III)	15,0	15,0;15,0;15,0
7000 Au(III)	35,0	35,0;35,0;34,9
7000 V(V)	35,0	35,0;35,0;35,0
7000 Au(III);7000 Rh(III)	35,0	35,0;34,9;35,0
3000 As(V)	15,0	15,0;15,0;15,0
3000 Sb(V)	15,0	14,9;15,0;15,0
7000 As(V)	35,0	35,0;34,9;35,0
7000 Sb(V)	35,0	35,0;35,0;35,0

Com relação a Ag(I), Pb(II), e Ti(I), os mesmos precisam estar ausentes e, para isso, devem ser eliminados previamente.

Havendo Os(III) na solução inicial, o mesmo permanecerá em mistura com Ir(III) e Rh(III), após eliminação de Pd(II) e Pt(IV). Ao se adicionar água de cloro, Os(III) será oxidado a Os(IV) e este será precipitado com íons fosfônio e extraído juntamente com Ir(IV). Verificou-se que no extrato orgânico, a concentração final de Os(IV) permissível para não interferir na medida de Ir(IV), é de 150 $\mu\text{g/ml}$.

Com relação a Fe(III), poderá ser extraído juntamente com Ir(IV), nas mesmas condições que o Os(IV) acima (FeCl_4^- e íon de fosfônio) porém, pelo fato do espectro de absorção do extrato contendo Fe(III) não interferir na região de medida de Ir(IV), o mesmo poderá estar presente em várias concentrações. A Tabela VIII ilustra os casos (se as medidas forem realizadas em 448 $m\mu$, Fe(III) extraído interfere sendo necessária a adição de íons fluoreto antes de íons fosfônio).

TABELA VIII

Determinação de Ir(IV) na Presença de Vários
Íons Metálicos

QUANTIDADES MISTURADAS (μg)	QUANTIDADES ENCONTRADAS (μg) Ir(IV)
100 Os(IV); 35,0 Ir(IV); 500 Rh(III)	34,9; 34,9
150 Os(IV); 15,0 Ir(IV)	14,9; 15,0
200 Os(IV); 15,0 Ir(IV)	15,3; 15,4
7000 Fe(III); 15,0 Ir(IV)	15,0; 15,0
200 Os(IV); 35,0 Ir(IV)	35,2; 35,2
150 Os(IV); 35,0 Ir(IV); 7000 Fe(III)	35,0; 34,9

IIId. Estudos de interferentes: ânions.

Alguns ânions interferem na separação de irídio e devem estar ausentes tais como iodeto, brometo e tiocianato pois suas presenças indicam encontrar-se o irídio na forma de Ir(III).

A eliminação de iodeto é feita pela adição à solução inicial, no funil, de cerca de 0,1 ml de água oxigenada, seguido da extração do iodo com benzeno. Os íons brometo são eliminados nessa fase inicial pela adição de cerca de 0,5 ml de água de cloro, seguido de extração de bromo em clorofórmio. Havendo iodeto e brometo presentes, prefere-se usar clorofórmio, como solvente, na eliminação do iodo.

Quanto a tiocianato, sua eliminação é efetuada por meio de íons permanganato adicionados à solução inicial; em seguida, adiciona-se algumas gotas de solução de ácido ascórbico e o procedimento é aplicado. Os íons de Mn(II) e seus cloro-complexos não interferem. Na Tabela IX encontramos alguns dados referentes a essas eliminações.

Alguns ânions não interferem e podem estar presentes na determinação de Ir(IV), como: fluoreto, fosfato, bromato, iodato, sulfato e clorato.

Quanto a íons nitrato e perclorato, os mesmos precipitam com íons fosfônio e são extraídos em

TABELA IX

Separação de Iridio de Soluções Contendo
Diversos Ânions Interferentes

ÂNIONS INTERFERENTES	Ir(IV) (μ g)	
	PRESENTE	ENCONTRADO
7000 I^-	35,0	35,0;34,9;34,8
7000 SCN^-	35,0	34,9;35,0;35,0
7000 Br^-	35,0	35,0;35,0;35,0
7000 I^- ;7000 Br^-	35,0	34,8;35,0;35,0
3000 SCN^-	15,0	15,0;15,0
3000 I^-	15,0	14,9;14,9
3000 Br^-	15,0	15,0;14,9

clorofórmio mas não interferem porque os extratos são incolores. Podemos observar alguns dados na Tabela X.

IIIe. Eficiência da extração.

O coeficiente de extração foi avaliado numa faixa de concentração compreendendo de 5,0 μ g/ml a 50,0 μ g/ml de Ir(IV) na diluição final. Para isso, a 1,0 ml da fase aquosa inicial contida no funil de separação, adicionaram-se 0,15 ml de HCl 12N, 1,0 ml de solução de íons fosfônio a 5% e 2,0 ml de clorofórmio. Após agitação, a

TABELA X

Separação de Irídio(IV) de Soluções Contendo

Diversos Ânions

ÂNIONS INTERFERENTES (μg)	Ir(IV) (μg)	
	PRESENTE	ENCONTRADO
3000 F^-	15,0	15,0;15,0;14,9
3000 F^- ; 3000 PO_4^{3-}	15,0	14,9;14,9;15,0
3000 IO_3^- ; 3000 BrO_3^- ; 3000 ClO_3^-	15,0	14,9;15,0;15,0
7000 F^-	35,0	35,0;35,0;35,0
7000 F^- ; 7000 PO_4^{3-}	35,0	35,0;34,9;35,0
7000 IO_3^- ; 7000 BrO_3^- ; 7000 ClO_3^-	35,0	35,0;35,0;35,0
7000 NO_3^-	35,0	35,0;35,0;34,9
7000 ClO_4^-	35,0	35,0;35,0;35,0
3000 NO_3^-	15,0	14,9;14,9;15,0
3000 ClO_4^-	15,0	15,0;15,0;14,9

fase orgânica foi transferida diretamente para um balão de 10 ml e completado com clorofórmio, sendo uma parte usado para a lavagem. Os resultados aparecem na Tabela XI.

TABELA XI

Estudo do Coeficiente de Extração

Ir(IV) $\mu\text{g/ml}$

VALORES OBTIDOS PROCEDIMENTO NORMAL	VALORES OBTIDOS NAS EXPERIÊNCIAS	VALORES MÉDIOS	% DE EXTRAÇÃO
5,0	4,9; 4,9; 4,8; 4,8	4,9	98,0
15,0	14,9; 14,9; 14,9; 15,0	34,9	99,3
35,0	34,8; 34,9; 35,0; 34,9	34,9	99,7
50,0	49,8; 49,9; 49,9; 49,9	49,9	99,7

IIIIF. Estudo da precisão do método.

Executaram-se duas séries de quinze determinações in dependentes, sendo a concentração de Ir(IV) em cada uma dessas séries, respectivamente, 15,0 $\mu\text{g/ml}$ e 35,0 $\mu\text{g/ml}$.

Os dados obtidos expressos em valor de absorbância das soluções, em sua diluição final, estão reunidos na Tabela XII.

Convertendo-se a média e os correspondentes limites de confiança em termos de microgramas de irídio encontrado para as amostras, obtém-se, respectivamente, os valores de $14,9 \pm 0,05 \mu\text{g}$ e $34,8 \pm 0,06 \mu\text{g}$.

Concluimos, portanto, que uma determinação isolada proporcionará um resultado dentro de tais limites, com probabilidade de erro de 5%.

