**ESTUDO DE NOVAS REAÇÕES ANALÍTICAS
DOS IONS PERRENATO E PERIODATO**

4460

LOURDES GONÇALVES SILVA

Tese de Doutorado apresentada
ao Instituto de Química da Univer-
sidade de São Paulo.

Orientador: PROF. DR. PASCHOAL SENISE

SÃO PAULO

1 9 7 2

*Ao Prof. Dr. Paschoal Senise, orientador deste trabalho, meus
agradecimentos.*

AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pela ajuda material.

Aos colegas e funcionários da Química Analítica que de diversas maneiras colaboraram na realização do presente trabalho.

Í N D I C E

	pág.
I. GENERALIDADES SOBRE SISTEMAS DE EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS FORMADOS POR ASSOCIAÇÃO IÔNICA	9
II.a. DETERMINAÇÃO DO RÊNIO E SUA SEPARAÇÃO DO MOLIBDÊNIO	16
II.b. CONSIDERAÇÕES GERAIS	20
III. DETERMINAÇÃO DE PERRENATO	
Estudos preliminares	24
Condições de trabalho	28
Influência da concentração de dipiridila	29
Influência do volume da fase aquosa e das concentrações de íons de cobre e azoteto	30
Influência do pH	32
Eficiência da extração	34
Influência da temperatura	36
Estabilidade do extrato orgânico	37
MÉTODO I	
Características espectrais, lei de Beer e região de concentração	37
Precisão	42
Estudo das interferências	44
Execução do método analítico	49
MÉTODO II	
Verificação da proporcionalidade entre porcentagem de absorção atômica e concentração	51
Interferências	53
IV. ESTUDO DO COMPOSTO EXTRAÍDO	
Análise do extrato orgânico	55
Isolação de compostos	57
Análise dos compostos isolados	58
Medidas de condutância	66
Espectros na região do infra-vermelho	66
Espectro de reflexão	71

V. PROVA DE TOQUE PARA A IDENTIFICAÇÃO DE PERIODATO	
Estudos preliminares	73
Identificação de periodato	81
Execução da prova de toque: condições de trabalho e sensibilidade	83
Estudo das interferências	83
VI. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES GERAIS	86
VII. DETALHES EXPERIMENTAIS	
Aparelhagem	89
Solventes e reagentes	90
Solução padrão de perrenato de potássio	91
Solução padrão de periodato de potássio	91
Eficiência da extração	91
Eliminação dos íons interferentes	92
Emprego de resinas trocadoras para a remoção dos cátions interferentes	92
Análise do extrato orgânico	93
Preparação dos compostos isolados	94
Análise dos compostos isolados	95
Medidas de condutância	95
Limite de identificação e de diluição	95
SUMÁRIO	97
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101

I) GENERALIDADES SOBRE SISTEMAS DE EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS FORMADOS POR ASSOCIAÇÃO IÔNICA.

O estudo de sistemas de extração por formação de pares iônicos faz parte de uma linha de trabalho em que se pesquisa, de modo sistemático, a extractibilidade em solventes orgânicos, de ânions que possam associar-se a um cátion complexo de grande volume. Esse estudo pode conduzir a aplicações analíticas.

Consideraremos a extração de íons cuja estrutura e tamanho, via de regra, não permitem que moléculas de água, ou solvente entrem em sua esfera primária de solvatação, são os chamados sais não solvatados por coordenação. São exemplos "clássicos" os sais de tetraalquilfosfônio, arsônio e amônio que se tornaram úteis na análise de oxiânions como perrenato, perclorato e periodato (1,2,3). Essas espécies são extraídas como íons, não reagem quimicamente para formar uma molécula neutra e, sua extração é dependente da natureza do solvente, especialmente de sua constante dielétrica.

Considerando-se os equilíbrios envolvidos em tais sistemas pode-se derivar uma expressão para a razão de distribuição. Sendo B^- , o ânion em questão e o reagente A^+Cl^- contendo o cátion volumoso (o ânion é cloreto), os equilíbrios envolvidos entre as fases aquosa e orgânica são:

Associações iônicas maiores são também possíveis na fase orgânica. Consideraremos apenas espécies quadripolares não carregadas, como exemplo:

A razão de distribuição D será:

$$D = \frac{(B)_o + (AB)_o + (A_2B_2)_o + (A_2BCl)_o}{(B)} \quad (I)$$

onde por simplicidade as cargas foram deixadas de lado.

