UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE FILOSOFIA, CIÊNCIAS E LETRAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

DETERMINAÇÃO MICROANALÍTICA DE GERMÂNIO
LILIA SANT'AGOSTINO

TESE DE DOUTORAMENTO DIRIGIDA PELO
PROFESSOR DOUTOR PASCHOAL SENISE

SÃO PAULO, DEZEMBRO DE 1959
BRASIL

ÍNDICE

INTRODUÇÃO.....	1
I - ESTUDO DA EXTRAÇÃO DO GERMÂNIO	8
II - MÉTODO COLORIMÉTRICO BASEADO NA REAÇÃO COM MOLIBDATO	12
Estudo geral	12
Estudo das interferências	19
Execução do método analítico	23
III - MÉTODO COLORIMÉTRICO BASEADO NA REAÇÃO COM FENILFLUORONA..	26
Estudo geral	26
Estudo das interferências	32
Curva padrão	34
Execução do método analítico	37
Observações sobre a natureza das soluções orgânicas contendo do germânio e fenilfluorona	38
IV - DETERMINAÇÃO DE GERMÂNIO EM MATERIAIS COMPLEXOS	48
V - CONSIDERAÇÕES GERAIS	49
 PARTE EXPERIMENTAL	52
Aparelho	52
Solvente	52
Solução padrão de germânio	52
I - TÉCNICA DE EXTRAÇÃO	54
II - ESTUDO DO MÉTODO BASEADO NA REAÇÃO COM MOLIBDATO	55
A. Reação do extrato cetônico com molibdato de amônio sólido	55
1. Efeito da variação do teor de ácido clorídrico.....	55
2. Estudo dos fatores que influenciam a velocidade da reação	55
a) Efeito da variação da temperatura	55
b) Efeito da variação do tempo de aquecimento a 50°	56
c) Efeito da variação do tempo de agitação	56
d) Efeito da variação do tempo de agitação com varia- ção da temperatura	56
e) Efeito da variação do tempo de contacto do extra- to cetônico com molibdato	57
3. Estabilidade da cor	57
4. Reprodutibilidade dos valores de extinção	57
B. Reação do extrato cetônico com solução de molibdato ...	58
1. Estudo dos fatores que influenciam a reação.....	58
a) Natureza do ácido	58
b) Efeito da variação do volume e da concentração da solução de molibdato de amônio	59
2. Estabilidade da cor	59
3. Proporcionalidade dos valores - Lei de Beer	60

4. Reprodutibilidade dos valores de extinção.....	60
C. Redução do ácido germanomolibdico em solução cetônica..	61
1. Redução com hidroquinona	61
a) Efeito da concentração e do volume da solução de hidroquinona	62
b) Efeito da variação de temperatura	62
c) Estabilidade da cor	62
d) Proporcionalidade dos valores - Lei de Beer	63
2. Redução com ácido ascórbico	64
a) Efeito da concentração e do volume da solução do redutor	64
b) Efeito da variação da temperatura	64
c) Estabilidade da cor	64
d) Proporcionalidade dos valores - Lei de Beer	65
e) Estudo da precisão do método	65
D. Estudo das interferências	66
1. Extração direta de soluções 7,5 N em ácido clorídrico	66
2. Extração dos íons interferentes, após tratamento com cupferron	67
3. Eliminação da interferência devida a fosfato	68
a) Substituição de ácido clorídrico por cloretos e ácido sulfúrico	68
b) Precipitação com zirconila, antes da extração do germanio	69
c) Precipitação com zirconila, antes do tratamento com cupferron	70
i) Efeito da variação do volume da solução de nitrato de zirconila	71
ii) Influência da concentração de ácido sulfúrico.	71
4. Eliminação da interferência devida a arsenato	73
a) Precipitação com zirconila	73
b) Redução do arsenato	73
c) Estudo da redução com hidrogenossulfito na presença de iodo	73
i) Efeito da variação do volume da solução do redutor	74
ii) Efeito da variação da temperatura e do tempo de aquecimento	74
5. Eliminação da interferência devida a fluoreto	75
III - ESTUDO DO MÉTODO BASEADO NA REAÇÃO COM FENILFLUORONA	77
Preparação do reagente	77
A. Reação do extrato cetônico com fenilfluorona	77
1. Efeito da natureza do solvente empregado na preparação da solução do reagente	77
2. Influência da natureza e concentração do ácido empregado na preparação da solução do reagente	78

3. Efeito da variação do volume do extrato cetônico com tendo germânio	79
4. Efeito da variação do solvente adicionado após a reação do germânio	79
5. Efeito da variação do volume da solução reagente ...	80
6. Estudo comparativo da reação em meio orgânico e em meio aquoso	81
7. Estabilidade da cor	81
8. Proporcionalidade dos valores - Lei de Beer	83
9. Estudo da precisão do método	84
B. Estudo das interferências.....	84
1. Extração direta de soluções 7,5 N em ácido clorídrico	84
2. Extração dos íons interferentes, após o tratamento com cupferron	85
Influência da concentração de ácido sulfúrico na eliminação da interferência devida a molibdato	85
3. Eliminação da interferência devida a tungstato	86
a) Extração com vários solventes, após precipitação com cupferron	86
b) Tratamento com outros complexantes	87
c) Extração com metil-isobutil-cetona, após o tratamento com tiocianato e ácido ascórbico	88
i) Efeito da variação do volume e da concentração da solução de tiocianato	88
ii) Efeito da variação do volume da solução do reductor	89
iii) Efeito da variação da temperatura	90
iv) Efeito da variação do tempo de aquecimento a 75°	90
v) Efeito da variação do volume do solvente	90
4. Eliminação da interferência devida a nióbio	92
C. Curva padrão	93
D. Soluções orgânicas contendo germânio e fenilfluorona ..	94
1. Preparação do composto germânio-fenilfluorona	94
2. Características das soluções	94
a) Efeito da variação da concentração dos componentes	95
i) Variação da concentração de fenilfluorona	95
ii) Variação da concentração de germânio	95
b) Percentagem de germânio no composto	95
i) Contrôlo direto	95
ii) Contrôlo após destruição	96
IV - DETERMINAÇÃO DE GERMÂNIO EM MATERIAIS COMPLEXOS	97
1. Misturas sintéticas imitando fuligens	97
2. Fuligens	98
3. Carvões	98
SUMÁRIO	100
BIBLIOGRAFIA	102

INTRODUÇÃO

A determinação do germânio em escala microanalítica constituiu durante muito tempo problema de difícil solução, que se tornou premente na última década, em face da extraordinária importância adquirida pelo elemento na indústria eletrônica.

A necessidade de encontrar meios mais eficientes de determinação analítica, veio dar maior incentivo à pesquisa, como o atesta o grande número de trabalhos publicados nos últimos anos.

Um relato geral dos métodos de identificação e determinação existentes até começos de 1952, foi feito por KRAUSE e JOHNSON⁽¹⁾ tendo, mais recentemente, SENISE⁽²⁾ resumido os progressos realizados nos últimos anos.

O estudo da literatura mostra que, não obstante os inconvenientes e as limitações dos processos empregados durante muito tempo, os métodos colorimétricos têm predominado sobre os demais, em virtude, principalmente, da maior simplicidade da técnica de trabalho, aliada à sensibilidade das reações utilizadas, suficientemente grande para possibilitar determinações em micro-escala.

Os primeiros métodos de determinação colorimétrica se fundamentam na reação de germânio com molibdato, em que ocorre a formação do heteropoliácido de cor amarela, denominado ácido germanomolibdico. As propriedades desse ácido em solução aquosa e etérea foram estudadas por GROSSCUP em 1930⁽³⁾ que lhe atribuiu a fórmula $[H_2Ge(Mo_2O_7)_6]$ aq. e sugeriu o seu aproveitamento para medidas colorimétricas.

Os primeiros autores a empregar o ácido germanomolibdico para esse fim foram ALIMARIN e IVANOV-EMIN⁽⁴⁾, em processo trabalhoso e falho, devido à instabilidade da cor e à má reprodutibilidade das medidas.

O método foi posteriormente estudado mais aprofundadamente por KITSON e MELLON⁽⁵⁾ que observaram a influência de vários fatores, inclusive o efeito de 63 ions diferentes sobre a reação e fixaram um intervalo de tempo para a execução das medidas, a fim de contornar as dificuldades devidas à instabilidade da cor.

A possibilidade de reduzir o ácido germanomolibdico a um composto azul solúvel, contendo molibdênio em baixo grau de oxidação, tal como ocorre com os compostos análogos de fósforo, arsênico e silício, deu ensejo a que se elaborassem métodos mais

sensíveis.

Em 1936, PALUEKTOV⁽⁶⁾ utilizou a referida reação, fazendo a redução do ácido germanomolibdico ao assim chamado "azul de molibdênio", mediante sulfato ferroso. O método ligeiramente modificado, foi adaptado por HYEBINETTE e SANDELL⁽⁷⁾ à determinação de germânio em silicatos e minérios.

BOLTZ e MELLON⁽⁸⁾, posteriormente, reestudaram o método, pondo em evidência os diferentes fatores que têm influência sobre a reação. Empregaram também sulfato ferroso, mas modificaram a acidez e outras condições experimentais, conseguindo melhores resultados, sem contudo alcançar a estabilidade e reprodutibilidade desejadas.

Dos estudos feitos, principalmente do trabalho sistemático de BOLTZ e MELLON⁽⁸⁾, depreende-se que, não obstante a sua sensibilidade, a reação que conduz à formação do ácido germanomolibdico e, por posterior redução, ao produto azul mencionado, não oferece suficiente confiança para ser empregada em determinações de precisão. O resultado da medida colorimétrica final, em cada determinação, depende do controle bastante rigoroso do pH, da natureza e da concentração do redutor usado, do tempo empregado nas várias passagens, além de estar sujeito a interferências de difícil remoção, como fosfatos, arsenatos e silicatos, sendo a destes praticamente impossível de ser evitada, por poder ser proveniente da aparelhagem de vidro empregada. Alguns desses inconvenientes podem ser notados mesmo em trabalho recente em que a mesma reação é utilizada⁽⁹⁾.

Para evitar o efeito da maioria das interferências, tanto nos métodos descritos como nos demais, cuidou-se de separar preliminarmente o germânio de um grande número de outros elementos. O processo de separação de mais largo emprêgo, aproveita a volatilidade do GeCl_4 e consiste em destilar o referido cloreto a partir de soluções aciduladas com ácido clorídrico. Algumas vezes, embora mais raramente, também tem sido feita a destilação do brometo, GeBr_4 . Na presença de arsênico, para evitar a destilação conjunta do AsCl_3 , a operação é geralmente feita sob corrente de cloro, que oxida o As(III) a As(V). Cuidados também devem ser tomados na presença de fluoreto, que deve ser eliminado antes de se proceder à destilação, para evitar seja arrastado juntamente com o germânio, na forma de ácido fluossilícico. Este ácido forma-se em tais casos, não só por ser o material de partida geralmente acompanhado de sílica, como pelo ataque à pro-

pria aparelhagem de vidro usada.

Em 1951 foram publicados os primeiros métodos de determinação colorimétrica, não baseados na reação de germânio com molibdato. NEWCOMBE e colaboradores⁽¹⁰⁾ utilizaram, para tal fim, a hematoxilina oxidada, reagente que forma com germânio um precipitado vermelho, passível de ser mantido em dispersão pela adição de gelatina.

A sensibilidade do método é cerca de três vezes maior do que a obtida com molibdato por BOLTZ e MELLON⁽⁸⁾, pela redução a azul de molibdênio, mas o desenvolvimento da cor é lento e a estabilidade deficiente. A separação preliminar do germânio também foi feita pela destilação do cloreto, tendo os autores usado tetracloreto de carbono para extrair o germânio do destilado com o objetivo de concentrar o elemento, para depois revertê-lo à fase aquosa - em operação trabalhosa e lenta - a fim de aplicar o método colorimétrico citado.

Ainda em 1951, foi publicado o método colorimétrico elaborado por CLULEY⁽¹¹⁾ em que é empregada, como reagente, a fenilfluorona - 9-fenil-2,3,7-trihidroxil-6-fluorona - substância introduzida por GILLIS, HOSTE e CLAEYS, em 1947, para identificação do germânio em prova de toque, sensível e específica⁽¹²⁾.

O produto da reação entre germânio e fenilfluorona é também um precipitado vermelho, muito resistente a ácidos, que pode ser mantido em suspensão por meio de goma arábica para possibilitar a medida colorimétrica.

A reação é muito sensível, permitindo alcançar na medida espectrofotométrica, nas condições do método citado, um coeficiente de extinção molar de cerca de 72500.

O estudo cuidadoso das interferências levou porém CLULEY⁽¹¹⁾ a concluir que a reação com fenilfluorona também exigia a separação prévia do germânio por destilação de solução clorídrica. A grande sensibilidade da reação permitiu que o autor adaptasse o método à determinação de germânio em fuligens e mesmo em carvões com teor de 6 a 12 p.p.m.⁽¹³⁾.

Essa era, de um modo geral, a situação com referência aos métodos colorimétricos de determinação de germânio, quando iniciamos os nossos estudos em maio de 1953.

Como se depreende do que foi exposto acima, o primeiro problema a exigir solução mais adequada era, na época, o referente à separação do germânio, pois, a destilação apesar de empregada

com relativo sucesso, constitui processo tècnicamente moroso e que requer especiais cuidados, principalmente quando conduzido em escala microanalítica.

O nosso primeiro objetivo foi, por isso, o de encontrar um meio simples e mais eficiente para separar o germânio. Pensamos iniciar os nossos estudos investigando a possibilidade de extrair o elemento em questão por meio de um solvente orgânico apropriado que permitisse, a um tempo, a sua concentração e a separação de outros elementos de comportamento semelhante. Alcançado tal objetivo, pela extração com metil-isobutil-cetona, de solução contendo ácido clorídrico, em concentração equivalente a 7,5 N, demos início ao estudo do método de determinação colorimétrica. Não nos preocupamos em ensaiar novos reagentes mas, ao contrário, procuramos estabelecer condições mais favoráveis de trabalho que nos permitissem aproveitar com eficiência reações já conhecidas e que, embora sensíveis, não tinham encontrado aplicação plenamente satisfatória. A idéia central foi a de tentar levar a efeito, no próprio meio orgânico em que o germânio era extraído, reações quantitativas que conduzissem à formação de produtos coloridos solúveis no referido meio e suficientemente estáveis para possibilitar medidas espectrofotométricas reproduzíveis e precisas. Como será visto adiante, foi possível adaptar nesse sentido, com sensíveis vantagens sôbre os métodos existentes que utilizam o meio aquoso, ambas as reações do germânio com molibdato e com fenilfluorona^(14,15).

No decorrer de nossos estudos, vários trabalhos de determinação colorimétrica do germânio foram publicados, em sua maioria baseados na reação com fenilfluorona, reação essa que, além da grande sensibilidade mencionada, apresenta a vantagem de ser de fácil emprêgo para os fins em questão. Explica-se, pois, que vários autores se tenham preocupado em aperfeiçoar o método de determinação com o referido reagente, procurando reduzir as suas limitações e eliminar inconvenientes, ao mesmo tempo que alguns pesquisadores se empenhavam na busca de meios mais eficientes de separação.

Cumpra aqui destacar os trabalhos de SCHNEIDER e SANDELL⁽¹⁶⁾ e de FISCHER e colaboradores⁽¹⁷⁾ em que, aproveitando antiga sugestão do próprio SANDELL⁽¹⁸⁾, foi utilizado tetracloreto de carbono para extrair germânio de soluções contendo concentração elevada de HCl (ca. 9 N). Como assinalamos acima, esta propriedade do tetracloreto de carbono fôra aproveitada por NEWCOMBE e colaboradores⁽¹⁰⁾ apenas para concentrar o germânio, após

a destilação do GeCl_4 , mas não como meio direto de separação. A extração, nas condições indicadas, é muito eficiente, sendo o As(III) o único acompanhante do germânio, que porém não interfere no processo de determinação subsequente. Em ambos os trabalhos citados, o germânio é revertido à fase aquosa e determinado por via colorimétrica com fenilfluorona. O inconveniente do método parece residir na elevada concentração de HCl necessária para manter a eficiência da extração, fato êsse que pode acarretar perda de GeCl_4 por volatilidade, como foi salientado por LANDENBAUER, SLAMA e HECHT⁽¹⁹⁾, os quais propuzeram a separação do germânio pela extração com éter etílico, a partir de soluções de ácido bromídrico 6 N, utilizando assim propriedade já conhecida mas ainda não aplicada⁽²⁰⁾. O método é muito demorado, pois, a fim de compensar o valor pouco favorável do coeficiente de extração, os autores realizaram a operação num processo contínuo, de cinco horas de duração, em que foi empregado um extrator especialmente construído. Também neste caso, o germânio, depois de extraído, é devolvido à fase aquosa e determinado com fenilfluorona.

Outro método de separação investigado nos últimos anos, foi o cromatográfico. Na verdade, a cromatografia em papel foi empregada com sucesso por vários autores para fins qualitativos ou semi-quantitativos, sendo apenas em poucos casos usada como meio de separação prévia na determinação colorimétrica com hematoxilina⁽²¹⁾ ou com fenilfluorona⁽²²⁾.

Quanto ao aperfeiçoamento do método colorimétrico propriamente dito com fenilfluorona, as atenções dos pesquisadores se voltaram principalmente para o estudo dos fatores que têm influência sobre o tempo de desenvolvimento da cor e sobre sua estabilidade.

LUKE e CAMPBELL⁽²³⁾ tamponando o meio em pH 3,1 conseguiram reduzir para cerca de 5 minutos o tempo de reação que no método de CLULEY⁽¹¹⁾ era de cerca de 30 minutos. Esta modificação não alterou porém a sensibilidade, conforme tivemos a oportunidade de verificar.

O problema da estabilidade da cor surge em soluções cuja diluição não é muito grande e está ligado à baixa solubilidade do produto da reação, que por essa razão, tende a se aglomerar. Consequentemente, em certas regiões de concentração, torna-se difícil obter resultados dentro de um bom grau de reprodutibilidade. Pela substituição da goma arábica por álcool polivinílico,

OKA e KANO⁽²⁴⁾ conseguiram obter apreciável aumento da estabilidade, elevando também a sensibilidade do método, como se depreende do valor do coeficiente de extinção molar, que é de cerca de 88750 .

O problema foi abordado de maneira diferente por KIMURA e colaboradores que, depois de estudar grande número de derivados da fluorona, da naftoquinona e da cumarina⁽²⁵⁾, procuraram sintetizar derivados da fenilfluorona que pudessem formar com germânio compostos coloridos solúveis. A 2,6,7-trihidroxi-9[4'-dimetilaminofenil]-fluorona, por êles denominada "dimetilamino fenilfluorona" possui tal propriedade⁽²⁶⁾ e foi usada como reagente colorimétrico do germânio⁽²⁷⁾, proporcionando sensibilidade ligeiramente superior à obtida com o método de CLULEY⁽¹¹⁾. Prosseguem os estudos dos citados autores japoneses visando obter novos derivados da fenilfluorona para serem usados como reagentes colorimétricos do germânio e de outros ions metálicos. É o que se depreende de publicação bastante recente de SANO⁽²⁸⁾, em que é principalmente posta em evidência a 2,3,7-trihidroxi-9[3'-nitrofenil]-fluorona, cujas propriedades muito a recomendam como reagente colorimétrico de elevada sensibilidade.

OKA e MATSUO empregaram quercetina⁽²⁹⁾ e 3-hidroxitropolona⁽³⁰⁾ na determinação colorimétrica do germânio com resultados satisfatórios, sem contudo obter sensíveis vantagens com relação à fenilfluorona. O mesmo vale para outros métodos que se baseiam no emprêgo de molibdato.

Vários trabalhos foram publicados que cuidam da determinação colorimétrica de baixos teores de germânio em materiais complexos, como minérios, fuligens, carvões e em que predomina o uso da fenilfluorona como reagente. Exs^(13, 31-38).