TABELA XII

Estudo da Precisão do Método
Medidas de Absorbância em $\lambda=494 \text{ m}\mu$

Ir(IV) PRESENTE 15,0 $\mu\text{g/ml}$			Ir(IV) PRESENTE 35,0 $\mu\text{g/ml}$		
0,294	0,291	0,297	0,686	0,683	0,684
0,290	0,295	0,293	0,684	0,684	0,682
0,292	0,293	0,294	0,683	0,680	0,682
0,293	0,290	0,292	0,685	0,680	0,682
0,291	0,294	0,290	0,684	0,681	0,682
Média = 0,292			Média = 0,683		
Desvio padrão = 0,0017			Desvio padrão = 0,0020		
L.C. _{0,95} = 0,0010			L.C. _{0,95} = 0,0012		

IIIg. Procedimento.

A solução de partida, com um volume de 2,0 ml contida num funil de separação de cêrca de 20 ml de capacidade, modelo "pêra" (a fim de conseguir melhor separação das fases ao se aplicarem movimentos circulares ao mesmo), adiciona-se

0,3 ml de HCl 12N, 0,2 ml de solução de ácido ascórbico a 0,5% recentemente preparada, 1,0 ml de solução de trifenil n-propil fosfônio a 5%, 1 ml de clorofórmio e agita-se. Por movimentos circulares feitos com o funil, decanta-se a parte orgânica, a qual é retirada do funil e a solução remanescente é lavada com três porções de clorofórmio de 1 ml cada. Após isso, adiciona-se à solução, no funil, 1,0 ml de água de cloro (saturada), 0,3 ml de HCl 12N, 1,0 ml de solução de cloreto de trifenil n-propil fosfônio a 5%, 1 ml de clorofórmio e agita-se. Decanta-se da maneira acima descrita e transfere-se o extrato orgânico a um balão de 10 ml de capacidade. Lava-se a solução no funil com três porções de clorofórmio de 1 ml cada transferindo-as ao balão. Ajusta-se o volume do balão com clorofórmio e efetua-se a medida espectrofotométrica em 494 mμ. No caso de se perceber ligeira turvação no extrato orgânico, devido ao eventual arraste de algumas gotas da solução aquosa, após completar-se o volume do balão volumétrico com clorofórmio, adiciona-se ao mesmo pequena porção de sulfato de sódio anidro e agita-se. Em seguida, efetua-se uma medida espectrofotométrica.

IV. DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE RÓDIO

IVa. Estudos preliminares.

Após a separação de Ir(IV) e sua determinação, passou-se a estudar a possibilidade de se tentar a

extração de Rh(III) que restou em solução. Para isso, tornou-se necessário a introdução de outro complexante. Como já havia sido tentado sem êxito o uso de íons brometo (pág. 17), iniciou-se um estudo visando a utilização de íons tiocianato ou azoteto.

Inicialmente, efetuou-se um estudo sistemático da extratibilidade dos complexos de Rh(III) com íons tiocianato e azoteto, precipitados com íons trifenil n-propil fosfônio. Os resultados encontram-se na Tabela XIII sendo o critério de avaliação idêntico ao utilizado nas Tabelas I e II.

IVb. Espectro de absorção, lei de Beer e diagrama de Ringbom.

Como se nota pelos dados na Tabela XIII, o tiocianato-complexo de Rh(III) mostrou ótima extratibilidade em clorofórmio e nessas condições foi obtido extrato orgânico amarelo. Como se percebe pela Figura 4 o espectro não se apresenta favorável à escolha de uma região com finalidades de medida.

Por outro lado, o espectro de absorção do extrato orgânico obtido pela extração em clorofórmio do azoteto-complexo de Rh(III), precipitado com íons trifenil n-propil fosfônio, mostrou duas bandas, uma com máximo pouco acentuado na região de 404-408 $m\mu$ e outra com máximo melhor definido na região de 482-488 $m\mu$, como se vê na Figura 5.

TABELA XIII

Extração de Sais de Trifenil n-Propil Fosfônio
de Pseudo-Halogeno Complexos de
Rh(III)

SOLVENTES	TIOCIANATO COMPLEXO	AZOTETO COMPLEXO
Alcool n-butílico	+	0
Alcool i-butílico	t	0
Alcool n-pentílico	t	+
Alcool i-pentílico	t	+
Ciclohexanol	t	t
2-metil ciclohexanol	++	t
Acetato de etila	+	0
Acetato de n-propila	0	0
Acetato de n-butila	t	0
Acetato de i-butila	t	0
Acetato de n-pentila	0	0
Acetato de i-pentila	+	0
Fosfato de tri n-butila	t	+
Metil n-propil cetona	+	+
Metil i-propil cetona	+	+
Metil i-butil cetona	+	+
Metil n-pentil cetona	++	+
Metil i-pentil cetona	++	+
Metil hexil cetona	++	0
Diisobutil cetona	0	0
Ciclohexanona	++	+
2-metil ciclohexanona	++	+
Anisol	0	0
Fenetol	+	0
Benzeno	0	0
Tolueno	0	0
Clorofórmio	+++	+++

FIGURA 4

FIGURA 5

Verificou-se obediência à lei de Beer nas regiões dos dois máximos citados, no intervalo de 10,0 a 70,0 $\mu\text{g/ml}$ de Rh(III) na diluição final (Figura 6).

O diagrama de Ringbom mostrou que a região de concentração ótima de trabalho situa-se no intervalo de 20,0 a 60,0 $\mu\text{g/ml}$ de Rh(III) na diluição final, na região de 404-408 $m\mu$ e de 30,0 a 60,0 $\mu\text{g/ml}$ de Rh(III) na diluição final, na região de 482-488 $m\mu$. Podemos observar tal fato na Figura 7.

Observou-se que o desenvolvimento da coloração vermelha em solução aquosa se dá no intervalo de pH 5,0-8,0 e a mesma é estável por mais de duas horas.

IVc. Determinação Ir-Rh.

Obedecendo-se o procedimento estabelecido para as determinações de irídio e ródio (pág.48), obtiveram-se bons resultados, os quais encontram-se reunidos na Tabela XIV.

Com relação a interferentes, certos metais que não interferiam na determinação de Ir(IV), o fazem na determinação de Rh(III), tais como; Co(II), Ni(II), Cu(II), etc. Quanto a Fe(III), sua interferência foi evitada adicionando-se à solução 0,1 ml de solução de fluoreto de sódio 1,5M.

FIGURA 6

FIGURA 7

Diagrama de Ringbom para azoteto complexo de Rh(III) precipitado com íons trifenil n-propil fosfônio e extraído em clorofórmio no intervalo de 404-408 mμ

Diagrama de Ringbom para azoteto complexo de Rh(III) precipitado com íons trifenil n-propil fosfônio e extraído em clorofórmio no intervalo de 482-488 mμ

TABELA XIV

Separação e Determinação de Ir(IV) e Rh(III)
de Misturas em Solução e na Presença de
Íons Metálicos

QUANTIDADES EM MISTURA (μg)	QUANTIDADES ENCONTRADAS (μg)	
	Ir(IV)	Rh(III)
20,0 Ir(IV); 30,0 Rh(III)	20,0; 20,0	30,2; 30,1
15,0 Ir(IV); 50,0 Rh(III)	14,9; 15,0	49,8; 50,0
35,0 Ir(IV); 20,0 Rh(III)	35,0; 34,9	19,8; 20,1
25,0 Ir(IV); 35,0 Rh(III)	24,9; 24,9	34,9; 35,0
7000 Os(IV)		
20,0 Ir(IV); 30,0 Rh(III); 7000 Os(IV); 7000 Pd(II)	19,9; 20,1	29,9; 30,0

IVd. Eficiência da extração.