Com solventes de constante dielétrica baixa, como são usualmente empregados nos sistemas em que se formam associações na fase orgânica, o primeiro termo no numerador, o qual envolve a concentração de B^- dissociado no solvente, é desprezível e deixando de lado qualquer espécie agregada e carregada na fase orgânica, a expressão pode ser transformada em:

$$D = K_{AB} \cdot P_{AB} (A) + K_{A_2B_2} (P_{AB})^2 (A)^2 (B) + K_{A_2BCl} P_{AB} P_{ACl} (A)^2 (Cl) \quad (II)$$

A expressão resultante depende da concentração de vários íons, incluindo B^- , devido aos agregados iônicos na fase orgânica.

Se a concentração de B^- é pequena, como usualmente acontece, o segundo termo, à direita, torna-se desprezível. Se também, a concentração do reagente na fase orgânica não é muito alta, o último termo é eliminado, de modo que A^+B^- é a única espécie de B^- importante na fase orgânica.

Assim:

$$D = K_{AB} P_{AB} (A) \quad (III)$$

ou

$$D = K_{AB} P_{AB} \frac{(ACl)_o}{K_{ACl} P_{ACl} (Cl)} \quad (IV)$$

Essas expressões são semelhantes às obtidas para sistemas de extração de quelatos, como deveria ser, pois apesar de nenhuma espécie molecular estar presente na fase orgânica, o par iônico A^+B^- , não dissociado, comporta-se termodinamicamente como uma molécula.

As duas formulações III e IV são válidas, obviamente, mas se o reagente está principalmente na fase aquosa de modo que sua concentração total seja praticamente (A), D não dependerá da concentração de cloreto e a equação III será mais útil. Se o reagente está predominantemente na fase orgânica, de modo que sua concentração total seja praticamente $(ACl)_o$, a equação IV será a forma mais facilmente aplicada e haverá uma dependência inversa de D com a concentração aquosa de cloreto; é exatamente a mesma situação que existe na extração de sistemas quelatos, em que D depende da concentração hidrogeniônica (4).

As equações III e IV foram derivadas por Tribalat (5,23) e testadas na extração de perrenato, em clorofórmio, por cloreto de tetrafenilarsônio, onde a concentração de cloreto adicionada ao reagente tem influência sobre D. Da mesma maneira, perrenato pode ser extraído em clorofórmio por cloreto de tetrafenilfosfônio (6) e de trifetilbenzilfosfônio (7). Qualquer

outro ânion grande como MnO_4^- ou IO_4^- pode substituir ReO_4^- (8,9).

Certos reagentes quelantes tendo dois grupos básicos não carregados como 2,2-dipiridila e 1,10-fenantrolina formam complexos catiônicos com metais como Cu(I) e Fe(II) que são extraídos apreciavelmente em clorofórmio ou solventes semelhantes, mas poderão ser extraídos completamente em solventes de alta constante dielétrica. Experimentalmente isso foi verificado com o sistema $\{\text{Fe}(\text{phen})_3, \text{ClO}_4^-\}$ que é extraído moderadamente bem em clorofórmio e muito melhor em nitrobenzeno (10). Ackermann e Pitzler (11) encontraram ser nitrobenzeno, de alta constante dielétrica, o solvente mais adequado para a extração de perrenato com $[\text{Fe}(\text{dipy})_3]^{2+}$.

Cátions alcalinos podem ser extraídos em nitrometano com $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]^-$ (12) e a extractibilidade do sistema seria pobre em solvente de baixa constante dielétrica.

Se solventes de alta constante dielétrica são usados para melhorar a extração, ocorre dissociação dos pares iônicos na fase orgânica. Essa dissociação no solvente orgânico conduz a um aumento na extractibilidade em relação ao que se esperaria para o par iônico não dissociado (18). Isso se explica, pois há a considerar-se dois passos no processo:

- a) a formação dos íons associados e
- b) sua subsequente dissociação (esta geralmente é maior quanto maior a constante dielétrica do meio). O processo de dissociação diminui a concentração dos íons associados e formam-se mais associações para a restauração do equilíbrio a (16). Isto significa que o primeiro termo no numerador da equação (I) é agora o mais importante, isto é:

$$D = \frac{(B)_o}{(B)} = P_{AB} \frac{(A)}{(A)_o} \quad (V)$$

A expressão da eletroneutralidade na fase orgânica,
 $(A)_O = (B)_O + (Cl)_O$ pode ser usado para transformar a equação V em

$$D = P_{AB} \left\{ \frac{(A)}{[P_{AB}(B) + P_{ACl}(Cl)]} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (V')$$

Isso indica uma dependência mais complicada de D nas concentrações iônicas do que quando a espécie extraída foi associada. Por exemplo, quando $P_{AB}(B) < P_{ACl}(Cl)$, D não depende da concentração do íon em exame, B^- , mas quando $P_{AB}(B) \geq P_{ACl}(Cl)$, D dependerá da concentração de B^- (17).

Em geral, quando se emprega solventes de alta constante dielétrica, para melhorar a extração, a especificidade do sistema é reduzida e outros íons menores presentes poderão ser extraídos. Para objetivos analíticos esta falta de especificidade é uma desvantagem. Por outro lado, as condições na fase aquosa em que se processa a reação devem também ser estudadas, para se alcançar maior seletividade. Esquematicamente, podem ser considerados dois aspectos: de extração e de reação que podem desenvolver-se em qualquer ordem como concomitantemente. Desta duplicidade do processo, um estudo para se encontrar as melhores condições de trabalho que permitam a extração quantitativa do íon em exame e, uma seletividade apreciável, resulta a elaboração de um método analítico. O método de determinação de perrenato, na presença de molibdato com tetrafenilarsônio (5) descrito por Tribalat, baseia-se entre outros fatores, na escolha adequada do pH na fase aquosa que tornasse a extração de ReO_4^- quantitativa, sem a interferência de MoO_4^{2-} .

A razão de distribuição, em geral aumenta com o tamanho do cátion (18). Na série $(C_6H_5)_3CH_3P^+$, $(C_6H_5)_3C_2H_5P^+$, $(C_6H_5)_3^n - C_3H_7P^+$, $(C_6H_5)_3^n - C_5H_{11}P^+$, o valor na razão de distribuição aumenta em geral por um fator de dois para cada grupo adicional $-CH_2$ na cadeia alquila. Senise (19) registrou que com sete átomos na cadeia alquila, alcança-se um alto valor na

razão de distribuição, que permanece constante com o aumento adicional na cadeia alquila.

Semelhantemente, os cátions alcalinos podem ser extraídos em nitrobenzeno com íons poliodetos e a ordem de extração aumenta do lítio para o césio e para $(\text{H}_3\text{C})_4\text{N}^+$ (20).

Influências estruturais tomam também parte na extensão da extractibilidade. Os trabalhos de Senise e Pitombo (13,14,15) mostraram que a substituição do composto trifenil-n-propilfosfônio pelo isômero trifenil-isopropilfosfônio traz diferenças na extractibilidade de complexos metálicos com esses cátions.

A ordem de extração dos ânions da fase aquosa por solventes orgânicos é a mesma que a dos cátions: quanto menor a carga, quanto maior o tamanho do ânion, melhor a extração. As razões de distribuição para o ânion permanganato com os cátions $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{A}^+$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{A}^+$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)_2\text{A}^+$, $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_3\text{A}^+$ foram medidas e os resultados indicam que este ânion tem razões de distribuição maiores que o ânion perclorato (21). A extração de césio em nitrobenzeno por perrenato é pobre porém a substituição do ânion por Ph_4B^- conduz a resultados quantitativos (22).

A temperatura também tem influência na extractibilidade dos pares iônicos devido a sua ação sobre a constante dielétrica do solvente e as constantes dos equilíbrios envolvidos. Em solventes em que essa constante é alta o efeito de temperatura é mais pronunciado (24).

A extração de diferentes sistemas de associação iônica tem conduzido a separações analíticas importantes, entretanto as informações obtidas na literatura tem pouco caráter teórico. É interessante notar que a natureza do mecanismo de extração foi muito pouco estudada e carece de maiores esclarecimentos o papel do solvente nesses sistemas. Concluiu-se, pois pela necessidade de se fazer estudos sistemáticos sobre as variáveis que influenciam

a extractibilidade de pares iônicos em solventes orgânicos, a fim de se poder estabelecer as melhores condições de trabalho para um sistema específico.