Quando nossos trabalhos experimentais se achavam concluídos e dávamos início à redação desta tese, chegou-nos às mãos recente publicação de HILLEBRANT e HOSTE⁽³⁹⁾ em que é descrita a extração do composto germânio-fenilfluorona em álcool benzílico, depois de precipitado em meio aquoso moderadamente ácido (HCl 0,5 N). O extrato, diluído com álcool etílico, proporciona cor muito estável. O coeficiente de extinção molar de 144700 mostra que a sensibilidade é muito elevada e se aproxima da por nós conseguida no método a ser relatado adiante, em que o coeficiente de extinção molar obtido é de 183980. Contudo, na presença de ions interferentes, os autores chegam à conclusão de que o germânio deve ser previamente separado por destilação ou por extração com

tetracloreto de carbono. Neste último caso, deverá ser repostado em solução aquosa para^a aplicação do método.

É o que ocorre, aliás, em todos os casos relatados acima, em que o germânio quando não é separado por destilação o é pela extração com tetracloreto de carbono na presença de concentração elevada de HCl, mas é a seguir revertido ao meio aquoso, para ser determinado.

I - ESTUDO DA EXTRAÇÃO DO GERMÂNIO

Com relação à extratibilidade do germânio por solventes orgânicos, na época em que iniciamos nossos estudos, a literatura registrava apenas os trabalhos de SWIFT⁽⁴⁰⁾ mostrando que, de soluções 6 N em HCl, o elemento é extraível com éter etílico na proporção de 40 a 50% e a observação de SANDELL⁽¹⁸⁾, já citada, relativa ao tetracloreto de carbono. Pouco depois era publicado um trabalho de BOCK, KUSCHE e BOCK⁽²⁰⁾ em que é indicada a possibilidade de extrair germânio de soluções 6 N em HBr com éter etílico.

Éter etílico, devido à sua grande volatilidade, não é solvente adequado ao trabalho microanalítico, por isso não julgamos interessante fazer estudo sistemático com o referido solvente, tentando obter coeficientes de extração mais favoráveis do que os observados pelos autores acima. Quanto ao tetracloreto de carbono, verificamos que realmente extrai com eficiência o germânio de soluções contendo elevado teor de ácido clorídrico, mas que o coeficiente de extração diminui consideravelmente com o decréscimo da concentração de HCl. Verificamos também, que o solvente não se presta como meio de reação para o germânio, não tendo sido possível obter, no mesmo, desenvolvimento de cor com os reagentes usados. Além disso, sendo uma de nossas preocupações adotar uma técnica de trabalho que, permitindo usar volumes pequenos de amostra e de solventes, fosse também precisa, simples e rápida, evitamos usar solventes de maior densidade do que a água, como o tetracloreto de carbono, que nos obrigariam a recorrer a funis de separação e ao emprêgo de volumes maiores.

Fizemos inicialmente um estudo preliminar com os solventes de que pudemos dispor, não miscíveis com ácido clorídrico 6 N, pertencentes a diferentes classes de compostos orgânicos, usando a técnica adotada no decorrer de todo o trabalho que é descrita na parte experimental.

Primeiramente, para avaliar aproximadamente a eficiência de cada um dos solventes ensaiados, usamos a prova de toque, indicada por GILLIS, HOSTES e CLAEYS⁽¹²⁾ para verificar a presença de germânio no extrato orgânico. Por comparação com provas de toque realizadas com soluções contendo teor conhecido de germânio, pudemos ter uma idéia do comportamento dos diferentes solventes, como se vê na tabela I, que se refere a extrações de soluções 6 N em ácido clorídrico.

Tabela I

Extração de germânio de soluções 6 N em HCl
com diferentes solventes

Solvente	Extração	Solvente	Extração
Hexano	o	Metil-n-propil-cetona	+++
Ciclohexano	o	Metil-isopropil-cetona	++++
Ciclohexeno	o	Metil-isobutil-cetona	++++
Benzeno	o	Di-isobutil-cetona	+++
Tolueno	o	Metil-n-amil-cetona	+++
		Metil-n-hexil-cetona	+++
Álcool amílico	o	Ciclohexanona (HCL-4N)	+++
Álcool isoamílico	o	2-Metil-ciclohexanona	++++
Metil-isobutil-carbinol	+		
Ciclohexanol	+	Acetato de etila	++
2-Metil-ciclohexanol	+	Acetato de n-butila	++
Álcool benzílico	o	Acetato de n-amila	++
		Acetato de isoamila	++
Éter n-butílico	o	Butirato de etila	++
Éter isopropílico	o	Butirato de n-amila	++
Anisol	o	Benzoato de metila	o
Fenetol	o	Ftalato de n-butila	o

Extração: o nula; + regular; ++ boa; +++ muito boa; ++++ excelente.

Na base desses resultados, selecionamos os melhores solventes e fizemos provas com soluções mais ricas em ácido clorídrico, ou seja, contendo HCl até o ponto em que ainda se tornava possível obter a separação nítida das duas fases líquidas.

Em alguns casos, como com metil-isopropil-cetona, acetato de etila e ciclohexanol, não foi possível aumentar muito a concentração de HCl. Com metil-isobutil-cetona chegamos até cerca de 8 N.

Verificamos que, dos solventes experimentados, os mais eficientes eram a metil-isopropil-cetona, 2-metil-ciclohexanona e a metil-isobutil-cetona. Não dispoño senão de pequenas quantidades dos dois primeiros, resolvemos fazer estudo mais aprofundado e quantitativo com o último.

Assim, estudamos o efeito da variação da concentração de

ácido clorídrico, verificando que há uma queda acentuada do poder de extração da referida cetona, quando o teor de HCl no meio aquoso se torna inferior a 6 N e que o máximo de eficiência se alcança com soluções de 7 a 8 N em HCl.

Passamos então a determinar o coeficiente de extração, para uma faixa apreciável de concentração de germânio, sempre a partir de soluções 7,5 N em HCl. Usamos nessas experiências, como é de hábito, volumes iguais de fase aquosa e orgânica e, feita uma única extração, determinamos o germânio restante na fase aquosa pelo método de CLULEY⁽¹¹⁾ com fenilfluorona.

A tabela II mostra que para um intervalo de concentração de 0,25 a 200,00 µg de germânio por mililitro, o coeficiente de extração, expresso em percentagem, se mantem ao redor de 96%.

Tabela II

Coeficiente de extração

Extração de germânio de soluções 7,5 N em HCl com metil-isobutil-cetona (1 ml de fase aquosa + 1 ml de solvente)

µg de Ge/ml	Percentagem extraída	µg de Ge/ml	Percentagem extraída
0,25	96,00	7,50	95,80
0,50	95,00	10,00	96,70
0,75	95,30	10,00	96,50
0,80	95,30	15,00	97,30
0,80	95,40	20,00	97,00
1,00	95,25	30,00	96,38
1,00	95,50	40,00	97,17
2,00	95,40	50,00	97,02
2,00	95,50	65,00	96,46
2,50	95,60	85,00	96,09
5,00	95,60	100,00	95,83
5,00	95,20	200,00	95,19

A eficiência da extração foi ainda comprovada em experiências de recuperação do germânio, ou seja, em provas em que se pretendeu extrair completamente o elemento do meio aquoso. Em tais casos, três extrações com o solvente foram sempre feitas, tendo-se obtido completa recuperação, dentro do intervalo de concentração estudado, mesmo partindo de volumes diferentes de solução aquosa, como se pode observar na tabela III.

Tabela III

Recuperação de germânio a partir de soluções 7,5 N em HCl

Volume extraído ml	Germânio presente µg	Germânio encontrado µg				
1,0	10,0	9,7	9,9	9,8	10,0	9,8
		10,0	10,1	9,9	10,0	10,0
	5,0	5,0	4,8	4,9	5,0	4,9
	2,5	2,5	2,5*			
	2,0	2,0*	2,0*			
	1,5	1,5*	1,5*			
	1,0	1,0*	1,1*			
	0,8	0,8*	0,9*			
	0,5	0,6*	0,5*			
2,0	5,0	5,1				
3,0	5,0	5,1				
5,0	8,0	7,9	8,0	8,0	7,9	8,0
	5,0	5,0	4,9	4,9	4,8	
	2,5	2,5	2,5*			
10,0	5,0	5,0	5,0			
	2,5	2,5*	2,5*			
20,0	5,0	4,9	5,0			
	2,5	2,5*	2,4*			

* 5,0 de germânio foram adicionados ao extrato antes de levar a efeito a reação com molibdato de amônio, a fim de poder alcançar, na medida espectrofotométrica, região favorável da escala.

A avaliação dos resultados foi feita empregando o método colorimétrico baseado na reação com molibdato, por nós elaborado e descrito mais adiante, tendo sido usados como termos de comparação os resultados obtidos a partir de soluções padrões de germânio que, sem serem submetidas a extração prévia, foram tratadas diretamente com molibdato de amônio na presença de metil-isobutil-cetona saturada com HCl 7,5 N.

II - MÉTODO COLORIMÉTRICO BASEADO NA REAÇÃO COM MOLIBDATO

Estudo geral

A idéia de realizar a reação de germânio(IV) com ácido molíbdico em meio orgânico, se fundamenta na propriedade do ácido germanomolíbdico se dissolver em muitos solventes orgânicos, tal como acontece com os correspondentes ácidos fosfo, arseno e silicomolíbdicos, de acôrdo com observações de vários autores, resumidas por WADELIN e MELLON⁽⁴¹⁾.

Tendo verificado que também a metil-isobutil-cetona constitui excelente solvente para o ácido germanomolíbdico, pois, este é extraível quantitativamente, de meio aquoso, pela referida cetona, pensamos estudar inicialmente a possibilidade de fazer reagir diretamente o germânio contido no extrato cetônico com molibdato de amônio sólido. Visamos assim simplificar o método de trabalho diminuindo o número de passagens. Verificou-se que realmente soluções cetônicas de germânio, obtidas por extração de meio ácido clorídrico, quando em contacto com molibdato de amônio sólido pulverizado, desenvolvem, aos poucos, cor amarela que se intensifica com o tempo. As características espectrais de tais soluções são idênticas às das obtidas pela extração de ácido germanomolíbdico em meio aquoso com o mesmo solvente como se vê na figura 1. Os valores de extinção de um e outro tipo de solução, porém, nem sempre são concordantes, como se pode ver dos dados abaixo, obtidos a partir de 100 µg de germânio em volume de 10 ml e à temperatura do ambiente.

Tabela IV

Valores de extinção de soluções cetônicas contendo
ácido germanomolíbdico

Tempo de contacto com molibdato de amônio sólido			Ácido germanomolíbdico extraído de meio aquoso
1 hora	48 horas	96 horas	
0,308	0,385	0,405	0,378

Êsses resultados, mostram que a reação é lenta e que talvez possa ser afetada pela acidez do meio. Foi por isso estudado o efeito da variação de alguns fatores na tentativa de encontrar condições apropriadas de trabalho.

Fig. 1 - Espectros de absorção de soluções de ácido germanomolibdico em metil-*isobutil*-cetona: — solução obtida pela extração do ácido formado em meio aquoso; - - - solução obtida na reação direta em meio orgânico com molibdato sólido.

Foi verificada a influência da concentração do ácido clorídrico na extração inicial do germânio, tendo sido empregado ácido clorídrico 6 N, 7,5 N e de concentração superior a 7,5 N. Também foi estudado o efeito da temperatura, bem como o da agitação sobre a velocidade da reação. Foram feitas experiências variando o aquecimento, no intervalo de 30 a 70°, o tempo de aquecimento de 5 a 30 minutos, foi verificada a influência da agitação, sem e com aquecimento, e a duração da mesma.

Embora se encontrassem condições mais favoráveis para o decorso da reação, não foi possível obter resultados reproduzíveis, como se pode verificar pelos dados de algumas experiências, transcritos na parte experimental.

Considerando infrutíferos os esforços envidados para conseguir a reação direta com molibdato sólido, passamos a tratar o extrato cetônico, contendo germânio, com solução aquosa de molibdato de amônio. Sendo a reação instantânea, a camada orgânica foi sempre separada logo após agitação, diluída convenientemente com o mesmo solvente e aproveitada para a leitura espectrofotométrica.

Também neste tratamento foram investigados os fatores que poderiam afetar o andamento da reação. Verificamos a importância da acidez e da natureza do ácido e por isso estudamos a influência dos ácidos: acético, clorídrico, nítrico, sulfúrico e perclórico, assim como a variação da concentração de cada um. Com os dois primeiros foi fácil obter a separação das camadas aquosa e cetônica, mas as medidas espectrofotométricas apresentaram valores mais baixos. Com ácido nítrico e com ácido sulfúrico, obtiveram-se valores de absorção comparáveis, mas os resultados se mostraram demasiado dependentes do volume do ácido empregado. Por outro lado, com ácido sulfúrico 6 N tornou-se difícil obter nítida separação das fases, notando-se sempre turvação da camada orgânica separada. A turvação pôde ser bastante atenuada pela adição de nitrato de amônio, mas também se verificou ser necessário um certo controle da concentração do ácido, pois, maiores quantidades afetam a intensidade da cor. O emprego do ácido perclórico 60% não só possibilitou a fácil separação das camadas, como também proporcionou resultados mais elevados das medidas espectrofotométricas e perfeitamente reproduzíveis. Também se verificou que é possível variar o teor do ácido, dentro de larga margem de concentração, sem afetar os resultados. Foi por isso escolhido o ácido perclórico na elaboração do

método de trabalho. Quanto à concentração da solução aquosa de molibdato de amônio, foi fácil verificar que a mesma não tem grande importância desde que se use um grande excesso de reagente. Empregamos durante todo o trabalho, com ótimo resultado, 1,5 ml de solução 2,5% para um volume de extrato cetônico de 2 a 2,5 ml.

A solução cetônica de ácido germanomolibdico, obtida da maneira descrita, presta-se para a eventual determinação espectrofotométrica de germânio. Como se depreende da figura 2, a lei de Beer é obedecida dentro de razoável intervalo de concentração. Os valores de extinção são mais elevados do que os obtidos com o antigo processo aquoso⁽⁵⁾, sendo, portanto, o método mais sensível. Todavia a sensibilidade é ainda insuficiente para que possa a referida solução ser empregada na determinação de pequenas quantidades de germânio, como sóem ocorrer na maioria dos materiais complexos. O seu uso fica, pois, limitado a casos em que a concentração de germânio seja relativamente grande, isto é de, aproximadamente, 5 a 15 $\mu\text{g/ml}$ na diluição final.

Tentamos por isso alcançar maior sensibilidade mediante a redução do ácido germanomolibdico, ao assim chamado azul de molibdênio e com êsse propósito experimentamos vários redutores: tiocianato, difenilcarbazida, formaldeído, mistura de tiocianato e ácido ascórbico, hidroquinona e ácido ascórbico.

Os diferentes redutores proporcionaram resultados entre si diferentes, sendo satisfatórios somente os obtidos com hidroquinona e com ácido ascórbico. Nota-se porém, pelo exame dos espectros de absorção (figura 3), que não é a mesma a natureza das soluções azuis obtidas com os dois redutores. O máximo de absorção no primeiro caso corresponde a 700 $\text{m}\mu$ e é muito menos pronunciado do que o que se observa em 785 $\text{m}\mu$ quando se emprega ácido ascórbico. Em ambos os casos a lei de Beer é obedecida dentro de bom intervalo de concentração.

A hidroquinona foi usada em solução alcoólica ao passo que o ácido ascórbico, devido à sua baixa solubilidade, quer em álcool etílico, quer em metil-isobutil-cetona, foi empregado dissolvido em etilenoglicol. Não sendo êste solvente miscível com metil-isobutil-cetona, foi necessário juntar álcool etílico para homogenizar o meio.

Com ácido ascórbico a redução é acelerada pela elevação da temperatura, sendo suficientes 5 minutos de aquecimento a 60°

Fig. 2 - Ácido germanomolibdico em solução cetônica. Verificação da lei de Beer; $\lambda = 400 \text{ m}\mu$.

para completar a reação.

A intensidade da cor das soluções reduzidas com hidroquinona vai decrescendo após exposição prolongada à luz, voltando, porém, o valor da absorção a ser o mesmo depois de manter as amostras por algum tempo no escuro.

As soluções reduzidas com ácido ascórbico apresentam extraordinária estabilidade, sendo as medidas espectrofotométricas reproduzíveis após várias semanas de exposição à luz difusa.

Os valores das medidas espectrofotométricas, quando comparados com os obtidos com as soluções cetônicas amarelas de ácido germanomolibdico, mostram que pela redução é possível alcançar uma sensibilidade três vezes maior quando se emprega hidroquinona

Fig. 3 - Espectros de absorção de soluções orgânicas contendo o produto de redução do ácido germanomolibdico: 1,0 μg Ge/ml. Redutor empregado: 1) hidroquinona; 2) ácido ascórbico.

na e, aproximadamente, sete vezes mais elevada pelo uso do ácido ascórbico.

A região mais favorável para a determinação de germânio de acordo com o processo descrito, de redução com ácido ascórbico, foi determinada pelo método de RINGBOM⁽⁴²⁾ e, conforme se pode ver no gráfico da figura 4 fica compreendida entre 1,0 e 2,5 μg por mililitro na diluição final.

Fig. 4 - Curva padrão, traçada segundo Ringbom; $\lambda = 785 \text{ m}\mu$.

Na tabela V estão reunidos os resultados de duas séries de determinações independentes, realizadas para avaliar a precisão do método baseado na redução com ácido ascórbico, que apresentam um desvio padrão, em termos de extinção, de, respectivamente, 0,0024 e 0,0018. O erro provável de 0,0016 e 0,0012 respectivamente, indica que na região de concentração estudada, cada determinação pode ser realizada com margem de erro inferior a $\pm 0,1 \mu\text{g}$ de germânio.

Tabela V

Estudo da precisão do método
Extinção em 785 m μ

10,0 μ g de Ge em 10,0 ml	5,0 μ g de Ge em 10,0 ml
0,256 0,254 0,250 0,249	0,129 0,123 0,126 0,125
0,250 0,250 0,250 0,249	0,127 0,124 0,126 0,123
0,254 0,248 0,254 0,252	0,127 0,129 0,128 0,124
0,254 0,254 0,254 0,252	0,126 0,125 0,128 0,125
0,249 0,249 0,250 0,252	0,126 0,126 0,127 0,128
Média 0,252	Média 0,126
Desvio médio 0,0021	Desvio médio 0,0014
Desvio padrão 0,0024	Desvio padrão 0,0018
Erro provável 0,0016	Erro provável 0,0012

Estudo das interferências

Como é sabido, vários ions interferem na reação de germânio com molibdato em meio aquoso^(5,8). As interferências de maior importância são as devidas a silicatos, fosfatos e arsenatos que reagem de maneira análoga com molibdato, mas também outros ions, ou seja, ferro(III), vanádio(V), zircônio, antimônio(III) e estanho(II) têm efeito sobre o andamento da reação. A extração com metil-isobutil-cetona, nas condições descritas, permite a separação quantitativa do germânio de silicatos, mesmo que estes últimos estejam presentes em concentração relativamente elevada. Outros ions, porém, são extraídos juntamente com germânio, dos quais alguns interferem porque inibem a reação com molibdato e outros por contribuírem para a intensificação da cor. Dentre os primeiros devem ser citados ferro(III), antimônio(III), estanho(II) e, quando em concentração elevada, zircônio, ao passo que, no segundo grupo figuram vanadato, fosfato e arsenato. Também fluoreto passa a constituir interferência do último tipo, quando na presença de sílica, devido ao ácido fluossilícico que se forma e que é extraído.

Verificamos que vários outros ions, embora alguns sejam extraíveis, não têm qualquer efeito sobre a reação ao se aplicar a técnica proposta de extração.

Os ions estudados a que nos referimos são: cobre(II), ní-

quel, cobalto, gálio, índio, tálio, tório, titânio, alumínio, estanho(IV), antimônio(V), arsenito, borato, tungstato, brometo, oxalato.