O coeficiente de extração foi avaliado numa faixa de concentração de 10,0 a 70,0 $\mu\text{g/ml}$ de Rh(III) na diluição final, o que pode ser visto na Tabela XV.

TABELA XV

Estudo do Coeficiente de Extração de Azoteto

Complexo de Rh(III) a 404-408 m μ

VALORES OBTIDOS NO PROCEDIMENTO NORMAL	Rh(III) μ g/ml		% DE EXTRAÇÃO
	VALORES OBTIDOS NOS EXPERIMENTOS	VALORES MÉDIOS	
10,0	9,7; 9,0; 9,5; 9,7; 9,6	9,6	96,0
35,0	34,5; 34,9; 34,7; 34,7; 34,8	34,7	99,1
70,0	69,8; 69,7; 69,8; 69,8; 69,9	69,8	99,7

IVe. Estudo da precisão do método.

Executaram-se duas séries de quinze determinações in dependentes, com as duas séries contendo Rh(III), respectivamente, com 20,0 μ g/ml e 50,0 μ g/ml.

Os dados obtidos, expressos em valor de absorbância das soluções, em sua diluição final, estão reunidos na Tabela XVI.

Convertendo-se a média e os correspondentes limites de confiança em termos de microgramas de ródio encontrados para as duas séries, obtem-se os valores, respectivamente, de $19,6 \pm 0,11 \mu$ g e $49,7 \pm 0,11 \mu$ g.

Pode-se concluir, portanto, com probabilidade de erro de apenas 5%, que uma determinação isolada proporcionará um resultado dentro de tais limites.

TABELA XVI

Estudo da Precisão do Método

Medidas de Absorvância em $\lambda=404-408 \text{ m}\mu$

Rh(III) PRESENTE 20,0 $\mu\text{g/ml}$			Rh(III) PRESENTE 50,0 $\mu\text{g/ml}$		
0,221	0,217	0,215	0,553	0,548	0,547
0,220	0,217	0,215	0,550	0,547	0,548
0,218	0,219	0,217	0,548	0,546	0,549
0,220	0,216	0,215	0,547	0,548	0,546
0,220	0,215	0,215	0,549	0,551	0,545
Média = 0,217			Média = 0,548		
Desvio Padrão = 0,0022			Desvio Padrão = 0,0022		
L.C. _{0,95} = 0,0012			L.C. _{0,95} = 0,0012		

IVf. Procedimento.

Após a separação e consequente determinação de Ir(IV) (pág. 36), ao funil contendo o cloro-complexo de Rh(III), adiciona-se 0,5 ml de solução de azoteto de sódio 2,5M, agita-se e expõe-se o mesmo à ação de uma lâmpada de G.E. "Infravermelho" -250W. A solução avermelhece aos poucos e após 20 minutos de aquecimento (cuja temperatura fica entre 90 e 100°C), deixa-se esfriar e adiciona-se 2,0 ml de solução de trifenil n-propil fosfônio a 15%, agita-se e extrai-se o precipitado com 2 ml de clorofórmio. O funil é posteriormente lavado com três porções de clorofórmio de 1 ml cada. O extrato colorido e as porções de lavagem são transferidos a um balão de 10 ml e efetua-se a leitura espectrofotométrica.

IVg. Esquema de separação.

Em função dos resultados obtidos, elaborou-se um esquema de separação que segue:

ESQUEMA DE SEPARAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS BASEADO NA EXTRAÇÃO

DE ÍONS FOSFÔNIO EM CLOROFÓRMIO

V. NATUREZA DOS COMPOSTOS

A fim de obter esclarecimentos quanto à natureza dos compostos extraídos, procurou-se preparar o sal correspondente ao cloro-complexo de irídio, bem como o do azoteto-complexo de ródio.

A preparação descrita mais adiante, em suas diferentes fases (pág. 72) conduziu a dois compostos que, após analisados, mostraram corresponder às fórmulas $[\phi_3P-C_3H_7n]_2 [IrCl_6]$ e $[\phi_3P-C_3H_7n]_3 [Rh(N_3)_6]$, respectivamente.

Os dois compostos, dissolvidos em clorofórmio, apresentaram espectro de absorção coincidente com o observado na aplicação dos métodos descritos (Figuras 1 e 5).

VI. SEPARAÇÃO DE Os(IV) DA SOLUÇÃO INICIAL

Via. Considerações Preliminares.

O estudo visou a possibilidade de se conseguir determinar Os(IV), previamente separado da solução inicial e contido no extrato clorofórmico, juntamente com os sais de trifenil n-propil fosfônio dos cloro-complexos de Pt(IV) e Pd(II) (pág. 72).

Assim sendo, o primeiro passo foi o estudo da

possibilidade de se fazer com que os íons cloro-complexos de Pt(IV), Pd(II) e Os(IV) retornassem à fase aquosa. Para isto, pensou-se em agitar o extrato orgânico com uma solução de um ânion que, juntamente com íons fosfônio, seria extraído em clorofórmio, a fim de promover a volta dos cloro-complexos acima citados à solução aquosa.

Para êsse fim tentou-se o emprêgo de íons nitrato, tiocianato e perclorato. Experimentos mostraram que apenas íons perclorato fornecem resultados quantitativos, ou seja, íons perclorato mostram grande facilidade em reter íons fosfônio na fase orgânica.

Por outro lado, a agitação do extrato clorofórmico com vários solventes a fim de se tentar a passagem de alguma espécie do clorofórmio ao solvente usado, não forneceu bons resultados. Assim o uso de íons perclorato tornou-se necessário como primeiro passo para a separação dos íons cloro-complexos. Portanto, após agitação do extrato orgânico com solução de íons perclorato, a parte aquosa (contendo os cloro-complexos de Os(IV), Pd(II), Pt(IV) e ClO_4^-) foi transferida para um tubo de ensaio. A partir dessa situação, o estudo visou a extração e determinação de Os(IV) da solução aquosa.

O trabalho foi iniciado por um estudo sistemático da extração dos sais de fosfônio dos cloro-complexos desses metais nos mesmos solventes utilizados na Tabela XVI; além desses, incluiu-se tetracloreto de carbono e metil n-butil cetona. Verificou-se não ser possí-

vel separar Os(IV) de Pt(IV) e Pd(II), por extração em solventes orgânicos de seus sais de fosfônio (trifenil n-propil e trifenil i-propil).

Idêntico estudo sistemático foi efetuado usando-se outros complexantes: íons brometo, azoteto, iodeto e tiocianato. Para cada um dos complexantes usados, efetuou-se o mesmo estudo sistemático com relação aos solventes já citados e com ambos os sais de fosfônio (trifenil n-propil e trifenil i-propil), verificando-se não ser possível a separação de Os(IV) de Pd(II) e Pt(IV). Essa impossibilidade foi verificada tanto com relação à extração dos sais de fosfônio de Os(IV), para separá-lo de Pt(IV) e Pd(II) quanto às extrações dos sais de fosfônio de Pt(IV) e Pd(II), com o objetivo de deixar isolado o de Os(IV).

Diante da impossibilidade de efetuar essa separação de maneira quantitativa, tentou-se, a seguir, a extração em solventes orgânicos de Os(IV), sem a adição de sais de fosfônio. Dados da literatura (49,50) mostraram não ser simples essa separação.

O trabalho teve prosseguimento com a realização de um estudo sistemático da extração em solventes orgânicos dos halogeno e pseudo-halogeno complexos dos metais em questão: Os(IV), Pt(IV) e Pd(II), com o emprego dos solventes citados há pouco.

Após esse estudo, verificou-se haver a possibilidade de se separar Os(IV) da mistura, pela extração dos tiocianato-complexos de Pt(IV) e Pd(II), ficando Os(IV) em solução aquosa, sendo essa extração efetuada por meio de metil n-butil cetona.

Após a adição de íons tiocianato à solução, tornou-se necessário aguardar cerca de uma hora antes de se adicionar o solvente e iniciar-se a operação de extração. O fenômeno é devido ao fato de que a formação de tiocianato-complexo de Pt(IV), a partir de cloro complexo, é cineticamente desfavorável.

SENISE e PITOMBO ⁽⁴¹⁾ verificaram que a luz catalisa a troca de cloro por tiocianato na formação do complexo, porém esta técnica não pode ser aplicada no presente caso pois Pt(IV) encontra-se como interferente em relação a Os(IV), ou seja, em quantidades consideráveis e, nessas condições, a catálise torna-se de baixo rendimento. Experimentos mostraram, por outro lado, que um aquecimento da solução contendo os cloro-complexos, após adição de íons tiocianato, também não levou a bons resultados, pois havia, posteriormente, extração de uma parte de Os(IV).

A solução para o problema foi encontrada pela adição de um redutor. Segundo TAUBE ⁽⁵¹⁾, a substituição de átomos de cloro por outros átomos, no cloro-complexo de Pt(IV), é catalisada pela presença de redutores na solução e dificultada pela de oxidantes. Dos re

dutores empregados, o que apresentou melhores resultados foi o Sn(II) .

Após agitação da solução inicial contendo íons tiocianato e algumas gotas de solução de Sn(II) , adiciona-se metil n-butil cetona, conseguindo-se extração quantitativa de Pt(IV) e Pd(II) . A seguir, com a solução aquosa remanescente, contendo Os(IV) , efetua-se uma medida espectrofotométrica.

Vib. Espectro de absorção, lei de Beer e diagrama de Ringbom.

O espectro de absorção da solução aquosa de Os(IV) contendo íons tiocianato e Sn(II) mostrou ser idêntico ao espectro de uma solução de seu cloro-complexo em HCl , tudo indicando que o cloro-complexo de Os(IV) se mantém em solução aquosa em presença de íons tiocianato e Sn(II) . O espectro de uma solução de OsCl_6^{--} em HCl 0,1N mostrou banda característica com máximo a 370 $\text{m}\mu$, assim como a solução resultante da separação de Pt(IV) e Pd(II) (Figura 8).

Verificou-se que a lei de Beer é obedecida no intervalo de 2,0 a 20,0 $\mu\text{g/ml}$ em Os(IV) na diluição final (Figura 9).

O diagrama de Ringbom indica como sendo de 5,0 a 17,0 $\mu\text{g/ml}$ a melhor região de medida (Figura 10).

FIGURA 8

Espectro de absorção de $O_5Cl_6^-$ / $HCl_{0.1N}$ em solução aquosa

FIGURA 9

FIGURA 10

Diagrama de Ringbom de soluções aquosas de cloro-complexo de $Os(IV)$ em meio ácido contendo $SnCl_2$ e íons tiocianato.

Vic. Separações Os(IV)—Pt(IV) e Pd(II).

Aplicando-se o procedimento estabelecido (pág. 60), várias separações foram efetuadas; os dados encontram-se na Tabela XVII.

TABELA XVII

Separação e Determinação de Os(IV) de suas Mistura com Pd(II) e Pt(IV)

ÍONS INTERFERENTES (μg)	Os(IV) (μg)	
	PRESENTE	ENCONTRADO
1000 Pt(IV); 1000 Pd(II)	10	9,9; 9,8; 9,8; 9,8
2000 Pt(IV); 2000 Pd(II)	10	9,7; 9,7; 9,6; 9,5; 9,7; 9,6; 9,7; 9,8
2000 Pt(IV); 2000 Pd(II)	20	19,7; 19,7; 19,6; 19,6; 19,8; 19,8; 19,7
2500 Pt(IV); 2500 Pd(II)	20	19,8; 19,7; 19,7; 19,7

A concentração hidrogeniônica na solução ao se iniciar a extração deve ser ao redor de 1,5M. Com concentrações acima de 2,0M, o cloro-complexo de Os(IV) também é extraído. O uso de HCl ao invés de H_2SO_4 não mostrou bons resultados havendo, provavelmente, competição de Cl^- com SCN^- .

As medidas de absorbância das soluções de Os(IV) nessas condições (contendo íons tiocianato e SnCl_2), coincidiram com as das soluções de OsCl_6^{--} em HCl 0,1N, desde que efetuadas até 50 minutos após início da operação. Decorrido esse tempo, verificou-se que a absorbância caía progressivamente, sendo conservada a forma do espectro de absorção da solução inicial.

Não houve evidência de formação de novas espécies, por medidas espectrofotométricas nas regiões visível e ultra-violeta, tudo indicando tratar-se de redução lenta e progressiva de Os(IV) a Os(III).

VIId. Estudo da precisão do método.

Executaram-se duas séries de quinze determinações independentes, com as duas séries contendo Os(IV), respectivamente, 10,0 $\mu\text{g/ml}$ e 20,0 $\mu\text{g/ml}$.

Os dados obtidos, expressos em valor de absorbância das soluções, em sua diluição final, estão reunidos na Tabela XVIII.

Convertendo-se a média e os correspondentes limites de confiança em termos de microgramas de ósmio encontrados para as duas séries, obtêm-se os valores, respectivamente, de $10,0 \pm 0,04 \mu\text{g}$ e $19,9 \pm 0,04 \mu\text{g}$.

Podemos concluir, portanto, com probabilidade

de acerto de 95%, que uma determinação isolada proporcionará um resultado dentro de tais limites.

TABELA XVIII

Estudo da Precisão do Método

Medidas de Absorbância em $\lambda = 370 \text{ m}\mu$

Os(IV) PRESENTE 10,0 $\mu\text{g/ml}$			Os(IV) PRESENTE 20,0 $\mu\text{g/ml}$		
0,385	0,392	0,388	0,763	0,766	0,762
0,382	0,384	0,386	0,768	0,766	0,765
0,382	0,383	0,382	0,760	0,769	0,764
0,380	0,381	0,392	0,770	0,767	0,771
0,390	0,385	0,385	0,767	0,770	0,768
Média = 0,385			Média = 0,766		
Desvio padrão = 0,0035			Desvio padrão = 0,0032		
L.C. _{0,95} = 0,0019			L.C. _{0,95} = 0,0017		

Vie. Procedimento.