A fim de evitar a ação dos interferentes, tentamos, em primeiro lugar, encontrar um meio de eliminar preliminarmente a maioria dos mesmos, mediante um reagente comum que não afetasse o germânio, utilizando também a técnica de extração. Escolhemos por isso o cupferron, que nos permitiu separar todos os interferentes, com exceção de fosfato, arsenato e fluoreto. O tratamento foi feito em meio ácido sulfúrico e a extração realizada com a própria metil-isobutil-cetona. Verificou-se não ocorrer perda de germânio em tal tratamento preliminar, ou (como foi confirmado mais tarde) que tal perda, se ocorre, não é acusada por estar abaixo da sensibilidade do método. As condições de acidez foram facilmente acertadas por não ser necessário um controle rigoroso do pH, tendo sido escolhido o ácido sulfúrico por não ter qualquer ação sobre o reagente, ao contrário dos ácidos nítrico e perclórico. A presença de concentrações moderadas de cloretos também é tolerável, conforme revelaram determinações de 5,0 µg de germânio na presença de 500 µg de cloreto.

Quanto aos ions fosfato, verificamos que na ausência de outros ions são extraídos em muito pequena proporção com metil-isobutil-cetona de solução 7,5 N em HCl, mas que um aumento apreciável do coeficiente de extração ocorre na presença de germânio. O fenômeno portanto se apresenta semelhante a outros já descritos e lembrados por FEIGL⁽⁴³⁾.

Com o objetivo de eliminar a interferência devida a ions fosfato, vários caminhos foram experimentados. Inicialmente, foi visto se a substituição do ácido clorídrico, na extração do germânio, por alguns cloretos e ácido sulfúrico, poderia evitar ou reduzir a coextração do fosfato. As experiências realizadas com cloreto de lítio, cloreto de sódio, cloreto de bário e cloreto de alumínio conduziram porém aos mesmos resultados obtidos com ácido clorídrico.

Em seguida, tomando por base a observação de que o zircônio, embora extraível com metil-isobutil-cetona de solução ácido-clorídrica, somente interfere na reação com molibdato quando presente em concentração elevada, tentou-se tirar partido da baixa solubilidade do fosfato de zirconila. Assim, após o tratamento com cupferron e, portanto, antes da separação do germânio, foi adicionado à solução cloreto de zirconila, em quantidade va

riada e controlada cuidadosamente. O precipitado de fosfato de zirconila não dificultou a extração do germânio com metil-isobutil-cetona mas a acidez muito elevada (7,5 N em HCl) não possibilitou a separação quantitativa, não obstante o emprêgo de gelatina para aglomerar o precipitado⁽⁴⁴⁾. Tentativas foram então feitas empregando algum excesso de cloreto de zirconila, o qual, porém, foi em parte extraído com o germânio. Consequentemente, foi necessário procurar evitar a sua ação inibidora na reação de germânio com molibdato. Pensou-se poder alcançar tal objetivo mediante o uso de agentes complexantes para reter o zircônio. Foram por isso experimentados, ácido tartárico, ácido oxálico, ácido etilenodiaminotetracético, sulfato de amônio, e misturas de alguns desses complexantes. Em alguns casos, principalmente com sulfato de amônio, foram obtidos resultados muito melhores, mas ainda não plenamente satisfatórios.

Diante do insucesso das tentativas expostas chegamos à conclusão natural de que devíamos separar o fosfato por precipitação com ions de zirconila na solução de origem, antes de iniciar o tratamento com cupferron. Efetivamente, dessa maneira, ou seja em meio ácido sulfúrico e com nitrato de zirconila, pudemos estabelecer condições adequadas de trabalho que permitiram eliminar completamente o efeito dos ions fosfato.

O emprêgo de sal de zirconila não é indicado para a eliminação de arsenato, porque embora ocorra a precipitação, esta não é quantitativa. A solução lógica para evitar a interferência de arsenato só poderia ser a redução, uma vez que o arsênico(III), como foi visto, não interfere. Tentamos, sem resultado, a redução com sulfato de hidrazina e com hidrogenossulfito de sódio, mas logramos inteiro êxito catalisando a reação com hidrogenossulfito por meio de diminuta quantidade de solução de iôdo em iodeto a cerca de 80°.

A interferência devida a fluoreto foi facilmente eliminada pelo emprêgo de cloreto de alumínio em quantidade relativamente elevada, pois, a complexação do fluoreto o impede de formar o ácido fluossilícico causador da perturbação apontada na reação com molibdato.

Foi assim possível encontrar meios para evitar tôdas as possíveis interferências. Como resulta do exame da tabela VI, determinações de germânio, na presença de grupos de vários interferentes, foram realizadas com êxito empregando os processos descritos.

Tabela VI

Interferências

5,0 μg de germânio em cada determinação

Ion interferente μg		Volume de solução extraído ml	Ge encontrado μg		
Fe^{3+}	5000	1,0	5,0		
ZrO^{2+}	2000	1,0	5,0		
Sb^{3+}	1000	1,0	5,0		
VO_3^-	1000	1,0	5,0		
F^-	1000	1,0	5,0		
	500	1,0	4,9		
	200	1,0	5,0		
	100	1,0	4,9	5,1	
AsO_4^{3-}	1000	1,0	4,8	5,0	5,1
	1000	5,0	5,0		
	100	5,0	5,1		
PO_4^{3-}	5000	5,0	5,0		
	2000	2,0	5,0		
	1000	1,0	5,0		
	500	5,0	5,1	4,9	
	200	5,0	5,0		
{ PO_4^{3-} F^- }	1000	1,0	5,0	4,9	
	100				
{ SiO_3^{2-} F^- }	1000	1,0	5,2	5,0	
	100				
{ VO_3^- AsO_4^{3-} }	1000	1,0	5,0		
	1000				
{ PO_4^{3-} AsO_4^{3-} }	1000	1,0	5,1		
	1000				
{ Si^{2-} F^- Fe^{3+} }	2700				
	100	1,0	4,9		
	100				
{ Fe^{3+} Sb^{3+} Sn^{2+} Cl^- }	500				
	100	2,0	4,9	5,0	
	100				
	x				

Em consequência dos estudos realizados, foi possível estabelecer um método geral de execução experimental para determinar germânio na presença eventual de todos os ions interferentes e que se resume no seguinte:

A solução original adiciona-se inicialmente nitrato de zirconila para precipitar o fosfato. A uma alíquota do sobrenadante junta-se cupferron e extraem-se com metil-isobutil-cetona os cupferronatos da maioria das interferências. Na solução restante faz-se a redução do As(V) a As(III) com hidrogenossulfito na presença de iôdo. Junta-se, a seguir, cloreto de alumínio, para reter o fluoreto e adiciona-se o ácido clorídrico necessário para levar a concentração de HCl a 7,5 N. Extrai-se então o germânio com metil-isobutil-cetona e põe-se o extrato em contacto com solução de molibdato de amônio para, na presença de ácido perclórico, obter o ácido germanomolibdico extraído na mesma cetona que, nesse meio, é reduzido pela adição de ácido ascórbico. Adiciona-se álcool para homogenizar.

Os pormenores do processo são dados abaixo.

Execução do método analítico

Soluções e reagentes

Solução de cupferron - Utilizar uma solução aquosa saturada, recentemente preparada.

Solução de molibdato de amônio - Utilizar uma solução 2,5% preparada diariamente pela dissolução de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em água quente.

Solução de ácido ascórbico - Utilizar uma solução a 10% em etilenoglicol preparada diariamente.

Solução de nitrato de zirconila - Preparar uma solução a 2,5% de $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em ácido sulfúrico 1:15.

Solução de hidrogenossulfito de sódio - Utilizar uma solução aquosa saturada, preparada diariamente.

Solução de cloreto de alumínio - Solução aquosa saturada.

Andamento Geral

1) Transferir, para um tubo de ensaio com rolha esmerilhada, 1,0

ml de solução ligeiramente ácida da amostra, contendo de preferência 5 a 20 µg de Ge. Adicionar cerca de 0,1 ml de ácido sulfúrico concentrado e 0,1 ml de solução de cupferron. Adicionar 0,5 ml de metil-isobutil-cetona e agitar. Esperar alguns segundos para possibilitar a separação das fases. Havendo formação de emulsão centrifugar por alguns segundos. Remover, com auxílio de uma pipeta de extração a camada cetônica e desprezá-la. Repetir três vezes a extração adicionando 0,5 ml de cetona cada vez.

2) Adicionar 1,0 ml de metil-isobutil-cetona e 2,0 ml de ácido clorídrico concentrado ($D = 1,18$) à solução remanescente da passagem anterior. Agitar vigorosamente. Após separação das fases remover a camada cetônica incolor transferindo-a para outro tubo de ensaio com rolha esmerilhada. Repetir duas vezes a extração adicionando 0,7 ml de cetona de cada vez, sem adicionar mais ácido clorídrico.

3) Adicionar aos extratos reunidos, da segunda passagem, 1,5 ml da solução de molibdato de amônio e agitar (ligeiramente). Adicionar, às gotas, 0,5 ml de ácido perclórico a 60%. Agitar e em seguida, separadas as fases, remover a camada cetônica ligeiramente amarela, transferindo-a para um balão volumétrico de 10ml. Repetir duas vezes a extração com 0,5 ml de cetona cada vez.

4) Adicionar, aos extratos reunidos no balão volumétrico, 2 ml da solução de ácido ascórbico em etilenoglicol. Levar até a marca com álcool etílico. Agitar e aquecer em banho-maria, por 5 minutos, a 60°. Deixar esfriar à temperatura ambiente e ler a transmissão a 785 mµ contra um branco feito nas mesmas condições com todos os reagentes.

Se a solução da amostra contiver menos do que 5 µg de germânio por mililitro, tomar inicialmente alíquotas de 2,0 a 5,0 ml e aumentar em proporção correspondente os volumes da solução de cupferron e de ácido clorídrico, nas passagens 1 e 2 respectivamente. É aconselhável fazer uma extração a mais com 0,5 ml de cetona na primeira passagem e aumentar o volume de solvente na primeira extração da segunda passagem para se obter o mesmo volume de extrato final.

Se houver presente ions de fosfato, arsenato ou fluoreto, o andamento é o seguinte:

Na presença de fosfato - Adicionar ao balão volumétrico, conten

do a solução original ligeiramente ácida, antes de completar o volume, solução de nitrato de zirconila na proporção aproximada de 0,2 ml por mg de PO_4^{3-} presente. Agitar cuidadosamente. Completar o volume e aquecer por cinco minutos, em banho-maria, entre 60 e 70°. Deixar esfriar à temperatura ambiente cerca de 30 minutos. Pipetar, do líquido sobrenadante, uma alíquota e prosseguir como no andamento descrito.

Para eliminar o excesso de zirconila, deve ser feita uma extração a mais na primeira passagem. Um grande excesso de nitrato de zirconila deve ser evitado.

Na presença de arsenato - Depois de completada a passagem 1, adicionar aproximadamente 0,1 ml de solução saturada de hidrogenossulfito de sódio por mililitro de solução a ser reduzida e uma gota de uma solução de iôdo em iodeto, aproximadamente 0,001 N. Aquecer, durante 5 minutos, em banho-maria, a cerca de 80°. Deixar esfriar e prosseguir normalmente.

Na presença de fluoreto - Adicionar de 0,1 a 0,2 ml de solução saturada de cloreto de alumínio por mililitro de solução da amostra, ao iniciar a passagem 2 e prosseguir como indicado.

Devido à grande concentração de ions cloreto o volume de ácido clorídrico, adicionado neste passo, deve ser reduzido de 2,0 para 1,8 ml por mililitro da solução original. Se a concentração de fluoreto for relativamente grande, a quantidade de cloreto de alumínio deve ser aumentada. É aconselhável usar o sal sólido saturando assim, praticamente, a solução.

III - MÉTODO COLORIMÉTRICO BASEADO NA REAÇÃO COM FENILFLUORONA

Estudo geral

Tendo verificado que o germânio, extraído com metil-isobutil-cetona de solução ácido-clorídrica, pode reagir instantaneamente, com fenilfluorona, no próprio solvente, proporcionando coloração mais intensa do que a obtida no processo aquoso com o mesmo reagente, estudamos de maneira sistemática o efeito da variação de diversos fatores sobre a reação, a fim de poder estabelecer condições apropriadas de trabalho.

Começamos por investigar cuidadosamente a maneira mais adequada de preparar a solução do reagente, pois, como se depreende dos trabalhos de CLULEY⁽¹¹⁾, SCHNEIDER e SANDELL⁽¹⁶⁾, LUKE e CAMPBELL⁽²³⁾ e outros, há discrepâncias a respeito, entre os diversos autores que utilizaram a reação em meio aquoso.

Em nosso caso, trabalhando em meio orgânico, procuramos verificar inicialmente qual o solvente mais indicado. Com esse propósito foram experimentadas soluções de fenilfluorona em álcool metílico, álcool etílico, dioxano, etilenoglicol, acetona, metil-isobutil-cetona e acetato de etila, tendo sido também usados os mesmos solventes não miscíveis com água, previamente tratados com ácido clorídrico, bem como os miscíveis depois de adicionada certa quantidade de ácido clorídrico ou sulfúrico.

Os resultados obtidos em todas as experiências mostraram que as soluções de fenilfluorona em álcool metílico ou etílico acidulados, reagem mais rapidamente com o germânio e produzem coloração mais intensa.

Escolheu-se, em consequência, álcool etílico como solvente para a preparação da solução do reagente e passou-se a estudar a influência da natureza e da concentração do ácido empregado em tal preparação. As experiências realizadas indicaram a conveniência de usar o ácido sulfúrico, por ser o único, dentre os três experimentados, cujo emprêgo praticamente não depende de controle da concentração. Com efeito, no caso do ácido clorídrico, a variação da concentração afeta substancialmente os resultados e, como se vê na tabela VII, o ácido perclórico também interfere, acima de determinado teor.

Empregando solução alcoólica de fenilfluorona, acidulada com ácido sulfúrico, foi estudada a variação de outros fatores.

Tabela VII

Influência da natureza e da concentração do ácido empregado na preparação da solução do reagente

Extinção em 504 m μ

Normalidade do ácido	0,10 μ g Ge/ml			0,20 μ g Ge/ml		
	HCl	H ₂ SO ₄	HClO ₄	HCl	H ₂ SO ₄	HClO ₄
2,6	0,254	0,256	0,255	0,492	0,498	0,498
5,2	0,240	0,255	0,254	0,497	0,498	0,492
10,4	0,191	0,255	0,209	0,371	0,495	0,414
12*	0,120	-	-	0,210	-	-

*) - De acôrdo com SCHNEIDER e SANDELL⁽¹⁶⁾: 16 ml de HCl concentrado em 100 ml da solução reagente.

Foi assim verificado que o volume de metil-isobutil-cetona usado na extração do germânio não necessita ser rigorosamente controlado, pois, variando a quantidade de cetona, de maneira a obter de 1 a 4 ml de extrato contendo germânio, o resultado final não sofreu alteração. Também foi observado o efeito da adição de diferentes solventes ao produto da reação. Após fazer reagir o germânio contido no extrato cetônico, com a fenilfluorona em solução alcoólica, a diluição final ao volume de 10 ml foi feita com diferentes solventes, conforme se depreende da tabela VIII, em que são apresentados valores calculados tomando por base as medidas executadas com as soluções cujo volume foi completado com álcool etílico e que, para os fins comparativos em apreço, foram admitidos como corretos. As medidas foram feitas no comprimento de onda de absorção máxima, indicado na última coluna da tabela VIII, em virtude de ligeiras diferenças das características espectrais. Os resultados mostram que nenhum solvente apresenta vantagens sobre o álcool etílico, embora alguns se igualem ao mesmo. Por motivos de ordem prática foi, pois, escolhido o álcool etílico.

Em outras experiências fôí verificado que, para obter resultados reproduzíveis e alcançar os valores mais elevados de absorção, devem ser empregados pelo menos 2 ml de solução do reagente.

Em consequência das observações feitas, a técnica de trabalho adotada se resume no seguinte: após a extração do germânio, da maneira usual, de solução 7,5 N em HCl, com metil-isobutil-

Tabela VIII

Efeito da adição de diferentes solventes
ao produto de reação

$\mu\text{g Ge em } 10,0 \text{ ml: } 1) 0,80; 2) 2,00$

Solvente	$\mu\text{g Ge encontrado}$		$\lambda, m\mu$
	1	2	
Álcool etílico	0,80	2,00	504
Álcool metílico	0,80	2,00	502
Álcool isobutílico	0,80	2,00	506
Metil-isobutil-carbinol	0,78	1,98	508
Etilenoglicol	0,79	1,90	504
Acetona	0,75	1,95	504
Metil-etil-cetona	0,80	1,98	506
Metil-isopropil-cetona	0,80	2,00	504
Metil-isobutil-cetona	0,80	2,00	504
Éter isopropílico	0,80	2,00	508
Dioxano	0,77	1,90	504
Acetato de etila	0,78	1,96	506
Benzeno	0,73	1,85	508
Tetracloroeto de carbono	0,76	1,93	510

cetona, adiciona-se ao extrato cetônico 3,0 ml da solução do reagente e leva-se o volume a 10 ml com álcool etílico.

Uma vez estabelecido o método de trabalho, pudemos melhor comparar as características da reação em meio orgânico e em meio aquoso. Assim, na figura 5 são apresentados os espectros de soluções obtidas nos dois meios referidos, contendo a mesma concentração de germânio e na tabela IX são comparados os valores de extinção determinados no comprimento de onda de absorção máxima.

Como se pode notar, a reação executada em meio orgânico, nas condições indicadas, torna o método duas vezes mais sensível do que o realizado em meio aquoso.

A estabilidade das soluções, no que diz respeito ao seu poder de absorção, é bastante grande. Com efeito, obtivemos medidas espectrofotométricas perfeitamente reproduzíveis após 24 horas de exposição à luz ordinária e verificamos que amostras guardadas ao abrigo da luz retinham seu poder de absorção mesmo após algumas semanas.

Fig. 5 - Reação de germânio com fenilfluorona em meio orgânico e em meio aquoso; 0,20 μg Ge/ml. Espectros de absorção de: 1) solução em metil-isobutil-cetona + álcool etílico; 2) meio aquoso.

Tabela IX

Determinação de germânio em meio aquoso
e em meio orgânico

Extinção em 504 m μ

Diluição final $\mu\text{g Ge/ml}$	Meio aquoso		Meio orgânico
	I	II	
0,02	-	-	0,054
0,05	0,051	-	0,131
0,08	0,097	0,086	0,204
0,10	0,120	0,123	0,255
0,20	0,242	0,244	0,496
0,30	0,372	-	0,736
0,40	0,492	0,456	0,967
0,50	0,625	-	1,252

I - De acordo com H. J. CLULEY⁽¹¹⁾.

II - De acordo com C. L. LUKE e M. E. CAMPBELL⁽²³⁾.

A ligeira queda nos valores de extinção observada por efeito da ação da luz após 24 horas de exposição, é por nós atribuída, com base em controle experimental, à formação de peróxidos na cetona, que lentamente reagem com fenilfluorona.

Prosseguindo no estudo das características gerais do método e de suas possibilidades, foi verificado que a região mais favorável de concentração para a sua aplicação é a compreendida entre 0,08 e 0,30 $\mu\text{g de Ge/ml}$, concentrações essas consideradas após a diluição final. O gráfico da figura 6, traçado segundo RINGBOM⁽⁴²⁾, põe em evidência o referido intervalo de concentração, mostrando também que deve ser possível aplicar o método, com resultados satisfatórios, a soluções com teores de germânio ligeiramente inferiores ou pouco superiores aos indicados acima. A lei de Beer não é rigorosamente obedecida na região de concentração considerada.

Finalmente, foi feito um estudo para poder avaliar a precisão do método.

Fig. 6 - Gráfico segundo Ringbom; $\lambda = 504 \text{ m}\mu$.

Como se depreende da tabel X, em duas séries de determinações independentes foram obtidos resultados que apresentam um desvio padrão, em termos de extinção, de, respectivamente, 0,0022 e 0,0025 em cada uma das séries e um erro provável para cada medida isolada, de 0,0015 e 0,0017, o que, em termos de concentração de germânio, indica que, na região estudada, cada determinação pode ser realizada dentro de uma margem de erro correspondente a $\pm 0,01 \mu\text{g}$ de germânio.