O extrato orgânico da separação inicial, contendo os sais de fosfônio dos cloro-complexos de Os(IV), Pt(IV) e Pd(II), é transferido diretamente do funil de separação a um

tubo de extração de capacidade de 10 ml (com rôlha esmerilhada) e, a êsse extrato com cêrca de 5 ml de volume, adiciona-se 1,0 ml de solução de perclorato de sódio 6M e agita-se. Após centrifugação, a parte aquosa (superior) é transferida quantitativamente a outro tubo de extração de capacidade igual a 5 ml, por meio de uma pipeta ⁽⁴⁸⁾. A lavagem da parte orgânica se faz por meio de duas porções de 0,5 ml cada, de solução de perclorato de sódio 0,5M e igualmente transferidos para o tubo de extração. A êsse tubo adiciona-se 1,5 ml de H_2SO_4 2,5M, 1,0 ml de solução de $NaSCN$ 1,5M, 0,1 ml de solução de $SnCl_2$ a 15% (em HCl), 2 ml de metil n-butil cetona e agita-se. Centrifuga-se e, com a ajuda de uma pipeta de extração ⁽⁴⁸⁾, elimina-se a parte orgânica contendo $Pt(IV)$ e $Pd(II)$, restando em solução $Os(IV)$. Quando os dois metais interferentes em questão encontram-se em elevada quantidade (cêrca de 1000 μg cada), torna-se necessário que se agite a solução com o solvente, com cêrca de 5 porções de 2 ml cada uma; havendo menores quantidades (cêrca de 100 a 200 μg de cada), 3 porções de 2 ml são suficientes.

Após eliminação dos interferentes, a solução aquosa adiciona-se solução de MnO_4^- 0,5N às gôtas até leve excesso; a seguir elimina-se o excesso de permanganato com algumas gôtas de solução de $SnCl_2$ a 15%. Transfere-se a solução aquosa a um balão de 10 ml e o mesmo é completado com HCl 0,1N. A determinação é feita por medida espectrofotométrica na fase aquosa a 370 $m\mu$.

VIf. Esquema de separação.

ESQUEMA DE SEPARAÇÃO DE Os(IV) EM MISTURA COM Pd(II) E Pt(IV)

VII. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A extratibilidade de sais de fosfônio de trifenil n-propil e trifenil i-propil fosfônio que como foi demonstrado anteriormente ⁽³⁸⁾ pode proporcionar seletividade apreciável em muitos casos, foi mais uma vez utilizada em uma separação de grande interesse analítico. O estudo realizado confirmou, todavia, a importância que deve ser atribuída às condições de trabalho, para se obter êxito no aproveitamento desse fenômeno.

Na ampla investigação sistemática procedida nas pesquisas precedentes ⁽³⁸⁾ verificou-se, com apreciável frequência, que os sais de trifenil n-propil fosfônio de halógeno e pseudo-halógeno complexos de vários íons metálicos são facilmente extraíveis no solvente orgânico, em contraposição aos correspondentes compostos contendo o radical isopropila, que permanecem precipitado juntos à fase aquosa.

Tal fato foi constatado apenas parcialmente no que diz respeito aos referidos sais de cloro-complexo de Ir(IV), uma vez que o composto formado com íons trifenil i-propil fosfônio é em grande parte, mas não totalmente dissolvido em clorofórmio. Essa a razão pela qual se escolheu o cloreto de trifenil n-propil fosfônio como agente precipitante.

Com relação às reduções de Ir(IV) a Ir(III) que ocorrem quando da permanência de Ir(IV) em presença de cetonas, a que nos referimos à pág. 20, verificou-se que

as cetonas em questão, isoladas após redução de Ir(IV) a Ir(III), apresentavam forte caráter oxidante, que atribuímos à presença de peróxidos orgânicos. Mas, com a permanência de soluções de Ir(IV) em contato com as referidas cetonas, em ausência de ar, observou-se a redução de Ir(IV) a Ir(III) bem como que a cetona não apresentava caráter oxidante. É bem provável que a oxi-redução de Ir(IV) e cetonas (metil n-propil cetona, metil i-propil cetona e 2-metil ciclohexanona) seja idêntica à verificada entre cetonas e íons Mn(III), Co(III) e V(V) (52,53) nas quais os íons mencionados oxidam homoliticamente a cetona no carbono α , com formação de radicais. Portanto, no nosso caso, presumimos que algo semelhante deva ocorrer, explicando a redução de irídio pelas cetonas, em ausência de ar; posteriormente, os radicais formados iriam reagir com o oxigênio do ar resultando em peróxidos orgânicos.

A separação Ir-Rh por nós efetuada mostra, como se pode aquilatar do relato, grande eficiência e vantagens sobre outros processos até agora elaborados. Essas vantagens se refletem, não somente com relação à simplicidade da execução, como também quanto à possibilidade de se aplicar o método em várias condições nas quais outros falham.

Assim, um método análogo ao nosso, estudado por NEEB, baseado na extração em clorofórmio de cloro-complexo de Ir(IV) precipitado com íons tetrafenilfosfônio (36) mostra uma limitação dada pela concentração

dos reagentes e pela acidez do meio (no nosso caso, não há impedimento com relação à concentração do sal de fosfônio e a faixa mais favorável de acidez é considerável). Por outro lado, o referido método coloca as interferências de íons nitrato, perclorato e sulfito como intransponíveis. Conseguimos contornar a interferência de sulfito, pela oxidação a sulfato e o fato de utilizarmos um sal de fosfônio mais solúvel que cloreto de tetrafenilfosfônio, apresenta-se como vantagem porque possibilita o uso de uma concentração maior de íons fosfônio, havendo, com isso, precipitação e extração de nitrato, perclorato além da de Ir(IV). Com relação às interferências de Pt(IV) e Pd(II) que, no trabalho de NEEB não foram objeto de estudo, no nosso esquema são eliminados previamente por extração dos seus sais de fosfônio em clorofórmio, mantendo-se o irídio na forma de Ir(III), como foi visto no procedimento. Nosso método, inclusive, apresenta uma margem de erro menor do que a conseguida pelo autor em questão. O espectro de absorção do extrato orgânico conseguido por NEEB é praticamente idêntico ao obtido por nós.

Por outro lado, com relação a determinação de Ir(IV), o processo por nós elaborado apresenta consideráveis vantagens sobre os já existentes métodos espectrofotométricos pois a maioria destes tem sua precisão dependente enormemente da variação da força iônica do meio, de pequenas variações do pH, do tempo de repouso da solução a ser medida, etc. Assim, o método de AYRES

e BOLLETER, pelo uso do cristal leuco violeta ⁽⁵⁴⁾ dependem de pronunciadamente das condições da solução, da mesma maneira que o método do brometo de estanho II ⁽⁵⁵⁾. Considerado por BEAMISH como um dos melhores métodos de determinação de Ir(IV) ⁽⁵⁶⁾, o de AYRES e QUICK se baseia na produção de coloração púrpura pela fervura da solução com mistura de ácidos nítrico, perclórico e fosfórico ⁽⁵⁷⁾, todavia essa coloração depende da concentração dos ácidos empregados ⁽⁵⁸⁾. Um método similar a esse, pelo uso de Ce(IV) ⁽⁵⁹⁾ não melhorou muito a determinação. Outros métodos, pelo uso de p-nitrosodimetilanilina ⁽⁶⁰⁾ e p-dianisidina ⁽⁶¹⁾ mostraram-se pouco precisos, inclusive vulneráveis a interferências de ácidos não voláteis. A determinação de irídio após extração de uma solução em mistura com ródio, com fosfato de tri n-butila não é recomendável pois a extração é morosa ⁽⁶²⁾.

Com relação à determinação do ródio, após separação do irídio, alguns dos métodos existentes poderiam ser aplicados ⁽²²⁾ como o que se baseia na reação com hipoclorito ⁽⁶³⁾ porém, a maioria dos métodos existentes encontraria um interferente nos íons fosfônio existentes na solução, provenientes de irídio (IV). Portanto, antes da aplicação de um desses métodos na determinação de ródio, seria necessário proceder à destruição dos íons fosfônio da solução. A fim de evitar tal inconveniente e considerando a possibilidade de estabelecermos um esquema de separação, fomos levados a utilizar íons fosfônio para a determinação de Rh(III) havendo, para isso, necessi-

dade de se empregar outro ânion complexante, como ficou esclarecido no capítulo IV. O azoteto-complexo de Rh(III) precipitado com íons trifenil n-propil. fosfônio e extraído em clorofórmio, apresentou espectro de absorção bastante semelhante ao encontrado por MAJUMDAR e MITRA (64) e composição correspondente ao encontrado por SCHMIDTKE e GARTHOFF (65). A extração do azoteto-complexo em questão apresentou, como se relatou, margem de erro pequena.