Tabela X

Estudo da precisão do método

Extinção em 504 m μ

0,80 μg de Ge em 10,0 ml	2,00 μg de Ge em 10,0 ml
0,204 0,206 0,205 0,206	0,495 0,498 0,495 0,491
0,204 0,205 0,208 0,203	0,491 0,490 0,495 0,490
0,207 0,205 0,202 0,202	0,495 0,492 0,495 0,499
0,201 0,206 0,201 0,204	0,501 0,494 0,494 0,495
0,204 0,208 0,201 0,203	0,495 0,494 0,498 0,492
Média 0,204	Média 0,494
Desvio médio 0,0017	Desvio médio 0,0020
Desvio padrão 0,0022	Desvio padrão 0,0025
Erro provável 0,0015	Erro provável 0,0017

Estudo das interferências

Dos trabalhos de CLULEY⁽¹¹⁾ e de SCHNEIDER e SANDELL⁽¹⁶⁾ depreende-se que constituem interferência na determinação de germânio com fenilfluorona em meio aquoso, os ions dos seguintes elementos: Ga(III), Fe(III), Ti(IV), Sn(II), Sn(IV), As(III), As(V), Sb(III), Bi(III), W(VI), Zr, Nb(V), Ta(V), Mo(VI), V(V), além de ânions oxidantes que destroem o reagente, como permanganato, dicromato etc... Dêsses verificamos que Ga, Ti(IV), Sn(IV), As(III e V), Bi e Ta(V) não interferem em meio orgânico, na determinação realizada de acôrdo com o método por nós estabelecido, cumprindo esclarecer que tal verificação foi feita em repetidas experiências, em que o elemento em estudo foi tomado sempre em quantidade pelo menos 200 vêzes superior à do germânio.

A fim de eliminar os demais ions que constituem interferência também em meio orgânico, pensamos em lançar mão do mesmo processo de extração preliminar dos cupferronatos, adotado no método do molibdato anteriormente descrito. Efetivamente, verificamos ser possível eliminar por êsse caminho Sn(II), Sb(III e V), Mo(VI), Fe(III), V(V) e Zr, sendo que para a eliminação quantitativa de molibdato é necessário que a solução seja pelo menos 3,5 N em ácido sulfúrico.

A eficiência dessa separação preliminar foi controlada em duas séries de provas em que foram tomados respectivamente, 0,80 e 2,00 μ g de germânio e 200 μ g do elemento em estudo exceto nos casos do Mo(VI) e do Fe(III) cujas quantidades foram elevadas até 1000 e 5000 μ g respectivamente.

Encontramos maiores dificuldades para eliminar a interferência de W(VI) visto que apenas uma parte do mesmo é extraída como cupferronato, nas condições descritas.

A fim de conseguir um meio eficiente de separação preliminar de tungstato, estudamos em primeiro lugar a extratibilidade do cupferronato com outros solventes bem como com mistura de solventes. Foram experimentados, puros e em mistura com metil-isobutil-cetona: metil-isopropil-cetona, metil-isobutil-carbinol, acetato de etila, sem que se obtivessem resultados satisfatórios. Também foram empregados, sem melhor êxito: ciclohexanona, ciclohexanol e álcool isoamílico. Com álcool isoamílico obtivemos excelentes resultados, trabalhando nas condições indicadas por ALLEN e HAMILTON⁽⁴⁵⁾. Não pudemos todavia, fazer uso desse meio para remover tungstato, por termos verificados que, em tais condições, também o germânio é apreciavelmente extraído.

Tentando outro caminho, procuramos substituir o cupferron por outro reagente, usando a metil-isobutil-cetona como solvente. Experimentamos acetilacetona, α -benzoinoxima e ditiol. Desses três complexantes o último proporcionou melhores resultados quando empregado em meio redutor, mas ainda não plenamente satisfatórios. Como é sabido, o ditiol^(45,46) é empregado na determinação colorimétrica do tungstênio pela extração, com vários solventes, do produto colorido formado, por isso insistimos em nossas tentativas com o referido reagente, modificando as condições de trabalho e o meio de reação, mas não conseguimos obter separação quantitativa.

Finalmente, empregando tiocianato e ácido ascórbico, foi possível estabelecer condições que permitiram eliminar o W(VI) por extração com metil-isobutil-cetona. Outros redutores, experimentados em lugar do ácido ascórbico, não se mostraram eficientes. O tiocianato deve ser empregado em grande excesso para assegurar a completa remoção do tungstênio. É preciso porém evitar que permaneça no meio aquoso concentração elevada de tiocianato, pois o mesmo seria extraído juntamente com o germânio e provocaria alteração nas características da cor na reação final com fenilfluorona. Para evitar êsse inconveniente basta efetuar algumas extrações suplementares com metil-isobutil-cetona, após a separação do tungstênio.

A interferência devida a nióbio é eliminada pelo mesmo tratamento adotado no caso do tungstênio, pois o Nb(V) também é extraído nessas condições com metil-isobutil-cetona. Para que a separação seja completa, na presença de quantidades relativamente grandes de nióbio, como no estudo que fizemos em que usamos sempre 200 $\mu\text{g/ml}$, é preciso juntar maiores quantidades de tiocianato, adicionando-o de preferência em duas etapas. A eficiência do processo proposto pode ser avaliada pelo exame dos resultados reunidos na tabela XI.

Curva padrão

Verificamos, durante a obtenção de dados para traçar a curva padrão, que ligeira extração de germânio ocorria no tratamento preliminar com cupferron, pois, os valores das medidas de extinção das soluções finais contendo o produto da reação com fenilfluorona, embora reproduzíveis, eram ligeiramente mais baixos do que os esperados.

Tal fato não foi observado quando, mediante a mesma técnica, o germânio foi determinado pelo método do molibdato, por ser a quantidade de germânio extraída com cupferron tão pequena que ficava abaixo da sensibilidade do método. Quando se usa a reação com fenilfluorona, ao contrário, sendo o método cerca de dez vezes mais sensível, mesmo perdas de concentração tão baixas podem ser percebidas.

Na figura 7 são comparadas duas curvas traçadas segundo o processo de RINGBOM⁽⁴²⁾ e que mostram a diferença dos resultados a partir de duas séries de soluções, uma das quais submetida à extração prévia com cupferron.

Tabela XI

Interferências

Volume de solução extraída: 1,0 ml *
200 µg de cada interferente

Ion interferente	Ge presente µg	Ge encontrado µg		
Mo(VI)	0,80	0,79	0,80	0,80
	2,0	2,00	2,01	2,00
W(VI)	0,80	0,80	0,81	0,79
		0,80	0,81	
	2,00	2,00	2,00	1,99
Nb(V)	0,80	0,81	0,80	0,80
		0,80		
	2,00	1,99	2,00	2,00
		2,03	2,05	
{Nb(V) Ta(V)	0,80	0,81		
	2,00	2,00	1,98	2,01
{Nb(V) Ta(V) W(VI)	1,00	1,06	1,08	1,00
		1,04	0,98	
	2,00	2,02	2,00	
{Nb(V) Ta(V) W(VI) Fe(III)	1,00	1,02	1,04	1,00
		0,99	0,98	1,00
{Mo(VI) W(VI) Fe(III)	0,80	0,81	0,80	
	2,00	2,00	2,01	

* O mesmo grau de precisão foi obtido partindo de
2,0 e 5,0 ml.

Fig. 7 - Curva padrão(1), traçada segundo Ríngbom, comparada com a curva(2), apresentada na figura 6; $\lambda = 504 \text{ m}\mu$. O teor de germânio indicado refere-se à solução aquosa original.

Execução do método analítico

Soluções e reagentes

Solução de fenilfluorona - Dissolver 0,050 g de fenilfluorona, em banho-maria a 70°, em 200 ml de álcool etílico contendo 12,5 ml de ácido sulfúrico 1 + 6. Deixar esfriar e levar o volume a 250 ml com álcool etílico.

Solução de cupferron - Utilizar uma solução aquosa saturada recentemente preparada.

Solução de ácido ascórbico - Utilizar uma solução aquosa saturada recentemente preparada.

Solução de tiocianato de amônio - Preparar uma solução contendo 6 g de tiocianato de amônio, isento de ferro, em 10 ml.

Andamento geral

1) A 1 ml da solução da amostra, aproximadamente 3,5 N em ácido sulfúrico e contendo preferivelmente de 0,8 a 2,5 µg de germânio, num tubo de ensaio com rolha esmerilhada, adicionar, sob agitação, 0,1 ml de solução de cupferron e 0,5 ml de metil-isobutil-cetona. Agitar e depois deixar em repouso para possibilitar a separação das fases. Se houver formação de emulsão, centrifugar por alguns segundos. Retirar a camada cetônica com auxílio de uma pipeta de extração, desprezando-a. Repetir a extração mais três ou quatro vezes, utilizando cada vez cerca de 0,5 ml de cetona.

2) Adicionar 1 ml de metil-isobutil-cetona e 2 ml de ácido clorídrico concentrado (D = 1,18), à solução aquosa remanescente da passagem anterior. Agitar vigorosamente. Deixar em repouso por alguns segundos para a separação das fases e remover a camada orgânica incolor, transferindo-a para um balão volumétrico de 10 ml. Repetir duas vezes a extração, adicionando cada vez 0,7 ml da cetona à solução aquosa.

3) Aos extratos reunidos no balão volumétrico, adicionar 3,0 ml da solução do reagente e levar até a marca com álcool etílico. Ler a transmissão em 504 mµ contra um branco feito com todos os reagentes. Utilizar curva padrão traçada com dados obtidos pelo mesmo andamento.

Se a solução da amostra contiver menos de 0,8 μg de Ge/ml, tomar alíquotas de 2,0 a 5,0 ml em vez de 1,0 ml, e aumentar, proporcionalmente, os volumes da solução de cupferron e de ácido clorídrico utilizados respectivamente nas passagens 1 e 2.

É aconselhável uma extração adicional com 0,5 ml de cetona na primeira passagem e aumentar o volume de solvente na primeira extração da segunda passagem a fim de obter o mesmo volume de extrato final.

Na presença de tungstato ou de nióbio, proceder da seguinte maneira:

Na presença de tungstato - Após completar a primeira passagem adicionar 0,2 ml de solução de tiocianato de amônio caso tiverem sido utilizados 1,0 ou 2,0 ml de solução da amostra, ou proporcionalmente mais, até 0,5 ml, para um volume de amostra de 5,0 ml. Adicionar também 0,1 ml de solução de ácido ascórbico por ml de solução utilizado e aquecer durante 10 minutos em banho-maria a 70-75°. Deixar esfriar por 10 minutos e extrair com metil-isobutil-cetona isenta de peróxido. Desprezar a camada cetônica se parada e repetir a extração cinco vezes com adição de 0,5 ml de cetona cada vez. Executar as passagens 2 e 3 como indicado.

Na presença de nióbio - Executar o andamento como recomendado na presença de tungstato, mas após a primeira extração com 0,5 ml de cetona, adicionar mais 0,2 ml da solução de tiocianato de amônio, aquecer novamente, resfriar como acima indicado e extrair no mínimo mais 10 vezes com porções de 0,5 ml de metil-isobutil-cetona. Executar as passagens 2 e 3 da maneira usual.

Observações sobre a natureza das soluções orgânicas contendo germânio e fenilfluorona.

Na tentativa de obter maiores esclarecimentos sobre a natureza do produto da reação entre germânio e fenilfluorona no meio orgânico empregado, procuramos conhecer o comportamento do composto germânio-fenilfluorona em relação aos solventes usados.

Preparamos o composto segundo dois processos diferentes, ou seja, num caso, nas condições descritas por STIPANITS e HECHT⁽⁴⁷⁾, empregando excesso de fenilfluorona e, no outro caso, usando menor quantidade de reagente do que a necessária para reagir com todo o germânio presente. O produto obtido de ambos os modos apresentou propriedades idênticas.

Verificamos ser o composto insolúvel em metil-isobutil-cetona e em álcool etílico, bem como em outros solventes orgânicos (cf. refer.47). Essa falta de solubilidade poderia levar a crer que no método por nós elaborado, o produto da reação de germânio com fenilfluorona, em lugar de se dissolver no meio orgânico, permanecesse em dispersão coloidal. Verificamos, porém, que a mistura de metil-isobutil-cetona e álcool etílico contendo o produto da reação, além de ser extremamente estável, não apresenta o fenômeno de Tyndall, tendo, pois, características de soluções verdadeiras.

Embora insolúvel em todos os solventes experimentados, o composto germânio-fenilfluorona, ao que pudemos constatar, é perfeitamente solúvel em metil-isobutil-cetona, previamente saturada com solução de ácido clorídrico 7,5 N, bem como em metil-isopropil-cetona e metil-isobutil-carbinol tratados de maneira análoga. Também se dissolve apreciavelmente em solventes miscíveis, ou seja, acetona, álcool metílico, álcool etílico e etilenoglicol, que contenham pequena percentagem de ácido clorídrico concentrado.

Tal propriedade permitiu-nos comparar as soluções orgânicas obtidas pela aplicação do método analítico descrito, com outras preparadas a partir do composto germânio-fenilfluorona.

Inicialmente foi preparada uma série de soluções empregando quantidades variáveis do composto, pesadas em microbalança, dissolvidas em metil-isobutil-cetona saturada com solução 7,5 N em HCl. O volume foi a seguir completado com álcool etílico em proporção adequada, a fim de obter condições idênticas às estabelecidas no processo analítico. A côr de tais soluções se apresentou menos intensa do que a das obtidas com concentrações correspondentes de germânio pelo método em discussão, como se pode ver pelos espectros de absorção reproduzidos na figura 8.

Procuramos então observar o efeito do aumento, em tais soluções, da concentração de um dos componentes do produto dissolvido, isto é, de germânio ou de fenilfluorona e verificamos que a adição de qualquer um deles provoca a intensificação da absorção. Assim, pelo exame de soluções do composto, contendo quantidades crescentes de fenilfluorona verificou-se um aumento também crescente da absorção até atingir certo teor de fenilfluorona, acima do qual não se percebeu maior intensificação. Esse efeito pode ser notado nos gráficos da figura 9, I. Fenômeno idêntico foi observado pela adição de quantidades crescentes de germânio, como mostram as curvas da figura 9, II.

Fig. 8 - Espectros de absorção de soluções do composto germânio-fenilfluorona (1 e 2) comparados com o de uma solução obtida pelo método analítico descrito(3), determinados todos contra soluções correspondentes de fenilfluorona - Teor de germânio: 1) 0,53 $\mu\text{g/ml}$; 2) 1,02 $\mu\text{g/ml}$; 3) 0,10 $\mu\text{g/ml}$.

Fig. 9 - Influência do aumento do teor de fenilfluorona(I) e de germânio(II) no poder de absorção das soluções orgânicas do composto germânio-fenilfluorona. I - 0,24 μg Ge/ml, teor de fenilfluorona/ml: 1) 2,11 μg ; 2) 8,11 μg ; 3) 12,11 μg ; 4) 62,11 μg ; II - 1,55 μg fenilfluorona/ml, teor de Ge/ml: 1) 0,21 μg ; 2) 3,21 μg ; 3) 5,21 μg ; 4) 15,21 μg .

Assinale-se que o espectro de absorção da solução do composto germânio-fenilfluorona, em metil-isobutil-cetona saturada com HCl 7,5 N, é idêntico ao de uma solução de exclusivamente fenilfluorona no referido meio. Somente após a adição de álcool etílico se percebem as características espectrais apontadas acima. Ao contrário, a solução do composto em álcool etílico contendo ácido clorídrico, apresenta espectro diferente do da solução de fenilfluorona e semelhante ao obtido com a mistura de solventes contendo germânio e fenilfluorona, figura 10.

Essas observações indicam que a dissolução do composto na cetona por meio de ácido clorídrico é causada por um desdobramento do produto em seus componentes, os quais podem recombinar-se somente quando se adiciona álcool ao meio.

Dos fatos expostos pode-se concluir que o germânio realmente reage com a fenilfluorona na mistura de solventes usada, formando um composto solúvel que tende a se dissociar em seus componentes, de acordo com o equilíbrio que poderia esquematicamente ser indicado com a equação:

equilíbrio este que, pelo aumento da concentração de um dos componentes é, evidentemente, deslocado no sentido da formação do composto.

Na aplicação analítica, trabalha-se na presença de excesso de fenilfluorona, por isso, prosseguindo em nossos estudos, preparamos soluções do composto com um teor de fenilfluorona exatamente igual ao das soluções obtidas no processo de determinação e comparamos os resultados, admitindo sempre que o composto germânio-fenilfluorona contenha, de acordo com os achados de STIPANITS e HECHT⁽⁴⁷⁾, um átomo de germânio para duas moléculas de fenilfluorona.

Os espectros comparados na figura 11 mostram uma coincidência quase completa. A pequena diferença que se nota foi observada também nas demais experiências e corresponde a um valor de germânio mais baixo do que o calculado.

Essa diferença, porém, pode ser atribuída, em parte, a dificuldades de pesagem de tão pequenas quantidades e, em parte, à elevada higroscopicidade da substância.

Fig. 10 - Espectros de absorção de soluções do composto germânio-fenilfluorona, comparados com os de soluções correspondentes de fenilfluorona. I — fenilfluorona; x x x germânio-fenilfluorona em metil-isobutil-cetona. II — fenilfluorona; - - - germânio-fenilfluorona em álcool etílico; .-.-. diferença dos dois espectros determinada experimentalmente.

Fig. 11 - Espectro de absorção de uma solução do composto germânio-fenilfluorona(2) comparado com o de uma solução obtida pelo método analítico(1), contendo ambas o mesmo teor de germânio e de fenilfluorona: 2,00 $\mu\text{g Ge/ml}$ e 60 $\mu\text{g fenilfluorona/ml}$. Medidas espectrofotométricas feitas em cubas com espessura reduzida a 0,05 cm.

Para cientificarmo-nos disso, fizemos alguns ensaios a partir de maiores quantidades do composto germânio-fenilfluorona, que submetemos a um tratamento com peridrol e hidróxido de sódio para destruir completamente a parte orgânica e determinamos o teor de germânio no resíduo aplicando o método por nós elaborado. Efetivamente, encontramos nessas experiências, teores de germânio correspondentes a pouco mais de 95% do valor calculado.

IV - DETERMINAÇÃO DE GERMÂNIO EM MATERIAIS COMPLEXOS

Foi investigada a possibilidade de aplicar os métodos estudados, à determinação de baixos teores de germânio contidos em materiais complexos, tais como carvões e fuligens.

Dos dois métodos por nós elaborados, o baseado na reação com molibdato, sendo cerca de dez vezes menos sensível do que o que emprega fenilfluorona é, evidentemente, menos apropriado para a determinação em carvões, mas é aplicável a fuligens, como as que se obtêm em chaminés de usinas termoelétricas, nas quais o germânio se encontra concentrado em relação ao carvão de origem.

O material foi sempre desagregado por meio de fusão alcalina e a massa fundida dissolvida com ácido sulfúrico diluído. Trabalhou-se sempre de maneira a poder usar 0,10 a 0,15 g de amostra e, da solução obtida, alíquotas de 1,0 a 5,0 ml.

Inicialmente foram tomadas amostras de misturas previamente preparadas de modo a simularem fuligem, contendo também a maioria dos elementos interferentes. Como se vê na tabela XII, duas de tais misturas, ambas com um teor de 0,040% de germânio, foram analisadas com muito bom resultado, empregando o método baseado na reação com molibdato.

Tabela XII

Determinação de germânio em misturas sintéticas

% dos constituintes comuns a ambas as misturas				% dos constituintes não comuns	
				Mistura 1	Mistura 2
SiO ₂	39	MoO ₃	<1	F ⁻ 2,9	As ₂ O ₃ 0,8
Fe ₂ O ₃	24	CuO	<1	P ₂ O ₅ 1,0	SnO ₂ 1,5
Al ₂ O ₃	18	CdO	<1		V ₂ O ₅ 1,5
CaO	2	Ag ₂ O	<1		
ZnO	2	NiO	<1	% Ge encontrado:	
MgO	2	PbO	<1	1	2
Sb ₂ O ₃	1	MnO ₂	<1	0,040	0,040
				0,038	0,040
TiO ₂	1	Cr ₂ O ₃	<1	0,040	0,039

As mesmas misturas foram utilizadas para a aplicação do segundo método elaborado, tendo sido porém adicionada ao material desagregado certa quantidade de tungstato de sódio e de nitrato de gálio, de modo a corresponder a 2,3% de WO_3 e 2,5% de Ga_2O_3 nas misturas de partida, para melhor contrôlo do método. Os resultados obtidos foram, respectivamente, 0,039 e 0,040% de germânio na primeira amostra, 0,040 e 0,041% na segunda.

Duas amostras de fuligens foram analisadas com o método do molibdato.

O segundo método foi empregado também na determinação do germânio em amostras de três carvões diferentes, que acusaram um teor do elemento de, respectivamente, 8,7, 11,4, 17,8 p. p. m..

Para controlar a eficiência do método foram executadas, em cada caso, determinações paralelas adicionando um teor conhecido de germânio à solução da amostra original. Os resultados da tabela abaixo mostram uma concordância suficientemente boa para concluir pela aplicabilidade do método.

Tabela XIII

Determinação de germânio em carvões,
após ustulação a 600°

Teor de germânio em 5,0 ml.

Amostra Nº	Ge adicionado µg .	Ge encontrado µg
1	-	2,37
	1,00	3,37
2	-	0,65
	1,00	1,64
3	-	2,22
	1,00	3,22

Na análise de materiais complexos pode constituir problema a presença de teores elevados de sílica. Como é sabido, o germânio tende a ficar adsorvido à sílica e por isso os resultados das determinações resultam mais baixos do que os esperados. O fe

nômeno foi estudado por NISHIDA que fêz observações também em silicatos e carvões⁽⁴⁸⁾. Pudemos verificar, que os métodos por nós propostos podem ser aplicados sem separação ou eliminação prévia de sílica, em materiais que contenham até 50% de SiO_2 . Em amostras mais ricas em tal componente, o tratamento usual com ácido fluorídrico deve preceder a fusão do material.

O nosso objetivo ao estudar os casos acima, foi apenas o de mostrar a aplicabilidade dos métodos à determinação microanalítica do elemento em materiais complexos. Não cogitamos de estabelecer as melhores condições para análises de rotina de determinados materiais, deixando essa tarefa aos que estiverem diretamente interessados em tais problemas. Trabalho dêsse tipo foi executado no Instituto de Pesquisas e Desenvolvimento do Centro Técnico de Aeronautica, em que os métodos por nós elaborados têm sido empregados⁽⁴⁹⁾.

V - CONSIDERAÇÕES GERAIS

Um exame dos resultados obtidos mostra claramente que o problema inicial, da separação do germânio, foi satisfatòriamente resolvido pela extração com solvente adequado.

No caso estudado, assim como em outros em que se alcança e levado coeficiente de extração, o elemento a ser determinado é, em consequência, concentrado a partir de soluções aquosas em que pode encontrar-se até em grande diluição. A determinação pode, assim, ser feita dentro de larga faixa de concentração (considerada na solução original), sem ser praticamente afetada a exatidão analítica. Claro é que também tem importância a técnica empregada. Por isso não quizemos usar funís de separação e preferimos empregar tubos de pequeno diâmetro, com o que foi possível recolher sempre, aproximadamente, o mesmo volume final da fase orgânica, independentemente do da solução aquosa. Trabalhamos geralmente com um a cinco ml de amostra, mas também verificamos que podíamos empregar maiores volumes com igual resultado. A técnica usada permitiu utilizar eficientemente solventes de menor densidade do que a água quando, como é sabido, a maioria dos autores, acostumada a trabalhar com funís de separação, procura evitar tais solventes preferindo os mais densos.

Com relação à eficiência da técnica extrativa com solventes orgânicos em processos microanalíticos, cabe lembrar que também o problema da eliminação da maioria das interferências foi resolvido com o auxílio da extração. Dêsse fato ressalta a importância da escolha do solvente e o papel que o mesmo pode desempenhar na seletividade do processo, exercendo também a função de condicionador do meio de reação. É o que se nota na parte de nossos estudos que cuida da separação conjunta de grande número de ions com cupferron. Pois, se com metil-isobutil-cetona pudemos separar a maioria dos interferentes, deixando porênde remover tungstato, com ciclohexanona teria sido possível retirar do meio aquoso também este último, mas com arraste parcial do germânio e com álcool isoamílico, que teria extraído com facilidade ainda maior o tungstato, todo o germânio teria sido removido da fase aquosa.

Vê-se daí que, encontrado o solvente mais apropriado e estabelecidas as condições favoráveis, a extração pode processar-se de maneira a permitir a separação quantitativa de teores re-

lativamente grandes de vários ions em comparação com o do elemento a ser determinado. É de se notar também que, não obstante o número considerável de diferentes passagens que, às vezes, precedem a determinação, esta ainda se pode efetuar dentro de muito boa precisão.

Quanto à outra idéia básica que orientou os nossos trabalhos, ou seja, a de procurar fazer reagir o germânio no próprio solvente orgânico após a extração, sem fazê-lo voltar ao meio aquoso, os resultados mostram que o objetivo foi alcançado. A fase orgânica pode, pois, tornar-se meio de reação para substâncias inorgânicas, em escala microanalítica e de maneira quantitativa como ficou demonstrado, com nítidas vantagens, nos dois casos estudados. Em ambos os métodos foi conseguida maior sensibilidade, maior rapidez da reação e maior estabilidade dos produtos formados, do que nos processos executados em solução aquosa com os mesmos reagentes. A reação com molibdato, extremamente sensível às variações de diferentes fatores em meio aquoso, torna-se de fácil e segura execução em solução orgânica. A redução do ácido germanomolibdico que conduzia a soluções azuis de intensidade geralmente crescente com o tempo, em virtude da co-redução do molibdato presente em excesso e da contaminação por parte da sílica do vidro usado, proporciona no meio orgânico, nas condições estudadas, coloração de grande estabilidade, com valores de absorção perfeitamente reproduzíveis. A reação com fenilfluorona, embora conduza a um produto solúvel e não a uma precipitação, é mais sensível no meio orgânico e exequível livre de maiores cuidados experimentais.

Com relação a êsse segundo método, cabem algumas observações a propósito da publicação recente de HILLEBRANT e HOSTE⁽³⁹⁾. Os autores conseguiram, pela primeira vez, extrair o produto da reação entre germânio e fenilfluorona depois de precipitado no meio aquoso e o fizeram, não só por terem encontrado solvente apropriado, álcool benzílico, mas e principalmente as condições para tal fim, condições que consistem em reduzir a acidez da solução aquosa a um valor mínimo correspondente a cerca de 0,5 N em ácido clorídrico. Verificamos posteriormente à publicação desse trabalho e em consequência do mesmo, ser possível em tais condições de acidez, efetuar a extração também com metil-isobutilcetona.

O método em aprêço permite alcançar sensibilidade superior à do processo clássico em meio aquoso, mas ainda algo inferior

à por nós obtida. Não é todavia aplicável diretamente a não ser na ausência de interferências. Na presença das mesmas, como afirmam os autores, deverá recorrer-se à separação prévia do germânio por destilação ou por extração. Note-se ainda que, nas condições propostas, a precisão dos resultados dependerá do controle cuidadoso da extração de todo o reagente, tanto da solução como da prova em branco.

Finalmente, relativamente ao nosso trabalho, desejamos assinalar que a eficiência da extração e da técnica empregada bem como a sensibilidade das reações colorimétricas, são os principais fatores que permitem adaptar facilmente os métodos à determinação de baixos teores do elemento em materiais complexos, com o emprêgo de apenas pequenas quantidades de amostras, sensivelmente inferiores às usadas em outros processos.

PARTE EXPERIMENTAL

Aparelho

As medidas foram realizadas em um espectrofotômetro Beckman modelo DU, utilizando cubas de "corex" com rolha esmerilhada de 1 cm de espessura.

Solvente

A metil-isobutil-cetona empregada foi o produto comercial fornecido pela Shell Brazil Limited.

Na maioria das vezes, o solvente foi somente destilado e conservado em frasco escuro. Foi utilizada a fração de ponto de ebulição de 111-113°.

Nos casos em que a cetona destilada em contacto com soluções ácidas produzia uma coloração, foi submetida a tratamento para purificação.

O solvente destilado foi agitado em funil de separação, com metade de seu volume de ácido sulfúrico concentrado, formando, nessas condições, uma só fase de cor castanho avermelhada. Após cerca de 15 minutos, adicionou-se água, cuidadosamente, até a separação das duas fases. Separou-se a camada aquosa e lavou-se o solvente sucessivamente com água, solução diluída de hidróxido de sódio e água, secando-o posteriormente sobre sulfato de sódio anidro antes de destilar.

Para os processos que envolvem redução a cetona deve ser isentada de peróxidos. Em tais casos agitamos o solvente, em funil de separação, com solução saturada de sulfato ferroso, até não haver alteração na cor do meio aquoso. Separada a cetona, foi a mesma posta a secar sobre sulfato de sódio anidro e depois destilada. O solvente assim tratado mantém-se isento de peróxidos pelo menos durante 24 horas.

Notou-se que a luz tem influência sobre a formação de peróxidos, acelerando-a. Devido a isso todas as destilações foram feitas com proteção da aparelhagem contra a luz.

Solução padrão de germânio

0,14408 g de dióxido de germânio, dessecado a 105°, foram dissolvidos em 6 ml de solução 0,1 N de hidróxido de sódio. A solução foi neutralizada e ligeiramente acidulada com ácido sulfú

rico 0,1 N; sendo o volume levado a 100 ml.

A solução padrão foi sempre conservada em frascos de polietileno.

No andamento do trabalho, todas as soluções de germânio foram obtidas por diluição recente da solução padrão.

I TÉCNICA DE EXTRAÇÃO

Foram usados tubos de vidro com rolha esmerilhada, de comprimento variável, com diâmetro de 13 a 16 mm. Os mais empregados, para trabalhar com 1,0 e com 5,0 ml de amostra, tinham, respectivamente, 10 e 17 cm de comprimento e capacidade aproximada de 8 e 23 ml. A remoção da fase orgânica - camada mais leve - foi sempre feita com uma pipeta de extração do tipo descrito por CARLTON⁽⁵⁰⁾. Tal dispositivo foi introduzido pelo autor para fins qualitativos e provas de toque, ou seja, para permitir a agitação eficiente de pequenos volumes de líquidos não miscíveis e sua posterior separação. Resolvemos utilizá-lo para o fim mencionado porque, dadas as suas características, não só permite remover facilmente toda a camada superior de solvente,

como também a retém perfeitamente, possibilitando a sua transferência sem perigo de perdas de um tubo para outro. A pipeta em aprêço, como se vê no desenho da figura 12, consiste de um tubo capilar, alongado na ponta, soldado a uma câmara para reter o líquido removido, a qual se liga a um tubo em cuja extremidade é aplicado um bulbo de borracha. Para adaptá-las aos diferentes tamanhos dos tubos usados, as pipetas foram feitas com o tubo capilar ligeiramente mais longo do que o descrito pelo autor.

Fig. 12 - Pipeta de extração.

II - ESTUDO DO MÉTODO BASEADO NA REAÇÃO COM MOLIBDATO

A. Reação do extrato cetônico com molibdato de amônio sólido.

A solução cetônica, obtida pela extração de 100,0 μ g de germânio de soluções ácido-clorídricas foi tratada diretamente em um balão volumétrico de 10 ml, com cerca de 0,2 g de molibdato de amônio sólido pulverizado e o volume completado com o mesmo solvente. As medidas foram realizadas, 1 hora após o início da reação, contra um branco, executado nas mesmas condições, em 400 m μ .

1. Efeito da variação do teor de ácido clorídrico.

Foram feitas extrações, como já descrito, de soluções contendo teor variável de ácido clorídrico, tendo sido realizadas, em cada caso, duas determinações independentes.

HCl N	E
6	0,263 - 0,271
7	0,297 - 0,299
7,5	0,305 - 0,306
>7,5*	0,305 - 0,304

* Para obter normalidade superior a 7,5 N, adicionou-se ácido clorídrico após a primeira e a segunda extração.

2. Estudo dos fatores que influenciam a velocidade da reação.

As extrações foram feitas de soluções 7,5 N em ácido clorídrico.

a) Efeito da variação da temperatura.

As provas foram aquecidas em banho-maria, durante 20 minutos, deixadas esfriar e o volume completado. Foram realizadas, em cada caso, três provas independentes.

t	E
30°	0,310 - 0,302 - 0,308
50°	0,319 - 0,317 - 0,322
70°	0,317 - 0,322 - 0,316

b) Efeito da variação do tempo de aquecimento a 50°.

Foram realizadas, em cada caso, três provas independentes.

Tempo em minutos	E
5	0,299 - 0,306 - 0,301
10	0,322 - 0,326 - 0,332
15	0,326 - 0,330 - 0,324
20	0,324 - 0,326 - 0,332

c) Efeito da variação do tempo de agitação.

O extrato foi agitado com molibdato e depois completado o volume. Foram realizadas, em cada caso, três provas independentes.

Tempo em minutos	E
3	0,310 - 0,318 - 0,328
5	0,328 - 0,330 - 0,322
10	0,338 - 0,336 - 0,342
15	0,340 - 0,334 - 0,336
20	0,340 - 0,332 - 0,338

d) Efeito da variação do tempo de agitação com variação da temperatura.

Tempo de agitação em minutos	E		
	30°	50°	70°
5	0,334	0,356	0,368
10	0,348	0,377	0,373
15	0,340	0,373	0,374
20	0,348	0,367	0,373

As provas seguintes foram realizadas com 10 minutos de agitação e aquecimento durante 10 minutos a 50°.

e) Efeito da variação do tempo de contacto do extrato cetônico com molibdato.

Tempo de contacto com molibdato	E
30 min.	0,368
45 min.	0,377
1 hora	0,378
2 horas	0,384
12 horas	0,394
24 horas	0,432
48 horas	0,492

3. Estabilidade da cor.

Tempo de contacto com molibdato em minutos	Valores de extinção medidos com:						
	30min.	1 hr.	2 hr.	12 hr.	24 hr.	48hr.	96hr.
30	0,364	0,366	0,365	0,366	0,364	0,366	0,364
45	-	0,372	0,374	0,374	0,373	0,372	0,373
60	-	0,374	0,372	0,372	0,372	0,372	0,372
120	-	-	0,380	0,380	0,382	0,382	0,380

4. Reprodutibilidade dos valores de extinção.

Não foi possível alcançar reprodutibilidade satisfatória, conforme mostra o quadro abaixo, que reúne os resultados de vinte determinações executadas nas mesmas condições, ou seja 10 minutos de agitação, aquecimento a 50° durante 10 minutos e medidas após 1 hora da adição do molibdato ao extrato cetônico.

E			
0,273	0,339	0,364	0,375
0,286	0,348	0,368	0,375
0,309	0,352	0,370	0,375
0,322	0,354	0,370	0,377
0,328	0,361	0,370	0,377

B. Reação do extrato cetônico com solução de molibdato de amônio.

As provas foram feitas pela adição de solução de molibdato de amônio ao extrato cetônico contido em um tubo de extração. Como a acidez do extrato não foi suficiente para que a reação entre o germânio e molibdato se processasse quantitativamente, foi necessário adicionar ácido. A camada orgânica foi separada e a fase aquosa extraída duas vezes com 0,5 ml de metil-isobutil-cetona. Os extratos foram recolhidos em balão volumétrico de 10 ml e o volume completado com o mesmo solvente. As medidas foram realizadas em seguida, contra um branco, feito nas mesmas condições, em 400 mμ.

1. Estudo dos fatores que têm influência sobre a reação.

a) Natureza do ácido.

As provas foram feitas adicionando 1 ml de solução de molibdato de amônio a 5%, ao extrato cetônico obtido pela extração de 100,0 μg de germânio, juntando a seguir, às gotas, o ácido em estudo.

Ácido	Normalidade aproximada	Volume aproximado	E
HCl	6	0,5 ml	0,319
HCl	6	0,7 ml	0,320
HAc	6	0,5 ml	0,324
HAc	6	0,7 ml	0,326
H ₂ SO ₄	6	0,5 ml	0,354
H ₂ SO ₄	6	0,7 ml	0,358
H ₂ SO ₄	10	0,3 ml	0,357
H ₂ SO ₄	10	0,6 ml	0,346
HNO ₃	6	0,5 ml	0,350
HNO ₃	6	0,7 ml	0,360
HNO ₃	6	1,0 ml	0,362
HNO ₃	10	0,3 ml	0,358
HNO ₃	10	0,6 ml	0,337
HClO ₄	6	0,5 ml	0,352
HClO ₄	6	0,7 ml	0,360
HClO ₄	10	0,3 ml	0,372
HClO ₄	10	0,6 ml	0,370

HClO ₄ 60% adicion., ml	E
0,12	0,368
0,17	0,372
0,25	0,372
0,35	0,370
0,50	0,370
0,75	0,370

As provas seguintes foram feitas adicionando às gotas, 0,25 ml de ácido perclórico 60%.

- b) Efeito da variação do volume e da concentração da solução de molibdato de amônio.

Valores de extinção

Volume adicion., ml	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O g/100 ml de solução		
	1,25	2,50	5,0
0,5	0,342	0,368	0,368
0,8	-	0,375	-
1,0	0,367	0,377	0,370
1,5	0,367	0,377	0,370
2,0	0,360	0,372	0,364

As provas seguintes foram feitas adicionando 1,5 ml de solução de molibdato de amônio a 2,5% e 0,25 ml de ácido perclórico 60% (N = 9,6) às gotas, sob agitação e extraíndo imediatamente após a separação das camadas. O volume foi completado à temperatura ambiente.

2. Estabilidade da cor.

Medidas realizadas com a mesma prova durante 96 horas.

Tempo	E
5 min.	0,375
15 min.	0,374
30 min.	0,376
1 hora	0,374
2 horas	0,375
12 horas	0,372
24 horas	0,374
48 horas	0,375
96 horas	0,374

3. Proporcionalidade dos valores - Lei de Beer.

Ge $\mu\text{g/ml}$	(1-T)%	E
0,5	4,0	0,018
1,0	8,0	0,036
2,0	15,2	0,072
3,0	21,6	0,106
4,0	28,1	0,144
5,0	35,0	0,187
7,5	47,4	0,280
8,5	51,9	0,318
10,0	57,5	0,372
15,0	72,2	0,556
20,0	82,0	0,745

4. Reprodutibilidade dos valores de extinção.

Resultados de vinte determinações independentes.

E			
0,369	0,371	0,372	0,375
0,370	0,371	0,372	0,375
0,370	0,372	0,372	0,375
0,370	0,372	0,374	0,375
0,371	0,372	0,374	0,377

C. Redução do ácido germanomolibdico em solução cetônica.

As provas foram realizadas adicionando soluções dos redutores a 5 ml de uma solução cetônica do ácido germanomolibdico, contendo 25,0 µg de germânio e o volume completado a 10 ml, com metil-isobutil-cetona ou álcool etílico.

O quadro abaixo reúne os resultados de três provas executadas independentemente, com cada redutor e medidas no comprimento da onda de extinção máxima.

Redutor	E
Ácido ascórbico	0,460-0,466-0,468
Ácido ascórbico + tiocianato de amônio	0,360-0,382-0,400
Tiocianato de amônio	0,328-0,372-0,343
Formaldeído	0,368-0,330-0,348
Hidroquinona	0,200-0,210-0,204

Com difenilcarbazida o produto de redução apresentou cores diferentes, variando entre azul, violeta e púrpura, de acordo com a concentração de ácido presente, não tendo sido possível, portanto, fazer um estudo com o referido reagente.