A separação de Os(IV) de Pd(II) e Pt(IV), se bem que trabalhosa, apresenta bons resultados ainda mais evidenciados pelo fato de haver pouquíssimos métodos de separação de Os(IV) em mistura com Pt(IV) e Pd(II), que não utilizam a destilação de OsO_4 . A determinação de Os(IV), após separação, poderia ser efetuada por qualquer um dos métodos já existentes porém, preferimos determiná-lo como o fizemos a fim de tornar mais simples o procedimento. Pelo que ficou exposto na discussão do procedimento, todos os dados colhidos indicam a existência de $OsCl_6^{--}$ na solução final, em presença de SCN^- e $SnCl_2$ havendo provavelmente, uma redução gradativa de Os(IV) e Os(III), sendo que medidas precisas de absorbância podem ser efetuadas até cerca de 50 minutos após o início da operação de separação. Porém, foi verificado que, se nessa solução final, se adicionar MnO_4^- até leve excesso, seguido de adição de solução de ácido ascórbico, às gotas, até a solução tornar-se límpida e posteriormente de HCl, ter-se-á uma solução que apresentará absorbância constante por algumas horas; a presença de

Os(IV) em contato com ácido ascórbico foi constatada por MEHROTRA e MUSHRAN (66). Além do ácido ascórbico como redutor de permanganato, pode-se usar também SnCl_2 . Se se usar uma solução de ácido ascórbico no máximo a 1%, realmente se obterá constância nas leituras de absorbância por algumas horas; porém, se se usar solução mais concentrada, há a possibilidade de se ter a solução de Os(IV) com valores de absorbância crescente no decorrer do tempo. Tal fato é devido à possibilidade de ácido ascórbico complexar Os(IV) (67), quando em solução bastante concentrada (cêrca de 9%). No nosso caso, após descoramento do permanganato, a quantidade de ácido ascórbico que permanece junto a Os(IV) é insignificante e, portanto, não exerce maiores influências. Contudo, para uma segurança total, adotamos no nosso procedimento o uso de SnCl_2 para reduzir permanganato uma vez que Sn(II) pode permanecer em presença de Os(IV) sem que ocorra reduções (68).

VIII. DETALHES EXPERIMENTAIS

VIIIa. Reagentes, soluções e aparelhagem.

Sais de fosfônio: cloreto de trifenil n-propil fosfônio e cloreto de trifenil i-propil fosfônio foram preparados por síntese (38). Num frasco de paredes grossas, adiciona-se 8,0 g de trifenil fosfina e 8,0 ml de haleto de alquila (iodeto ou brometo de n-propila ou brometo de i-propila). Após a vedação total, o frasco é colocado em banho-maria durante cêrca de 12 horas em se tratando da reação com brometo de alquila e por 10 horas em se tratan

do da reação com iodeto de alquila. Durante o aquecimento, o frasco é protegido de luminosidade. Após esse período, deixa-se o frasco resfriar; o mesmo é aberto e adiciona-se éter etílico ao seu interior com o que a massa sólida é agitada a fim de se extrair o excesso de haleto de alquila e de trifenil fosfina. Após esse procedimento, transfere-se a massa sólida a um erlenmayer de 250 ml e adiciona-se AgCl recém preparado e 150 ml de água. Coloca-se em banho-maria por 8 horas, agitando-se de tempos em tempos. O erlenmayer é recoberto com papel ou pano preto a fim de se evitar decomposições. Esfria-se, filtra-se e o filtrado é evaporado em banho-maria. A seguir, dissolve-se o mesmo com a mínima quantidade de álcool etílico, filtram-se as impurezas e adiciona-se éter etílico o que ocasiona precipitação do cloreto de trifenil alquil fosfônio. Filtra-se em funil de büchner e deixa-se secar. Os pontos de fusão dos sais assim obtidos foram:

cloreto de trifenil n-propil fosfônio	220-224°C
---------------------------------------	-----------

cloreto de trifenil i-propil fosfônio	251-255°C
---------------------------------------	-----------

As soluções de Ir(IV), Rh(III) e Os(IV), foram obtidas pelas dissoluções em HCl 0,1N dos compostos, respectivamente, $(\text{NH}_4)_2 \text{IrCl}_6$, $(\text{NH}_4)_3 \text{RhCl}_6 \cdot 1 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ e $(\text{NH}_4)_2 \text{OsCl}_6$, de procedência Johnson, Matthey & Co. Limited. As soluções em questão foram padronizadas: a de Ir(IV) pela redução com ácido fórmico ⁽⁶⁹⁾; a de Rh(III) pelo método de HAINES e RYAN ⁽⁷⁰⁾, melhorado por DUVAL ⁽⁷¹⁾ e a de Os(IV) pelo método de NEEB ⁽³²⁾. Cada uma das soluções prepara-

das apresentou o metal numa concentração da ordem de 1 mg/ml. Preparou-se, por síntese, cloroiridiato de sódio⁽⁷²⁾, cuja solução foi usada em testes qualitativos.

Soluções de íons interferentes: foram preparadas pela dissolução dos sais puros em água (ou ácido quando necessário).

Preparo de bromo-complexos de irídio e ródio: à solução de IrCl_6^{--} adicionou-se em excesso uma solução de íons brometo (solução de NaBr a 50%) e aqueceu-se em banho-maria por 20 minutos. A solução final torna-se azul (essa cor começa a se desenvolver a partir de 60°C). As amostras dessa solução, após resfriamento, adicionaram-se soluções de cloreto de trifenil n-propil e trifenil i-propil fosfônio. Em cada caso, os precipitados foram estudados em função da extração com os solventes.

A solução de cloro-complexo de Rh(III) sofreu idêntico procedimento.

Verificação da lei de Beer para cloro-complexos de Ir(IV): as extrações foram efetuadas num funil de separação de 5 ml de capacidade, a fim de se verificar a lei de Beer. Ao funil adicionou-se 1,0 ml de solução de cloroiridiato, 0,15 ml de HCl 12N, 1,0 ml de solução de trifenil n-propil fosfônio a 2% e 1,0 ml de clorofórmio. Após agitação, com movimentos circulares aplicados ao funil, conseguiu-se a separação da fase orgânica, a qual foi transferida diretamente a um balão volumétrico de 10 ml. A solução do funil, adicionou-se mais três porções de clorofórmio de 1,0 ml de cada, a fim de se lavar a solução. Completou-se o volume do balão com clorofórmio e mediu-se contra um "bran

co" contendo todos os reagentes, à exceção de Ir(IV).

Aparelhagem: nas separações, usou-se funil marca "Manostat", de capacidade 20 ml, tipo "pêra" com torneira de teflon.

As medidas espectrofotométricas foram efetuadas nos espectrofotômetros Beckman modelo DU e Zeiss modelo PMQ II. Utilizaram-se cubas de "Corex" de 1,00 cm de espessura.

VIIIb. Eliminação de interferentes.