Dos redutores ensaiados, somente o ácido ascórbico e a hidroquinona reagiram rapidamente. A redução com os outros foi bastante lenta, só se completando após algumas horas, razão por que escolhemos os dois redutores citados para prosseguir em nosso estudo.

As provas seguintes foram realizadas fazendo a extração de 10,0 µg de germânio com metil-isobutil-cetona nas condições normais e tratando o extrato com solução de molibdato de amônio na presença de ácido perclórico. O ácido germanomolibdico formado, foi extraído com o mesmo solvente e o extrato cetônico, de cerca de 3 ml, transferido para um balão volumétrico de 10 ml, onde se juntou a solução do redutor, sendo o volume completado com álcool etílico no caso do ácido ascórbico e com metil-isobutil-cetona no caso da hidroquinona. As medidas foram feitas meia hora após ter sido adicionado o redutor.

1. Redução com hidroquinona.

Foi utilizada solução alcoólica de hidroquinona.

a) Efeito da variação da concentração e do volume da solução de hidroquinona.

%	ml adicion.	E 700 mμ
5	1	0,078 - 0,080 - 0,074
	2	0,098 - 0,090 - 0,092
10	1	0,096 - 0,098 - 0,100
	2	0,108 - 0,105 - 0,108
15	1	0,106 - 0,105 - 0,102
	2	0,108 - 0,105 - 0,106

As provas seguintes foram executadas com 2 ml de solução de hidroquinona a 10%. As medidas espectrofotométricas foram realizadas em 700 mμ.

b) Efeito da variação da temperatura.

Quinze provas independentes .

Tempo em minutos	E				
	30°	40°	50°	60°	70°
5	0,108	0,110	0,104	0,110	0,108
10	0,110	0,106	0,108	0,108	0,106
15	0,105	0,108	0,106	0,108	0,105

A variação da temperatura não tem, pois, influência sobre a reação.

c) Estabilidade da côr.

Em ausência de luz, a côr é estável pelo menos durante cinco dias, mas diminui lentamente de intensidade pela exposição à luz. A mesma solução, porém, recupera a côr com a intensidade primitiva, se mantida novamente no escuro, durante cerca de 1 hora.

Medidas feitas com a mesma prova, mantida ao abrigo da luz.

Tempo	E
30 min.	0,110
1 hora	0,108
2 horas	0,110
3 horas	0,110
1 dia	0,112
2 dias	0,108
4 dias	0,110
5 dias	0,110

Medidas de duas soluções que apresentavam inicialmente a mesma extinção, $E = 0,110$: a) mantida no escuro; b) exposta à luz.

Tempo	E	
	a	b
30 min.	0,110	0,106
7 horas	0,110	0,100
24 horas	0,108	0,100

Após a última medida, a prova b) foi mantida no escuro durante 70 minutos. A nova medida espectrofotométrica acusou 0,108 de extinção.

d) Proporcionalidade dos valores - Lei de Beer.

Ge $\mu\text{g/ml}$	(1-T)%	E
0,4	9,2	0,042
0,5	12,0	0,056
1,0	22,6	0,112
1,5	32,0	0,168
2,0	40,5	0,225
2,5	49,0	0,292
5,0	72,8	0,566
7,5	86,0	0,854
10,0	92,6	1,131

2. Redução com ácido ascórbico.

Foi utilizada uma solução de ácido ascórbico em etilenoglicol.

a) Efeito da variação da concentração e do volume da solução de ácido ascórbico.

%	ml adicion.	E 785 mμ
5	1	0,220 - 0,226 - 0,230
	2	0,232 - 0,238 - 0,236
10	1	0,236 - 0,240 - 0,238
	2	0,242 - 0,238 - 0,240
15	1	0,240 - 0,242 - 0,240
	2	0,240 - 0,238 - 0,242

As provas seguintes foram reduzidas com 2 ml de solução de ácido ascórbico a 10% em etilenoglicol e o volume de 10 ml completado com álcool etílico. As medidas espectrofotométricas foram realizadas em 785 mμ.

b) Efeito da variação da temperatura.

As provas foram aquecidas em banho-maria, deixadas esfriar à temperatura ambiente e medidas em seguida.

Tempo em minutos	E				
	30°	40°	50°	60°	70°
5	0,240	0,240	0,246	0,252	0,252
10	0,238	0,244	0,246	0,250	0,250
15	0,240	0,244	0,250	0,250	0,246

Todas as provas seguintes foram realizadas com aquecimento a 60°, durante 5 minutos.

c) Estabilidade da côr.

Valores das medidas de duas provas: a) exposta à luz; b) mantida ao abrigo da luz, durante três semanas.

Tempo	E	
	a	b
20 min.	0,252	0,254
30 min.	0,254	0,252
1 hora	0,250	0,254
2 horas	0,250	0,254
7 horas	0,252	0,252
1 dia	0,254	0,252
2 dias	0,252	0,252
5 dias	0,252	0,254
1 semana	0,254	0,253
2 semanas	0,250	0,252
3 semanas	0,250	0,252

d) Proporcionalidade dos valores - Lei de Beer.

Ge μg/ml	(1-T)%	E
0,1	7,0	0,032
0,2	10,8	0,050
0,3	16,0	0,076
0,4	20,6	0,100
0,5	25,0	0,125
0,8	36,3	0,196
1,0	43,8	0,250
1,5	56,8	0,365
2,0	66,4	0,476
2,5	75,5	0,611
3,0	81,0	0,721
5,0	93,8	1,208

O coeficiente de extinção molar médio é 18 307.

e) Estudo da precisão do método.

Com duas concentrações de germânio foram feitas vinte determinações independentes, cujos valores de extinção foram vistos na tabela V, (pág. 19).

Abaixo são dados os valores de extinção correspondentes aos gráficos da figura 3, (pág. 17).

λ , m μ	E		λ , m μ	E	
	Hidroquinona	Ácido ascorbico		Hidroquinona	Ácido ascorbico
420	0,020	0,029	705	0,113	0,201
440	0,015	0,033	710	0,113	0,204
460	0,017	0,038	720	0,111	0,211
480	0,023	0,046	740	0,099	0,227
500	0,030	0,055	760	0,089	0,240
520	0,038	0,066	770	0,087	0,247
540	0,046	0,078	775	0,086	0,249
560	0,050	0,089	780	0,086	0,250
580	0,055	0,101	785	0,085	0,252
600	0,063	0,113	790	0,085	0,251
620	0,071	0,129	795	0,084	0,250
640	0,083	0,147	800	0,085	0,248
660	0,097	0,168	820	0,088	0,232
680	0,111	0,184	840	0,092	0,206
690	0,113	0,191	860	0,096	0,177
695	0,113	0,194	880	0,100	0,147
700	0,114	0,198	900	0,105	0,121

D. Estudo das Interferências.

Foram preparadas soluções contendo 5,0 μ g de germânio e 1000 μ g do ion em estudo e comparadas com uma contendo exclusivamente 5,0 μ g de germânio. Em cada caso, foram executadas duas provas independentes, tomando alíquotas de 1,0 ml.

Os valores apresentados são os da extinção das solução finais, 10,0 ml, medidos em 785 m μ .

1. Extração direta de soluções 7,5 N em ácido clorídrico.

Após a extração procedeu-se da maneira usual.

Não interferiram os seguintes ions:

Interferente	E
- - -	0,125 - 0,125
Cobre	0,124 - 0,125
Alumínio	0,125 - 0,126
Gálio	0,125 - 0,125
Índio	0,124 - 0,125
Tálio	0,125 - 0,124
Silicato	0,125 - 0,126
Estanho IV	0,124 - 0,124
Titânio IV	0,124 - 0,125
Tório	0,124 - 0,125
Arsênico III	0,124 - 0,124
Antimônio V	0,126 - 0,124
Tungstênio VI	0,125 - 0,126
Cobalto	0,125 - 0,125
Níquel	0,125 - 0,125
Borato	0,124 - 0,125
Brometo	0,125 - 0,125
Oxalato	0,124 - 0,124

Dos ions que interferiram, uns produziram diminuição e outros aumento da extinção, como se vê abaixo:

Interferente	E
- - -	0,125 - 0,125
Estanho II	0,113 - 0,118
Zircônio	0,117 - 0,114
Antimônio III	0,084 - 0,090
Ferro III	0,083 - 0,083
Fosfato	>1
Arsênico V	0,635 - 0,640
Vanádio V	0,139 - 0,134
Fluoreto	0,730 - 0,675

2. Extração dos ions interferentes, após tratamento com cupferron.

Preliminarmente verificou-se não ser possível usar ácido nítrico ou ácido perclórico no tratamento com cupferron, por

ser esta substância atacada pelos referidos ácidos. Foi, por isso, escolhido o ácido sulfúrico para a execução das experiências descritas abaixo.

A 1,0 ml das solução foram adicionados aproximadamente 0,1 ml de ácido sulfúrico e 0,1 ml de solução saturada de cupferron. Agitou-se e extraiu-se quatro vezes com porções de 0,5 ml de metil-isobutil-cetona.

Esse tratamento foi feito antes da extração do germânio com ácido clorídrico e metil-isobutil-cetona.

Interferente	E
- - -	0,124 - 0,124
Estanho II	0,126 - 0,125
Zircônio	0,125 - 0,124
Antimônio III	0,125 - 0,126
Ferro III	0,126 - 0,124
Vanádio V	0,124 - 0,125
Fosfato	> 1
Arsênico V	0,580 - 0,610
Fluoreto	0,680 - 0,640
Cloreto *	0,125 - 0,125

*) Nas mesmas condições foram feitas provas contendo 5,0 µg de germânio e 500 µg de cloreto por mililitro.

3. Eliminação da interferência devida a fosfato.

Contrôle da interferência pela extração executada com eml.

Ge µg	PO ₄ ³⁻ µg	E
10	-	0,248
10	100	0,278
10	200	0,585
-	100	0,013
-	200	0,107

a) Substituição do ácido clorídrico por cloretos e ácido sulfúrico.

Soluções contendo: a) 10,0 µg de germânio; b) 10,0 µg de germânio e 100 µg de fosfato; c) 100 µg de fosfato.

Cloreto de	E		
	a	b	c
Lítio	0,249	0,273	0,010
Sódio	0,250	0,270	0,008
Bário	0,247	0,280	0,011
Alumínio	0,250	0,276	0,012

b) Precipitação com zirconila, antes da extração do germânio.

A 1,0 ml de soluções contendo 10,0 µg de germânio, foram adicionados volumes diferentes da solução de cloreto de zirconila a 10%; as provas foram aquecidas durante 5 minutos, entre 60 e 70°.

Solução de cloreto de zirconila ml	E
0,05	0,393 - 0,399
0,10	0,277 - 0,269
0,15	0,209 - 0,218
0,20	0,183 - 0,185

Provas iguais às anteriores, com adição de 0,1 ml de solução de cloreto de zirconila adicionando, porém, gelatina.

E
0,270 - 0,265
0,262 - 0,268

Com a solução a 12,5% de cloreto de zirconila.

$$E = 0,209 - 0,224$$

Tratamento com complexantes para inibir a ação do excesso de zirconila na reação com molibdato.

Provas com concentrações iguais às anteriores, adicionando 0,2 ml de solução a 10% de cloreto de zirconila. O extrato cetônico foi tratado com quantidades variáveis de complexantes, antes de adicionar a solução de molibdato.

Os melhores resultados obtidos são os indicados abaixo:

Complexante	E
1 - Ácido oxálico	0,201
2 - Ácido tartárico	0,190
3 - E D T A	0,235
4 - Sulfato de amônio	0,246
1 + 4	0,212
3 + 4	0,241

Provas exatamente iguais às anteriores, com sulfato de amônio, apresentaram os seguintes valores:

E
0,236 - 0,230
0,228 - 0,242
0,246 - 0,235

c) Precipitação com zirconila, antes do tratamento com cupferron.

Solução de nitrato de zirconila a 10% em ácido sulfúrico 1 : 15.

A precipitação foi feita em balões volumétricos de 10 ml. Adicionou-se 1 ml de ácido sulfúrico 10% em volume e água até cerca de 8 ml. A solução de nitrato de zirconila foi adicionada, às gotas, com agitação e o

volume completado com água. A concentração de ácido sulfúrico nessas soluções correspondia a 0,36 N. As soluções foram aquecidas durante 5 minutos entre 60 e 70° e deixadas esfriar para decantar, durante cerca de 30 minutos.

Após pipetar alíquotas de 1,0 ml contendo: a) 10,0 µg de germânio; b) 10,0 µg de germânio e 1000 µg de fosfato, prosseguiu-se com o tratamento com cupferron.

i) Efeito da variação do volume da solução de nitrato de zirconila.

Volume em gotas	E	
	a	b
8	0,241	0,249
	0,240	0,256
10	0,246	0,245
	0,244	0,247
12	0,215	0,240
	0,212	0,231

1 gota: cerca de 0,05 ml

ii) Influência da concentração de ácido sulfúrico.

Provas iguais às anteriores, com 10 gotas da solução de nitrato de zirconila, e concentrações diferentes de ácido sulfúrico.

Ácido sulfúrico N	E	
	a	b
0,2	0,252	0,249
0,3	0,249	0,251
0,4	0,251	0,248
0,5	0,247	0,263

Em todas as provas seguintes adicionou-se ácido sulfúrico para se obter uma normalidade entre 0,2 e 0,4 N, além de 0,5 ml

da solução de nitrato de zirconila a 10%. Aqueceu-se durante 5 minutos a cerca de 70°, deixando esfriar durante 30 minutos. Nos casos em que não houve boa decantação, centrifugou-se antes de pipetar.

Para extrair o cupferronato foram feitas cinco extrações com 0,5 ml de metil-isobutil-cetona.

Foram realizadas duas séries de determinações:

a) com 5,0 e b) com 10,0 µg de germânio, na presença de fosfato.

Fosfato µg	E	
	a	b
1000	0,126	0,253
500	0,123	0,247
200	0,120	0,243
100	0,112	0,240

Repetiram-se as provas com 100 e 200 µg de fosfato adicionando, porém, somente 0,2 ml da solução de nitrato de zirconila.

Fosfato µg	E	
	a	b
200	0,125	0,252
100	0,124	0,247
- - -	0,125	0,251

Foram feitas também determinações de 5,0 µg de germânio, partindo de volumes diferentes de solução contendo 1000 µg de fosfato por mililitro.

Volume extraído ml	E
1,0	0,126
2,0	0,124
3,0	0,123
5,0	0,126

Empregando solução a 2,5% de nitrato de zirconila com adição de cêrca de 0,2 ml para cada miligrama de fosfato presente, os resultados foram os mesmos.

4. Eliminação da interferência devida a arsenato.

Soluções contendo 5,0 µg de germânio e 100 µg de arsenato por mililitro.

a) Precipitação com zirconila.

Foi feito o mesmo tratamento com nitrato de zirconila, descrito em 3. c) para a precipitação de fosfato.

Três determinações em duplicata:

E
0,165 - 0,170
0,162 - 0,168
0,168 - 0,160

b) Redução do As(V) a As(III).

Em todas as provas em que foi feita redução, a metil-isobutil-cetona, empregada para extrair o germânio e o ácido germanomolibdico, foi previamente tratada com sulfato ferroso para reduzir os peróxidos.

Redutor	E
Hidrogenossulfito	0,425 - 0,414
Hidrazina	0,532 - 0,620
Hidrogenossulfito + iôdo	0,155 - 0,161
Ácido ascórbico	0,628 - 0,608

c) Estudo da redução com hidrogenossulfito em presença de iôdo.

Solução saturada de hidrogenossulfito de sódio.

Solução de iôdo em iodeto, aproximadamente 0,001 N, preparada na hora por diluição de solução 0,1 N.

i) Efeito da variação do volume da solução de hidrogenossulfito de sódio.

Todas as provas foram executadas com uma gota da solução de iôdo, e aquecidas durante 15 minutos a 85° .

Volume ml	E
0,05	0,189
0,10	0,124
0,15	0,126
0,20	0,125
0,25	0,126

ii) Efeito da variação da temperatura e do tempo de aquecimento.

Determinações feitas pela adição de 0,1 ml da solução de hidrogenossulfito.

Tempo em min.	E			
	70°	75°	80°	85°
3	0,201	0,149	0,141	0,132
5	0,150	0,130	0,125	0,126
10	0,145	0,128	0,124	0,125
15	0,144	0,126	0,125	0,124
20	0,148	0,126	0,128	0,127

As provas seguintes foram feitas com aquecimento de 5 a 10 minutos em banho a cerca de 80° .

Provas com 5,0 μ g de germânio em 1,0, 2,0 e 5,0 ml em que foram adicionados 0,15, 0,30 e 0,75 ml, respectivamente, da solução de hidrogenossulfito e uma gota da solução de iôdo.

Volume ml	Arsenato μg	E
1	- - -	0,124
1	1000	0,125
1	500	0,124
1	200	0,126
1	100	0,124
1	50	0,125
2	- - -	0,126
2	1000	0,126
2	200	0,123
5	- - -	0,125
5	1000	0,126
5	500	0,124
5	100	0,125

5. Eliminação da interferência devida a fluoreto.

Antes da extração do germânio, a 1,0 ml de solução foram adicionadas duas gotas da solução saturada de cloreto de alumínio, contendo as provas: a) 5,0 μg de germânio; b) 5,0 μg de germânio e 100 μg de fluoreto.

E	
a	b
0,125	0,136 - 0,130
0,125	0,143 - 0,145
0,124	0,139 - 0,132

Provas, com a mesma concentração das b) anteriores, porém, adicionando volumes diferentes da solução de cloreto de alumínio.

Volume ml	E
0,05	0,174 - 0,170
0,10	0,124 - 0,123
0,15	0,124 - 0,125
0,20	0,124 - 0,124

Determinações iguais às anteriores com concentrações diferentes de fluoreto.

Solução saturada de cloreto de alumínio ml	E			
	F l u o r e t o e m μ g			
	100	200	500	1000
0,1	0,126-0,125	0,206-0,211	0,328-0,342	- - -
0,2	0,122-0,124	0,126-0,124	0,219-0,208	- - -
0,3	- - -	0,124-0,125	0,201-0,197	- - -
0,4	- - -	- - -	0,127-0,126	- - -
0,5	- - -	- - -	0,120-0,122	0,350-0,296
Sal sólido	- - -	- - -	0,124-0,123	0,125-0,124

III - ESTUDO DO MÉTODO BASEADO NA REAÇÃO COM FENILFLUORONA

Preparação do reagente.

Devido à impossibilidade de obter o reagente, o mesmo foi por nós preparado, várias vezes.

Partindo da hidroquinona preparou-se a quinona⁽⁵¹⁾, em seguida o triacetato de hidroxihidroquinona⁽⁵²⁾ e, partindo desse composto, de acordo com as indicações de GILLIS, HOSTE e CLAEYS⁽¹²⁾, foi preparada a 9-fenil-2,3,7-trihidroxil-6-fluorona, comumente chamada fenilfluorona.

Posteriormente obtivemos o produto procedente da E. Merck AG Darmstad que, em solução, apresentou as mesmas características espectrais do que o por nós preparado.

A solução do reagente foi preparada segundo CLULEY⁽¹¹⁾ e controlada fazendo determinações em meio aquoso de acordo com o método por ele proposto.

A. Reação do extrato cetônico com fenilfluorona.

O extrato cetônico contendo germânio foi transferido para um balão volumétrico de 10 ml, onde foram adicionados 3,0 ml da solução do reagente e álcool etílico para completar o volume.

As medidas espectrofotométricas apresentaram máximo de absorção em 504 mμ.

Inicialmente empregou-se uma solução do reagente preparada de acordo com as indicações de CLULEY⁽¹¹⁾, ou seja, dissolvendo sob aquecimento, 0,030 g de fenilfluorona em 90 ml de álcool etílico contendo 5 ml de ácido sulfúrico 1 + 6. Depois de frio completou-se o volume de 100 ml com álcool etílico.

Outras provas foram executadas empregando uma solução do reagente contendo apenas 0,020 g de fenilfluorona em 100 ml de solução.

Tendo sido obtidos, em ambos os casos, resultados idênticos nas medidas espectrofotométricas, preferiu-se trabalhar com a solução do reagente de concentração menor, para evitar o uso de um branco de absorção demasiado intensa.

1. Efeito da natureza do solvente empregado na preparação da solução do reagente.

Foram sempre dissolvidos 0,020 g de fenilfluorona em 100ml do solvente acidulado*.

Foram assim preparadas sete soluções que foram experimentadas da seguinte forma.

Aos extratos cetônicos obtidos pela extração de 2,00 µg de germânio, foram adicionados 3,0 ml da solução reagente em estudo e o volume de 10 ml completado: a) com o próprio solvente e b) com álcool etílico.

Solvente	E		mµ
	a	b	
Álcool metílico	0,482 - 0,480	0,498 - 0,498	502
Álcool etílico	0,498 - 0,498		504
Dioxano	0,060 - 0,050	0,486 - 0,487	504
Etilenoglicol		0,482 - 0,480	502
Acetona	0,440 - 0,442	0,493 - 0,495	504
Metil-isobutil-cetona	0,480 - 0,484	0,492 - 0,490	504
Acetato de etila	0,128 - 0,119	0,285 - 0,280	506

Diante dos resultados, para as provas seguintes, a solução do reagente foi feita em balão volumétrico de 250 ml, pela dissolução, a 70°, de 0,050 g de fenilfluorona em 200 ml de álcool etílico contendo 12,5 ml de ácido sulfúrico 1 + 6 e o volume completado com álcool etílico, após resfriamento à temperatura ambiente.

2. Influência da natureza e concentração do ácido empregado na preparação da solução do reagente.

Foram preparadas soluções do reagente com a mesma concentração das soluções preparadas em 1. e aciduladas com os ácidos: clorídrico, perclórico e sulfúrico, de normalidades diferentes como foi visto, juntamente aos resultados obtidos, na tabela VII (pág. 27).

- - - - -

(*) - Os solventes miscíveis com água foram acidulados com 5 ml de ácido sulfúrico 1 + 6, os não miscíveis foram tratados com ácido clorídrico; o acetato de etila saturado e a metil-isobutil-cetona previamente agitada com ácido clorídrico 7,5 N.

3. Efeito da variação do volume do extrato cetônico contendo germânio.

Provas feitas pela extração de 1,0 ml de uma solução contendo 2,00 μg de germânio, com volumes diferentes de solvente.

Volume do solvente ml		E 504 m μ
Adicionado	Extraído (aprox.)	
1,5	1,0	0,497
1,7	1,2	0,496
2,0	1,5	0,499
2,2	1,7	0,499
2,4	1,9	0,498
2,7	2,2	0,496
3,0	2,5	0,497
3,5	3,0	0,498
4,5	4,0	0,497

4. Efeito da variação do solvente adicionado ao extrato cetônico, após a reação do germânio com a solução do reagente.

Foram feitas duas séries de extrações, de soluções contendo 0,80 μg e 2,00 μg de germânio. Ao extrato cetônico, no balão volumétrico, foram adicionados 3,0 ml da solução do reagente, sendo o volume completado a 10 ml com solventes diversos.

Os valores apresentados a seguir, foram medidos no comprimento de onda correspondente ao máximo de extinção.

μg de Ge em 10,0 ml: 1) 0,80; 2) 2,00

Solvente	E		λ , m μ
	1	2	
Álcool etílico	0,205	0,497	504
Álcool metílico	0,205	0,496	502
Álcool isobutílico	0,204	0,496	506
Metil-isobutil-carbinol	0,200	0,491	508
Etilenoglicol	0,202	0,472	504
Acetona	0,192	0,483	504
Metil-etil-cetona	0,204	0,492	506
Metil-isopropil-cetona	0,205	0,496	504
Metil-isobutil-cetona	0,205	0,496	504
Éter isopropílico	0,204	0,495	508
Dioxano	0,197	0,472	504
Acetato de etila	0,199	0,486	506
Benzeno	0,187	0,459	508
Tetracloroeto de carbono	0,194	0,479	510

Para as provas seguintes, usou-se sempre álcool etílico ab soluto, para completar o volume de 10 ml e as medidas espectrofotométricas foram realizadas na região de extinção máxima, em 504 m μ .

5. Efeito da variação do volume da solução do reagente.

Provas feitas pela adição de diferentes volumes da solução do reagente.

μg de Ge em 10,0 ml: 1) 0,80; 2) 2,00

Solução do reagente ml	E	
	1	2
1,0	0,195 - 0,197	0,458 - 0,456
2,0	0,202 - 0,201	0,498 - 0,497
3,0	0,204 - 0,204	0,497 - 0,497

6. Estudo comparativo da reação em meio orgânico e em meio aquoso.

Foram determinados os espectros de duas provas, uma segundo CLULEY⁽¹¹⁾ realizada em meio aquoso e outra em meio orgânico, contendo ambas 0,20 μ g de germânio por mililitro na solução medida.

λ , m μ	E		λ , m μ	E	
	Meio orgânico	Meio aquoso		Meio orgânico	Meio aquoso
428	-	0,005	502	0,495	0,237
434	-	0,036	504	0,498	0,240
440	0,012	0,056	506	0,493	0,240
444	0,037	0,066	508	0,464	0,237
450	0,046	0,071	510	0,424	0,233
460	0,056	0,077	512	0,382	0,223
470	0,059	0,085	516	0,280	0,200
474	0,061	0,096	520	0,184	0,173
480	0,077	0,120	524	0,116	0,141
484	0,117	0,135	530	0,054	0,095
490	0,227	0,165	534	0,031	0,068
494	0,316	0,192	540	0,013	0,041
498	0,417	0,218	544	0,007	0,027
500	0,462	0,227	550	0,003	0,012

Com os valores acima foram traçados os gráficos da figura 5 (pág. 29).

7. Estabilidade da cor.

Foram realizadas duas séries de provas com concentrações diferentes de germânio, uma mantida ao abrigo da luz e, medida durante 40 dias.

Tempo	E		
	μg de Ge em 10,0 ml		
	0,80	1,50	2,00
15 min.	0,203	0,375	0,495
24 horas	0,204	0,372	0,494
48 horas	0,202	0,374	0,496
7 dias	0,204	0,375	0,494
14 dias	0,202	0,373	0,496
21 dias	0,203	0,374	0,496
28 dias	0,202	0,374	0,495
40 dias	0,155	0,343	0,469

e outra sob ação da luz comum

Tempo	E		
	μg de Ge em 10,0 ml		
	0,80	1,50	2,00
15 min.	0,204	0,374	0,496
6 horas	0,204	0,375	0,495
12 horas	0,203	0,374	0,496
24 horas	0,204	0,375	0,496
48 horas	0,199	0,370	0,492

Essas provas foram feitas com a metil-isobutil-cetona sem ter sido tratada com sulfato ferroso.

Como as provas de menor concentração sofreram uma queda maior, fizemos duas provas com 0,30 μg de germânio, uma com cetona comum e outra com a cetona tratada, ou seja, lavada sucessivamente com solução saturada de sulfato ferroso e com água e, depois de sêca, destilada ao abrigo da luz.

As provas ficaram expostas à luz durante o período em que se realizaram as medidas.

Foram feitas provas de peróxidos, nas duas cetonas, com io deto em meio ácido. A cetona comum continha pequena quantidade de oxidante e a cetona tratada deu prova negativa. Juntamente com as provas, também em frascos claros, foram expostas

à luz amostras das duas cetona . Após 24 horas, ambas apresentaram prova de peróxido mais evidente do que a cetona não tratada, mantida em frasco escuro.

Tempo de exposição à luz	E	
	Cetona comum	Cetona tratada
15 min.	0,079	0,080
24 horas	0,075	0,074
48 horas	0,069	0,070
4 dias	0,064	0,059
5 dias	0,054	0,052
6 dias	0,049	0,046
7 dias	0,047	0,045

8. Proporcionalidade dos valores - Lei de Beer.

Ge μg/ml	(1-T)%	E
0,02	11,6	0,054
0,03	16,8	0,080
0,05	25,8	0,130
0,08	37,4	0,204
0,10	44,5	0,256
0,15	58,0	0,377
0,20	68,0	0,496
0,25	75,5	0,611
0,30	81,5	0,733
0,40	89,8	0,967
0,50	94,4	1,252

No intervalo de concentração mais favorável de 0,08 a 0,30 μg Ge/ml (v. fig. 6, pág. 31), o coeficiente de extinção molar varia de 185 856 a 177 386, correspondendo a um valor médio de 183 980.

9. Estudo da precisão do método.

Com duas concentrações de germânio foram feitas vinte determinações independentes, cujos valores de extinção podem ser vistos na tabela X (pág. 32).

B. Estudo das interferências

Foram preparadas soluções contendo 0,80 µg de germânio e 200 µg do ion em estudo, que foram comparadas com uma solução contendo exclusivamente 0,80 µg de germânio. Em cada caso, foram executadas duas provas independentes, tomando alíquotas de 1,0 ml.

Os valores apresentados são os da extinção das soluções finais, 10,0 ml, medidos em 504 mµ.

1. Extração direta de soluções 7,5 N em ácido clorídrico.

Não interferiram os seguintes ions:

Interferente	E
- - -	0,204 - 0,204
Gálio	0,204 - 0,203
Estanho IV	0,204 - 0,205
Arsênico III	0,204 - 0,203
Arsênico V	0,205 - 0,205
Bismuto	0,203 - 0,204
Tântalo	0,203 - 0,203
Titânio IV	0,205 - 0,203

Os ions interferentes causaram, todos, aumento da extinção, como se vê a seguir:

Interferente	E
- - -	0,203 - 0,206
Estanho II	0,241 - 0,236
Zircônio	0,220 - 0,215
Antimônio III	0,620 - 0,612
Antimônio V	>1
Vanádio V	0,360 - 0,330
Nióbio	>1
Molibdênio VI	>1
Tungstênio VI	>1
Ferro III	0,214 - 0,212

2. Extração dos ions interferentes, após tratamento com cupferron.

A 1,0 ml de solução foram adicionadas duas gotas de ácido sulfúrico concentrado - o que dá uma normalidade aproximada de 2,5 N - e 0,1 ml de solução saturada de cupferron. Agitou-se e extraiu-se quatro vês com porções de 0,5 ml de metil-isobutil-cetona.

Interferente	E
- - -	0,193 - 0,194
Estanho II	0,191 - 0,193
Zircônio	0,193 - 0,193
Antimônio III	0,193 - 0,194
Antimônio V	0,193 - 0,193
Nióbio	>1
Molibdênio VI	0,205 - 0,208
Tungstênio VI	0,690 - 0,675
Ferro III	0,190 - 0,193
Vanádio V	0,192 - 0,194

Influência da variação da concentração de ácido sulfúrico na eliminação da interferência devida a molibdato.

H ₂ SO ₄ norm. aprox.	E'
2,0	0,208 - 0,207
3,0	0,200 - 0,198
3,5	0,193 - 0,194
4,0	0,194 - 0,195
4,5	0,195 - 0,193
5,0	0,193 - 0,196

Provas executadas com soluções 3,6 N em ácido sulfúrico.

As soluções foram preparadas adicionando, diretamente no balão volumétrico, 10% em volume de ácido sulfúrico concentrado.

Foram realizadas duas séries de determinações com 200 µg do ion interferente: a) contendo 0,80 e b) 2,00 µg de germânio.

Interferente	E	
	a	b
- - -	0,193 - 0,192	0,472 - 0,473
Estanho II	0,194 - 0,193	0,471 - 0,472
Zircônio	0,192 - 0,191	0,473 - 0,471
Antimônio III	0,193 - 0,193	0,474 - 0,472
Antimônio V	0,192 - 0,193	0,474 - 0,473
Vanádio V	0,191 - 0,192	0,476 - 0,470
Molibdênio VI	0,194 - 0,192	0,470 - 0,472
Ferro III	0,192 - 0,193	0,472 - 0,469

3. Eliminação da interferência devida a tungstato.

- a) Extração de tungstato com vários solventes, após pre cipitação com cupferron, sempre na presença de 0,80 µg de germânio e a partir de soluções 3,6 N em ácido sulfúrico.

Solvente	E
1 Metil-isobutil-cetona	0,670
2 Metil-isopropil-cetona	0,663
3 Ciclohexanona	0,284
4 Álcool isoamílico	0,275
5 Ciclohexanol	0,608
6 Metil-isobutil-carbinol	0,596
7 Acetato de etila	0,650
Mistura de 1 + 2	0,691
1 + 6	0,656
1 + 7	0,673

Além de provas executadas como descrito acima, foram realizadas outras, com soluções contendo somente germânio ou somente tungstênio.

Solvente	E		
	200 µg W	0,80 µg Ge + 200 µg W	0,80 µg Ge
Ciclohexanona	0,098-0,107	0,280-0,261	0,171-0,176
Álcool isoamílico	0,160-0,164	0,270-0,264	0,108-0,102
Álcool isoamílico (sol. 6 N em H ₂ SO ₄) ⁽⁴⁵⁾	0,006-0,005	0,026-0,032	0,017-0,016

b) Tratamento com outros complexantes e extração com metil-isobutil-cetona.

Acetilacetona

Duas provas, adicionando 0,5 e 1,0 ml de acetilacetona, deram valores de extinção muito elevados (>1).

α-Benzoinoxima

Acidionando 0,5 ml de solução alcoólica saturada.

$$E = 0,575 - 0,602$$

Ditiol - Após o tratamento com cupferron.

A solução de ditiol foi preparada em hidróxido de sódio a 1% contendo ácido tioglicólico⁽⁴⁵⁾.

Pela variação do volume da solução de ditiol, de 0,2 - 1,0 ml e adição de hidróxido de amônio, variamos o pH das soluções a serem extraídas.

Fizemos provas adicionando a solução de ditiol, de uma só vez, adicionando em duas vês, aquecendo e extraindo duas vês, na presença ou não de ácido fosfórico. Os resultados foram praticamente os mesmos.

pH	E
<0,5	0,650
0,5	0,453
1,0	0,445
1,5	0,430
2,0	0,456

Tiocianato - Após o tratamento com cupferron.

Provas realizadas adicionando 5 gotas da solução de tiocianato de amônio a 50% e o redutor em estudo, com aquecimento de 5 minutos a cerca de 80°. Deixou-se esfriar e extraiu-se quatro vês com 0,5 ml de metil-isobutil-cetona, isenta de peróxidos.

Redutor	E
Ácido ascórbico	0,213
Ácido tioglicólico	0,236
Hidrogenossulfito	0,692
Hidroquinona	0,229
Hipofosfito	0,409
Zinco em pó	0,583

- c) Estudo da eliminação de tungstato por extração, com metil-isobutil-cetona, após o tratamento com tiocianato e ácido ascórbico.

Solução saturada de ácido ascórbico.

- i) Efeito da variação do volume e da concentração da solução de tiocianato de amônio.

As provas foram feitas, adicionando a solução de tiocianato e em seguida 2 gotas de solução de ácido ascórbico, aquecidas durante 5 minutos a cerca de 80° , resfriadas e extraídas, como as provas anteriores.

% Solução de tiocianato	Volume adicionado ml	E
40	0,1	0,351
	0,2	0,283
	0,3	0,220
50	0,1	0,332
	0,2	0,245
	0,3	0,219
60	0,1	0,228
	0,2	0,218
	0,3	0,231
70	0,1	0,313
	0,2	0,220
	0,3	0,242

Todas as provas seguintes foram feitas com solução de tiocianato a 60%.

ii) Efeito da variação do volume da solução de ácido ascórbico.

Provas: a) com 0,1 ml; b) com 0,2 ml de solução de tiocianato

Volume adicionado ml	E	
	a	b
0,05	0,241	0,235
0,10	0,232	0,213
0,15	0,234	0,220
0,20	0,240	0,218

iii) Efeito da variação da temperatura.

Provas executadas como as anteriores, todas com 0,1 ml de solução de ácido ascórbico, aquecidas durante 5 minutos.

t°	E	
	a	b
60	0,268	0,249
65	0,241	0,228
70	0,226	0,212
75	0,227	0,210
80	0,230	0,214
85	0,234	0,229

iv) Efeito da variação do tempo de aquecimento. a 75°.

Provas executadas nas mesmas condições que as anteriores, com 0,2 ml de solução de tiocianato.

Tempo em minutos	E
2	0,231
5	0,212
10	0,202
15	0,205

Todas as provas seguintes foram executadas adicionando 0,2 ml de solução de tiocianato, 0,1 ml de solução de ácido ascórbico e aquecidas durante 10 minutos entre 70-75°.

v) Efeito da variação do volume do solvente e do número de extrações.

Provas, extraíndo quatro vezes com 1 ml de cetona.

E
0,198 - 0,199 - 0,200
0,203 - 0,203 - 0,199

Fizemos duas séries de provas: a) com a solução das provas anteriores; b) somente com germânio, extraíndo com porções de 0,5 ml de cetona.

Número de extrações	E	
	a	b
4	0,200	0,192
5	0,197	0,193
6	0,194	0,193
7	0,194	0,194
8	0,194	0,192

Duas séries de provas, extraíndo volumes diferentes de solução: às provas de 2,0 ml foram adicionados 0,2 ml de solução de tiocianato e 0,2 ml de solução de ácido ascórbico; às de 5,0 ml, adicionou-se 0,5 ml de cada solução.

A série a) contém 0,80 μg de germânio, a série b) contém 2,00 μg de germânio.

W μg	Volume extraído ml	E	
		a	b
---	1	0,194	0,473
100	1	0,192	0,474
200	1	0,191	0,476
---	2	0,193	0,472
100	2	0,193	0,473
200	2	0,195	0,470
400	2	0,194	0,474
---	5	0,193	0,473
100	5	0,192	0,471
500	5	0,191	0,475
1000	5	0,193	0,474

4. Eliminação da interferência devida a nióbio.

Tratamento com tiocianato e ácido ascórbico, após a extração preliminar com cupferron.

As provas foram executadas como as últimas descritas para o caso do tungstato.

As soluções continham 200 μ g de nióbio e 2,00 μ g de germânio.

E
0,654 - 0,638
0,633 - 0,627
0,640 - 0,632

Provas empregando 0,3 e 0,4 ml de solução de tiocianato e extraíndo oito vezes com 0,5 ml de solvente.

ml	E
0,3	0,507 - 0,502
0,4	0,500 - 0,506

Provas como as acima, porém, adicionando a solução de tiocianato em duas etapas. Isto é, após juntar 0,2 ml da solução de tiocianato e 0,1 ml da solução de ácido ascórbico, aquecer durante 10 minutos entre 70 e 75°, extrair uma vez com 0,5 ml de cetona, adicionando-se então, mais 0,1 ou 0,2 ml da solução de tiocianato, para, depois de novo aquecimento, extrair sete vezes com 0,5 ml de metil-isobutil-cetona, a fim de retirar o excesso de tiocianato.

ml	E
0,3	0,498 - 0,492
0,4	0,482 - 0,488

Provas iguais às anteriores extraíndo, porém, dez vezes para melhor eliminação do excesso de tiocianato.

ml	E
0,3	0,480 - 0,477
0,4	0,474 - 0,473

Exatamente nas mesmas condições, foram executadas três de terminações em duplicata, com concentrações diferentes de germânio. As provas: a) contendo somente germânio; b) na presença de 200 µg de níobio.

Ge µg	E	
	a	b
0,80	0,193	0,194 - 0,193
1,00	0,235	0,235 - 0,237
2,00	0,473	0,472 - 0,475

C. Curva padrão

Fizemos uma série de determinações após extração preliminar com cupferron, partindo de 1,0 ml de solução com concentrações diferentes de germânio.

Ge µg/ml	(1-T)%	E
0,02	10,6	0,049
0,04	20,7	0,100
0,05	24,8	0,124
0,06	29,0	0,149
0,07	32,2	0,169
0,08	35,8	0,193
0,10	41,8	0,235
0,15	55,7	0,354
0,20	66,2	0,472
0,25	74,0	0,585
0,30	80,2	0,703
0,40	88,2	0,928
0,50	92,2	1,155

Os dados acima são comparados com os obtidos pela extração direta (pág. 83), ou seja, sem tratamento preliminar com cupferon, no gráfico da figura 7, à pág. 36.