Au(III): à solução inicial contida no funil, adiciona-se 1,0 ml de HCl 12N e efetua-se a extração do cloro-complexo de Au(III) com éter etílico, usando-se 3 porções de 2 ml cada. Quando se elimina Au(III), não há necessidade de se adicionar posteriormente HCl à solução.

Vanádio: na solução inicial adiciona-se cerca de 0,3 ml de água oxigenada a 10%, obtendo-se uma forma de vanádio que não precipita com íons fosfônio e nem é extraída em clorofórmio. Em seguida, adiciona-se cerca de 0,3 ml de água de cloro e o procedimento normal é efetuado.

Iodeto: sua eliminação é feita pela adição à solução inicial, no funil, de 0,1 ml de água oxigenada a 10 volumes, 0,05 ml de HCl 12N e traços de íon molibdato (1 gota de solução a 0,5%). O iôdo é extraído em 2 ml de benzeno. Agita-se, deixa-se em repouso por al-

guns minutos e, com o auxílio de uma pipeta de extração, retira-se a fase orgânica. A solução remanescente é lavada com duas porções de benzeno de 1 ml cada, após o que o procedimento normal é aplicado.

Brometo: à solução inicial contendo íons brometo, adiciona-se 0,5 ml de água de cloro (saturada) 0,05 ml de HCl 12N e 1 ml de clorofórmio. Agita-se e elimina-se o bromo. Lava-se a solução com mais duas porções de 1 ml cada de clorofórmio e segue-se o procedimento normal.

Iodeto-brometo: nêsse caso, prefere-se eliminar o iôdo por meio de clorofórmio utilizando-se água oxigenada e traços de molibdato (descrito acima) sendo necessárias 3 porções de 1 ml cada de clorofórmio, após o que aplica-se o processo de eliminação de brometo descrito acima.

Tiocianato: à solução de partida contendo íons tiocianato, adiciona-se 0,05 ml de HCl 12N e a seguir cuidadosamente, às gôtas, adiciona-se uma solução de permanganato 0,5N até leve excesso. A seguir, adiciona-se, às gôtas, solução de ácido ascórbico 0,5% até completa redução do excesso de permanganato e, em seguida, o procedimento é aplicado.

VIIIc. Isolamento e análise dos compostos.

Írídio: a uma solução de IrCl_6^{--} (em HCl 0,1N),

adicionou-se excesso de íons trifenil n-propil fosfônio e aqueceu-se a 50°C durante uma hora. Filtrou-se, lavou-se o precipitado e o mesmo foi secado sob baixa pressão.

Calculado: Ir-18,91%; P-6,10%

Obtido: Ir-18,72%; P-5,85%

O composto em questão possui cor castanho-avermelhada e P.F. 246-247°C.

O irídio foi analisado pela redução com ácido fórmico (69), sendo a filtração do irídio efetuada em pólp de papel ao invés de plaquinha de sílica. Quanto ao fósforo, após destruição do composto, determinou-se o fosfato resultante como pirifosfato de magnésio.

Ródio: a uma solução de $RhCl_6^{---}$ (em HCl 0,1N), adicionou-se excesso de íons azoteto e aqueceu-se a cerca de 60°C durante uma hora. Após resfriamento, adicionou-se excesso de íons trifenil n-propil fosfônio, deixou-se decantar e filtrou-se; após lavagem do precipitado, o mesmo foi secado sob baixa pressão.

Calculado: Rh-8,10%; P-7,32%; N-19,84%

Obtido: Rh-7,82%; P-7,08%; N-19,72%

O composto possui cor vermelha e P.F. 133-134°C.

O ródio, após destruição do composto, foi analisado pelo método de HAINES e RYAN (70) melhorado por DUVAL (71). Quanto ao fósforo, sua análise foi idêntica à efetuada para o composto de irídio. Com relação à análise de azoteto, utilizou-se o método de SOMMER e PINCAS (73,74), pelo emprêgo de Ce(IV) em excesso, seguido da adição de iodeto e a titulação com tiossulfato.

SUMÁRIO

A extratibilidade de sais de fosfônio foi aproveitada para elaborar método de separação Ir-Rh, mediante a extração do sal de trifenil n-propil fosfônio do cloro-complexo de Ir(IV) em clorofórmio. O coeficiente de extração de 99,2% , permite retirar o irídio do meio aquoso com grande eficiência. O irídio assim separado é determinado diretamente, por via espectrofotométrica, em 494 mμ , em faixa de concentração de 5,0 a 50,0 μg/ml. Pd(II), Pt(IV) e Os(IV) interferem e são eliminados previamente, assim como Au(III). Os ânions interferentes, I⁻, Br⁻ e SCN⁻ são também eliminados previamente. Muitos íons podem estar presentes, tais como Co(II), Cu(II), Mn(II), Fe(III), Ni(II), As(V), Sb(V), NO₃⁻, ClO₄⁻ e SO₄²⁻.

Após a separação do Ir(IV), o Rh(III) que permanece na solução é complexado com íons azoteto e extraído em clorofórmio depois de precipitado com íons trifenil n-propil fosfônio, sendo o coeficiente de extração de 98,3%. A determinação é também feita no próprio solvente, mediante medida espectrofotométrica em 404-408 mμ, para um intervalo de concentração de 10,0 a 70,0 μg/ml.

Uma separação envolvendo Os(IV), Pd(II) e Pt(IV)

foi elaborada, eliminando-se Pd(II) e Pt(IV) por extração de ambos em metil n-butil cetona a partir de uma solução contendo SCN^- . O Os(IV) é determinado na solução aquosa na forma de OsCl_6^{--} por medida espectrofotométrica em 370 $\text{m}\mu$, válida para a faixa de concentração de 2,0 a 20,0 $\mu\text{g/ml}$.

BIBLIOGRAFIA

1. F.E.BEAMISH, "The Analytical Chemistry of the Noble Metals". Pergamon Press, Oxford, 1966 p. 56
2. W.GIBBS, Chem. News, 7, 61, 73, 97 (1863); F.E.BEAMISH, idem, p. 57.
3. N.K.PSHENITZYN, I.A.FEDEROV e P.V.SIMANOVISKII, Obshchei i Nerrog. Khim. Akad. Nauk SSSR, 22, 22 (1948); C.A. 44, 10583 (1950).
4. R.GILCHRIST, Bur. Sts. J. Research, 9, 547 (1932); C.A. 27, 2650 (1932).
5. V.M.MUKHACHEV, Zavodskaya Lab., 12, 927 (1946); C.A. 41, 4736 (1947).
6. S.AOYAMA e K.WATANABE, J. Chem. Sec. Japan, 75, 20 (1954) e 76, 597, (1955); C.A. 48, 8118 (1954) e 50, 13659 (1956).
7. G.G.TERTIPIS e F.E.BEAMISH, Anal. Chem., 32, 486 (1960).
8. A.D.WESTLAND e F.E.BEAMISH, Mikrochim. Acta, 10, 1474 (1956).
9. A.D.WESTLAND e F.E.BEAMISH, Mikrochim Acta, 5, 625 (1957)
10. W.B.POLLARD, Bull. Inst. Mining. Met., 497, 9 (1948); C.A. 42, 4489, (1948).
11. N.K.PSHENITSYN, Inst. Obs. Neorg. Khim. Akad. Nauk SSSR, 22, 7 (1948); C.A. 44, 10585 (1950).
12. M.L.CLUETT, S.S.BERMAN e W.A.E.Mc BRYDE, Analyst, 80, 204 (1955).