D. Soluções orgânicas contendo germânio e fenilfluorona.

1. Preparação do composto germânio-fenilfluorona.

- a) 0,02 g de dióxido de germânio foram dissolvidos em 5 ml de água contendo uma gota de hidróxido de amônio concentrado. A solução, filtrada em funil de placa porosa, adicionaram-se 25 ml de água contendo 1 ml de ácido sulfúrico 1 + 6 e uma solução saturada de fenilfluorona, obtida dissolvendo, a quente, 0,14 g de fenilfluorona em cerca de 50 ml de álcool etílico contendo 0,1 ml de ácido sulfúrico concentrado. Após 24 horas o precipitado foi filtrado, em placa porosa e lavado, primeiramente com álcool etílico (1 + 1), acidulado e quente, depois com cinco porções de álcool etílico puro (aproximadamente 50 ml) e, finalmente, com acetona. Foi seco em dessecador a vácuo sobre cloreto de cálcio e sobre pentóxido de fósforo⁽⁴⁷⁾.
- b) 0,02 g de fenilfluorona foram dissolvidos a quente em 50 ml de álcool etílico contendo 0,1 ml de ácido sulfúrico concentrado. A essa solução adicionaram-se 50 ml de água e 10 ml da solução padrão de germânio. Prosseguiu-se da mesma forma como na preparação a), só que antes de lavar com álcool etílico acidulado, lavou-se com cerca de 500 ml de água.

Os produtos obtidos apresentaram as mesmas propriedades de solubilidade e as respectivas soluções, espectros idênticos.

2. Características das soluções.

As soluções cujos espectros foram vistos na figura 8 (pág. 40) foram preparadas dissolvendo o composto em metil-isobutil-cetona saturada com ácido clorídrico 7,5 N e completando o volume com álcool etílico na proporção e nas condições descritas no processo analítico.

Solução 1: 0,260 mg do composto em 50 ml, medida contra solução de 0,233 mg de fenilfluorona em igual volume.

Solução 2: 0,998 mg de composto em 100 ml, medida contra solução de 0,897 mg de fenilfluorona no mesmo volume.

a) Efeito da variação da concentração dos componentes.

i) Variação da concentração de fenilfluorona.

Prepararam-se duas soluções, como as precedentes, uma com 0,235 mg de germânio-fenilfluorona e outra com 0,211 mg de fenilfluorona em 50 ml.

Dessas soluções prepararam-se outras, por diluição ao dôbro com a mistura dos solventes, cujos espectros foram vistos na figura 9, I (pág. 41). Solução 1 somente por diluição; soluções 2, 3 e 4, adicionando solução do reagente, correspondendo respectivamente a 6, 10 e 60 μ g de fenilfluorona por mililitro nas soluções medidas.

ii) Variação da concentração de germânio.

Soluções preparadas como as indicadas em i) com 0,206 mg de germânio-fenilfluorona e 0,195 mg de fenilfluorona, ambas em 50 mililitros.

Partindo dessas soluções, prepararam-se outras por diluição ao dôbro com a mistura dos solventes, cujos espectros são comparados na figura 9, II (pág. 41) com os referidos em i). Solução 1 somente por diluição; soluções 2, 3 e 4 adicionando extrato cetônico com teor de germânio, correspondendo respectivamente a 3, 5 e 15 μ g de germânio por mililitro nas soluções medidas.

b) Percentagem de germânio no composto.

i) Contrôlo direto.

Foi preparada uma série de soluções dissolvendo o composto em metil-isobutil-cetona saturada com ácido clorídrico 7,5 N, adicionando 15,0 ml da solução do reagente e levando o volume a 50 ml com álcool etílico. Cada solução foi medida contra uma solução contendo a quantidade correspondente de fenilfluorona e preparada nas mesmas condições que as do composto.

Composto pesado mg	Ge calculado μ g	Ge encontrado μ g	%
0,090	9,21	7,50	81,6
0,100	10,24	9,80	95,4
0,101	10,34	9,25	89,5
0,102	10,44	9,72	83,5
0,112	11,46	10,25	89,5
0,116	11,84	10,55	88,9
0,117	11,98	10,59	89,4
0,120	12,28	11,00	89,6

Da mesma maneira foram preparadas duas outras soluções: uma com 0,977 mg do composto e outra com 0,877 mg de fenilfluorona em 50 ml. A primeira foi medida contra a segunda em cubas comuns, de "corex", de 1 cm. introduzindo um prisma de quartzo que reduziu de vinte vezes a espessura da camada medida. O espectro assim determinado é comparado na figura 11 (pág. 44) com o de uma solução medida nas mesmas condições e obtida pelo procedimento analítico usual a partir de 20,00 μ g de germânio.

ii) Contrôles após destruição.

O composto, pesado, foi tratado com cerca de 5 ml de perhidrol e 0,10 g de hidróxido de sódio, aquecido em banho-maria à ebulição, até a solução tornar-se límpida e incolor. A solução foi ligeiramente acidulada, o volume levado a 500 ml e pipetadas alíquotas para a determinação do germânio.

Composto pesado mg	Ge calculado mg	Ge encontrado mg	%
9,800	1,003	0,955	95,2
9,557	0,979	0,891	91,0
9,820	1,006	0,961	95,5
10,200	1,044	0,996	95,5

IV - DETERMINAÇÃO DE GERMÂNIO EM MATERIAIS COMPLEXOS

1. Misturas sintéticas imitando fuligens

As duas misturas usadas foram preparadas gentilmente pela Snra. Ljuba van Eyken Peek, no Centro Técnico de Aeronautica, misturando intimamente em moinho de bolas os componentes previamente pulverizados.

As amostras pesadas foram fundidas em cadinho de níquel com aproximadamente 0,4 g de hidróxido de sódio, mediante aquecimento à chama de bico de Bunsen, durante cerca de 5 minutos.

A massa fundida foi desintegrada com água quente e transferida para um balão volumétrico de 25 ml. Adicionou-se a seguir, cuidadosamente, ácido sulfúrico 12 N para dissolver o material e o volume foi completado até a marca. A solução final apresentava acidez correspondente a ácido sulfúrico aproximadamente 0,4 N. Para aplicar o método baseado na reação com fenilfluorona, foi adicionada maior quantidade de ácido para chegar a um teor de ácido sulfúrico aproximadamente 3,5 N. Foram tomadas sempre alíquotas de 5,0 ml para aplicar o método baseado na reação com molibdato e de 1,0 ml quando se utilizou a reação com fenilfluorona.

Resultados:

Método do molibdato

	Quantidade de Amostra pesada g	Extinção da solução final 785 mμ	Porcentagem de Ge
<u>Mistura nº 1</u>			
	0,1002	0,195 - 0,197	0,040
	0,1005	0,188 - 0,187	0,038
	0,1000	0,196 - 0,196	0,040
<u>Mistura nº 2</u>			
	0,1004	0,197 - 0,196	0,040
	0,1001	0,197 - 0,196	0,040
	0,1002	0,192 - 0,193	0,039

Método da fenilfluorona

	Quantidade de amostra pesada g	Extinção da solução final 504 m μ	Percentagem de Ge
<u>Mistura nº 1</u>			
	0,1004	0,372 - 0,374	0,0394
	0,1002	0,378 - 0,378	0,0400
<u>Mistura nº 2</u>			
	0,1000	0,377 - 0,376	0,0399
	0,1001	0,384 - 0,383	0,0406

2. Fuligens

Pela aplicação do método do molibdato foram feitas determinações em amostras de duas fuligens, procedentes da Usina de Capivarí, S.C., usando exatamente a mesma técnica utilizada no caso das misturas sintéticas. Em todos os casos foram sempre feitas determinações em duplicata.

Resultados:

	Quantidade de amostra pesada g	Percentagem de Ge
<u>Amostra nº 1</u>		
	0,1001	0,127
	0,0500	0,121
	0,0501	0,120
<u>Amostra nº 2</u>		
	0,1000	0,108
	0,0501	0,109
	0,0500	0,108

3. Carvões

Foram feitas determinações em amostras de três carvões procedentes de:

- I) - procedência desconhecida, enviado pela Cia. de Gás do Rio; II) Santa Catarina; III) Rio Grande do Sul.

O material foi sempre aquecido em mufla a 600° até peso constante. A fusão, desagregação e dissolução foram executadas exatamente como nos casos descritos acima. Foram tomadas sempre

alíquotas de 5,0 ml da solução do material e aplicado o método da fenilfluorona.

As três amostras usadas, submetidas ao aquecimento a 600°, perderam respectivamente 89,0, 64,9 e 92,0% de seu peso. Foram sempre feitas determinações em duplicata.

Resultados:

	Quantidade de amostra pesada g	Percentagem de Ge na cinza	Teor médio de Ge no carvão p.p.m.
<u>Amostra nº 1</u>			
	0,1503	0,0079	
	0,1501	0,0079	8,7
	0,1502*	0,0079	
<u>Amostra nº 2</u>			
	0,1000	0,0032	
	0,1004	0,0032	11,4
	0,1002*	0,0032	
<u>Amostra nº 3</u>			
	0,0502	0,0222	
	0,0500	0,0222	
	0,0501	0,0222	17,8
	0,0500*	0,0222	

Da amostra nº 3 foi feita uma determinação em que o material não foi desagregado por fusão com hidróxido de sódio e sim pelo tratamento com HF⁽¹⁶⁾, obtendo-se o resultado de 0,0222% de Ge na cinza.

*) - A essas três provas, no balão volumétrico, foi adicionado 1,0 ml de uma solução padrão de germânio contendo 5,00ug de Ge, como se vê na tabela XIII (pág. 47). Os resultados aqui apresentados são calculados pela subtração do germânio adicionado.

SUMÁRIO

Inicialmente foi investigada a possibilidade de separar o germânio, contido em baixas concentrações em solução aquosa, por meio de extração com solventes orgânicos, empregando técnica simples que permitisse trabalhar com pequenos volumes de amostra. Extração eficiente foi obtida com metil-isobutil-cetona, a partir de soluções contendo ácido clorídrico em teor correspondente a 7,5 N. O coeficiente de extração, determinado para uma faixa de concentração de 0,25 a 200 μg de Ge/ml, foi de, aproximadamente, 96% tendo sido ainda comprovado que, por meio de três extrações sucessivas, é possível conseguir a recuperação completa do germânio existente no meio aquoso, mesmo quando em grande diluição.

Com o objetivo de promover, no próprio extrato orgânico, uma reação quantitativa do germânio que se prestasse à determinação colorimétrica, foi estudada, nesse meio, a reação com molibdato e elaborado um método em que, após a formação do ácido germanomolibdico e sua separação na camada cetônica, é feita a redução do mesmo com ácido ascórbico dissolvido em etilenoglicol, sendo o meio homogenizado com álcool etílico. As soluções azuis assim obtidas, com máximo de absorção em 785 $m\mu$, são extremamente estáveis, em contraste com soluções aquosas análogas, obtidas com o mesmo reagente. A região mais favorável para a determinação corresponde ao intervalo de 1,0 a 2,5 μg Ge/ml (concentração considerada na solução submetida à medida espectrofotométrica). Foi feito estudo minucioso das interferências, tendo-se conseguido eliminar a maioria das mesmas por meio de tratamento preliminar com cupferron e extração com a própria metil-isobutil-cetona. A interferência devida a ions fosfato é removida pela precipitação prévia com nitrato de zirconila. As(V) que também interfere é reduzido a As(III) com hidrogenossulfito na presença de iôdo e a interferência indireta de fluoreto é evitada pela adição de cloreto de alumínio.

Um segundo método, mais sensível, foi também elaborado, baseado na reação do germânio com fenilfluorona diretamente na fase orgânica, após a extração com metil-isobutil-cetona de solução 7,5 N em HCl. O produto da reação, perfeitamente solúvel no meio orgânico empregado, proporciona soluções com máximo de absorção em 504 $m\mu$ e muito estáveis. A reação é instantânea e, nas condições estudadas, permite alcançar uma sensibilidade a-

nalítica duas vezes maior do que quando é realizada em meio aquoso. A região de concentração mais favorável para a detecção, referida à solução utilizada na medida espectrofotométrica, corresponde ao intervalo compreendido entre 0,08 e 0,30 $\mu\text{g Ge/ml}$. A eliminação da maioria das interferências é feita, também neste caso, por tratamento prévio com cupferron e extração com metil-isobutil-cetona. As interferências devidas a W(VI) e Nb(V) são evitadas por extração preliminar com o mesmo solvente, na presença de excesso de tiocianato, em meio redutor.

Foi também estudada a possibilidade de aplicar ambos os métodos elaborados à determinação de baixos teores de germânio, contidos em materiais complexos. O primeiro método foi empregado com bons resultados na determinação do elemento em fuligens, do tipo das provenientes de chaminés de usinas termoelétricas, contendo teor de aproximadamente 0,04% Ge. O segundo método, por ser cerca de dez vezes mais sensível, foi usado também na determinação em carvões, com teor de cerca de 0,001% Ge. Em todos os casos o material foi desagregado por fusão alcalina. Foi verificado que os métodos são aplicáveis sem prévia eliminação de sílica, desde que o material não contenha mais do que 50% de SiO_2 . A técnica usada permite empregar, na grande maioria dos casos, amostras de apenas 50 a 100 mg.

(Nota da BCQ: No impresso original falta a parte de cima desta página)

- (1) H. H. KRAUSE e O. H. JOHNSON, *Anal. Chem.*, 25, 134 (1953).
- (2) P. SENISE, "Selecta Chimica", 16, 63 (1957).
- (3) C. G. CROSSCUP, *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 5154 (1930).
- (4) I. P. ALIMARIN e B. N. IVANOV-EMIN, *Mikrochemie*, 21, 1 (1936).
- (5) R. E. KITSON e M. G. MELLON, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 16, 128 (1944).
- (6) N. S. PALUEKTOV, *Z. anal. Chem.*, 105, 23 (1936).
- (7) A. G. HYBINETTE e E. B. SANDELL, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 14, 715 (1942).
- (8) D.F. BOLTZ e M. G. MELLON, *Anal. Chem.*, 19, 873 (1947).
- (9) E. R. SHAW e J. F. CORWIN, *Anal. Chem.*, 30, 1314 (1958).
- (10) H. NEWCOMBE, W. A. E. Mc BRYDE, J. BARTLETT e F. E. BEAMISH, *Anal. Chem.*, 23, 1023 (1951).
- (11) H. J. CLULEY, *Analyst*, 76, 523 (1951).
- (12) J. GILLIS, J. HOSTE e A. CLAEYS, *Anal. Chim. Acta*, 1, 302 (1947).
- (13) H. J. CLULEY, *Analyst*, 76, 530 (1951).
- (14) P. SENISE e L. SANT'AGOSTINO, *Mikrochim. Acta*, 1445 (1956).
- (15) P. SENISE e L. SANT'AGOSTINO, *ibid*, 572 (1959).
- (16) W. A. SCHNEIDER JR. e E. B. SANDELL, *Mikrochim. Acta*, 263 (1954).
- (17) W. FISCHER, W. HARRE, W. FREESE e K. G. HACKSTEIN, *Angew. Chem.*, 66, 165 (1954).
- (18) E. B. SANDELL, "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 2a ed. New York: Interscience Publishers, 1950, pag. 334.
- (19) I. M. LANDENBAUER, O. SLAMA e F. HECHT, *Mikrochim. Acta*, 118 (1955).
- (20) R. BOCK, H. KUSCHE e E. BOCK, *Z. anal. Chem.*, 138, 167 (1953).
- (21) N. MATSURAMA, *Japan Analyst*, 2 [2], 135 (1953); *Anal. Abstr.*, 2, 1487 (1955).
- (22) I. M. LANDENBAUER e O. SLAMA, *Mikrochim. Acta*, 903 (1955).
- (23) C. L. LUKE e M. E. CAMPBELL, *Anal. Chem.*, 28, 1273 (1956).
- (24) Y. OKA e T. KANNO, *Sci. Rep. Ritu*, A-7, 396 (1955).
- (25) K. KIMURA, K. SAITO e M. ASADA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 29, 635 (1956).
- (26) K. KIMURA, H. SANO e M. ASADA, *ibid*, 29, 640 (1956).
- (27) K. KIMURA, e M. ASADA, *ibid*, 29, 812 (1956).
- (28) H. SANO, *ibid*, 31, 974 (1958).
- (29) Y. OKA e S. MATSUO, *Sci. Rep. Ritu*, A-6, 597 (1954).
- (30) Y. OKA e S. MATSUO, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, 77, 1663 (1956); *Anal. Abstr.*, 4, 2928 (1957).

- (31) E. BERTORELLE, L. CANONICA e A. COLOMBO, Chim. e Ind., 36, [7], 534 (1954); Anal. Abstr., 2, 585 (1955).
- (32) M. SENEGACNIK, L. KOSTA, J. Stefan Inst. (Ljubljana) Rep. 2, 15 (1955).
- (33) E. H. STRICKLAND, Analyst, 80, 548 (1955).
- (34) L.B. GINSBURG, S. D. GUR'EV e A. P. SHIBARENKOVA, Sbornik Nauch. Trudy, Gos. Nauch. Inst. Tsvet. Met., 378 (1955); Anal. Abstr., 3, 3305 (1956).
- (35) T. SHIGENORI e K. SAITO, Coal. Tar, Japan, 7, 456 (1955); Anal. Abstr., 4, 1789 (1957).
- (36) H. ONISHI, Bull. Chem. Soc. Japan, 29, 686 (1956).
- (37) V. A. NAZARENKO, N. V. LEBEDEVA e R. V. RAVITSKAYA, Zavod. Lab., 24, 9 (1958); Anal. Abstr., 5, 3229 (1958).
- (38) S. A. EL WARDANI, Geoch. et. Cosmoch. Acta, 13, 5 (1957).
- (39) A. HILLEBRANT e J. HOSTE, Anal. Chim. Acta, 18, 569 (1958).
- (40) E. H. SWIFT, J. Am. Chem. Soc., 46, 2378 (1924).
- (41) C. WADELIN e M. G. MELLON, Anal. Chem., 25, 1668 (1953).
- (42) A. RINGBOM, Z. anal. Chem., 115, 385 (1939).
- (43) F. FEIGL, "Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions", New York: Academic Press, 1949, pág. 158.
- (44) F. FEIGL, ibid, pág. 487.
- (45) S. H. ALLEN e M. B. HAMILTON, Anal. Chim. Acta, 7, 483 (1952).
- (46) P. GREENBERG, Anal. Chem., 29, 896 (1957).
- (47) P. STIPANITS e F. HECHT, Z. anal. Chem., 152, 185 (1956).
- (48) H. NISHIDA, Japan Analyst, 5, 17 e 389 (1956); Anal. Abstr., 3, 2683 (1956) e 4, 441 (1957).
- (49) L. VAN EYKEN PEEK, "Pesquisa de Germânio em Materiais Nacionais" - M. Aer., Centro Técnico de Aeronautica, Inst. de Pesquisas e Desenvolvimento, Vol. 12, nº 7 (1958).
- (50) J. K. CARLTON, Anal. Chem., 22, 1072 (1950).
- (51) L. ORTHER e L. REICHEL - "Práticas de Química Orgânica" - Barcelona: Editorial Labor SA., 1934, pág. 114.
- (52) J. THIELE, Ber., 31, 1247 (1898).

Desejamos deixar aqui consignados os nossos agra
decimentos ao Centro Técnico de Aeronáutica pelo auxí
lio proporcionado no período inicial de nossos traba-
lhos, à Secretaria da Saúde Pública e da Assistência
Social, juntamente ao Sr. Diretor do Instituto Adolfo
Lutz, pelo afastamento concedido pondo-nos à disposi-
ção da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, ao
Conselho Nacional de Pesquisas, pela concessão de uma
bolsa de auxiliar de pesquisador, à Srta. Neyde Fer-
reira de Oliveira por todo o trabalho de datilografia.