13. W.M.Mc NEVIN e E.S.Mv KAY, Anal. Chem., 29, 1220 (1957).
14. S.S.BERMAN e W.A.E.Mc BRYDE, Can. J. Chem., 36 835 (1958).
15. E.W.BERG e W.L.SENN JR., Anal. Chem., 27, 1255 (1955).
16. G.G.TERTIPIIS e F.E.BEAMISH, Anal. Chem., 34, 623 (1962).
17. E.W.BERG e W.L.SENN, Anal. Chim. Acta, 19, 109 (1958).
18. R.B.WILSON e W.D.JACOBS, Anal. Chem., 33, 1650 (1961).
19. G.H.FAYE e W.R. INMAM, Anal. Chem. 35, 985 (1963).
20. S.E.KASHLINSKAYA, I.I.LITVINSKAYA e N.P.STELNIKOVA, Zaved Lab., 33, 925 (1967); C.A. 67, 11500 (1967).
21. N.V.FEDORENKO e T.I.IVANOVA, Ah. Neorg. Khim., 10, 721 (1965); Anal. Abst., 13, 2977 (1966).
22. V.F.BORBAT, P.I.BOBIKOV e E.F.KOUBA, Zh. Anal. Khim. 20, 192 (1965); Anal. Abstr., 13, 4870 (1966).
23. M.Y.MIRZA, M.E.JAZ, A.R.SANI, S.ULLAH, M.RASHID e G.SANDANI, Anal. Chim. Acta, 37, 402 (1967).
24. A.A.VASILEVA, L.M.GUINDIN, S.M.IVANOVA, L.Y.MIRANOVA e G.I.SMIRNOVA, Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk. SSSR, 174 (1967); C.A. 67, 11495 (1967).
25. W.F.BORBAT e O.B.TIKHOMIROV, Tsvet. Metal. 40, 30 (1967); C.A. 67, 6296 (1967).
26. L.M.GUINDIN, S.N.IVANOVA, A.A.MAZUROVA, A.A.VASILEVA, L.MIRONOVA, A.P.SOROLOV e P.P.SMIRNOV, Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk. SSSR, Sr. Khim. Nauk., 1, 89 (1967); C.A. 67, 68138, (1967).

27. L.M.GUINDIN, S.N.IVANOVÁ e L.MIRONOVÁ, Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk. SSSR 11, (1964) e Ser. Kim. Nauk. SSSR 11, (1964) e Ser. Khim. Nauk., 3, 157; Anal. Abstr., 2979 (1966).
28. J.W.MURPHY e H.E.AFFSPRUNG, Anal. Chem., 33, 1658 (1961).
29. R.NEEB, Z. Anal. Chem., 152, 159 (1956).
30. R.NEEB, Z. Anal. Chem., 159, 401 (1958).
31. R.NEEB, Z. Anal. Chem., 154, 24 (1957).
32. R.NEEB, Z. Anal. Chem., 177, 20 (1960).
33. R.NEEB, Z. Anal. Chem., 177, 420 (1960).
34. H.BODE, Z. Anal. Chem., 133, 95 (1951).
35. R.J.MAGEE e M.A.KHATTAK, Z. Anal. Chem., 8, 285 (1964).
36. R.NEEB, Z. Anal. Chem., 154, 17 (1957).
37. R.NEEB e K.KHAN-BOLUKI, Z. Anal. Chem., 215, 392 (1966).
38. P.SENISE e L.R.M.PITOMBO, Anais Assoc. Bras. Química, 20, 93 (1961).
39. P.SENISE e L.R.M.PITOMBO, Anal. Chim. Acta, 26, 85 (1962).
40. P.SENISE e L.R.M.PITOMBO, Anal. Chim. Acta, 26, 89 (1962).
41. P.SENISE e L.R.M.PITOMBO, Talanta, 11, 1185 (1964).
42. GMELINS Handbuch der Anorganischen Chemie, System Nummer 67, 1939, p. 72.
43. GMELINS Handbuch der Anorganischen Chemie, System Nummer 69, 1939, p. 96.

44. J.MEYER e K.HOEHNKE, Z. Anorg. Allgem. Chem., 231, 372 (1937).
45. J.MEYER, M.KAWCZYK e K.HOEHNKE, Z. Anorg. Allgem. Chem., 232, 410 (1937).
46. A.RINGBOM, Z. Anal. Chem., 115, 585 (1939).
47. F.MYLIUS e C.HUTTNER, Ber., 44, 1315 (1911).
48. J.K.CARLTON, Anal. Chem., 22, 1072 (1950).
49. J.H.WIERSMA e P.F.LOTT, Anal. Chem., 39, 674 (1967).
50. R.G.CLEM e E.H.HUFFMAN, Anal. Chem., 37, 86 (1965).
51. R.L.RICH e H.TAUBE, J.Am. Chem. Soc., 76, 2608 (1954).
52. J.S.LITTLER, J. Chem. Soc., 832 (1962).
53. W.A.WATERS, "Mechanisms of Oxidation of Organic Compounds" John Wiley & Sons Inc., 1964, p. 99.
54. G.H.AYRES e W.T.BOLLETER, Anal. Chem., 29, 72 (1957).
55. S.S.BERMAN e W.A.E.Mc BRYDE, Analyst, 81, 566 (1956).
56. F.E.BEAMISH, "The Analytical Chemistry of the Noble Metals". Pergamon Press, Oxford, 1966, p. 422.
57. G.H.AYRES e Q.QUICK, Anal. Chem., 22, 1403 (1950).
58. N.K.PSHENITSYN, S.I.GINZBURG e L.G.SALSKAYA, Zhur. Neorg. Khim., 4, 301, (1959); C.A. 53, 12913 (1959).
59. A.D.MAYNES e W.A.E.Mc BRYDE, Analyst, 79, 230 (1954).
60. A.D.WESTLAND e F.E.BEAMISH, Anal. Chem., 27, 1776 (1955).
61. S.S.BERMAN, F.E.BEAMISH e W.A.E.Mc BRYDE, Anal. Chim. Acta, 15, 363 (1956).

62. R.B.WILSON e W.D.JACOBS, Anal. Chem., 33, 1650 (1961).
63. G.H.AYRES e F.YOUNG, Anal. Chem., 24, 165 (1952).
64. A.K.MAJUMDAR e B.K.MITRA, Anal. Chim. Acta, 33, 670 (1965).
65. H.H.SCHMIDTKE e D.GARTHOFF, J.Am. Chem. Soc., 89, 1317 (1967).
66. U.S.MEHROTRA e S.D.MUSHRAN, Can. J. Chem., 48, 1148, (1970).
67. K.P.STOLYAROV e I.A.AMANTOVA, Talanta, 14, 1237 (1967).
68. R.NEEB, Z. Anal. Chem., 215, 392 (1966).
69. C.DUVAL, P.CHAMP e P.FAUCONNIER, Anal. Chim. Acta, 20, 152 (1959).
70. R.L.HAINES e D.E.RYAN, Can. J. Res., 27B, 72 (1949);
F.E.BEAMISH, "The Analytical Chemistry of the Noble Metals". Pergamon Press, Oxford, 1966, p. 267.
71. C.DUVAL, P.CHAMP e P.FAUCONNIER, Anal., Chim. Acta, 12, 138 (1955).
72. R.R.BAREFOOT, W.J.Mc DONNEL e F.E.BEAMISH, Anal. Chem. 25, 514 (1951).
73. F.SOMMER e H.PINCAS, Ber., 48, 1963 (1915).
74. P.J.DURRANT e B.DURRANT, "Introduction Advanced Inorganic Chemistry". Longmans, 1962, p. 685.