II.a. DETERMINAÇÃO DO RÊNIO E SUA SEPARAÇÃO DE MOLIBDÊNIO

Estudos no campo da Química Analítica sobre o rênio tiveram grande desenvolvimento devido ao uso desse elemento em novos campos da engenharia e na produção de ligas refratárias.

O problema prático da química do rênio é determinado pelo fato de ele ser encontrado em materiais naturais e industriais juntamente com molibdênio e tungstênio, os quais têm comportamento químico semelhante ao íon em questão.

Depreende-se do exame da literatura que não são muito numerosas as reações utilizadas na identificação e determinação de ReO_4^- na presença de MoO_4^{2-} , seu interferente mais sério. A maioria dos métodos de determinação são baseados na técnica de extração com solventes orgânicos combinados com a espectrofotometria.

Um dos métodos mais conhecidos para a determinação colorimétrica de perrenato foi proposto por Geilmann e colaboradores em 1932 (25,26). É baseado no tratamento de soluções ácidas de perrenato com tiocianato e cloreto de estanho(II). Molibdato comporta-se de maneira semelhante à de perrenato e em sua presença é necessário fazer uma separação preliminar do rênio por volatilização como heptóxido de uma solução com ácido sulfúrico (27-29).

Tribalat em 1949 (5) propôs uma nova separação de rênio, através

da extração em clorofórmio do composto perrenato de tetrafenilarsônio, em condições de trabalho em que molibdato não é extraído. A determinação de rênio, depois da separação, é desenvolvida pela conhecida reação de Geilmann (25).

Difenilcarbazona foi empregada como reagente para perrenato por Ryabchikov e Borisova (30) resultando na formação de um complexo de difenilcarbazona e rênio V, extraível em clorofórmio. A interferência de molibdênio foi resolvida pela espectrofotometria diferencial.

A extração em benzeno de um complexo de associação iônica entre perrenato e o cátion de violeta de metila foi relatada por Pilipenko e Obolonchik (31). O método é espectrofotométrico e permite a presença de molibdênio num excesso de quarenta vezes sobre rênio.

O complexo formado entre 2,3,5-trifeniltetrazólio e perrenato, extraível em clorofórmio foi usado por Navratil e Toul (32), na separação de rênio, molibdênio e tungstênio. Uma reextração com ácido ascórbico permitiu a liberação de perrenato na fase aquosa acompanhada da redução do reagente a formazana. Perrenato seria então determinado através de método adequado.

Alguns corantes da antipiridina foram examinados como possíveis reagentes para rênio por Busev e Ogareva (33) Bis-(4-metilbenzilaminofenil)-antipirilcarbinol foi sugerido pelos autores para a determinação de rênio. O respectivo composto de perrenato, extraído em benzeno, possibilitou a determinação de 10 µg de rênio na presença de 100 µg de molibdênio e 300 µg de tungstênio. Entretanto, os autores não conseguiram resolver a interferência dos referidos elementos nas formas de MoO_4^{2-} e WO_4^{2-} , respectivamente.

Tarayan e colaboradores (34) estabeleceram um método que possibilitou determinar 10 µg de rênio na presença de 600 µg de molibdênio e 60 µg de tungstênio, usando verde de metila como reagente. Perrenato forma um par iônico com o cátion do corante, extraível em benzeno.

Os mesmos autores (35) empregaram azul do Nilo para extrair em dicloroetano um complexo de associação com perrenato. Molibdato e tungstato em teores respectivamente de cinco e vinte vezes maior em relação a perrenato não são interferentes.

A reação de cupferron com molibdato foi aproveitada para a separação de perrenato e molibdato. Meyer e Rulfs (36) extraem cupferrato de molibdênio com éter. A reação do perrenato remanescente na fase aquosa com hidrazina produz o íon hexaclororrenato IV. A absorção deste íon na região ultra violeta permite sua medida espectrofotométrica. Por este método 100 µg de rênio são separados de 400 µg de molibdênio e posteriormente determinados.

Tribalat (37) estudando a extração de compostos formados pelo cá-tion tetrafenilarsônio com ânions orgânicos coloridos de eosina notou ser possível, através de soluções clorofórmicas desses sais, proceder a uma dosagem espectrofotométrica indireta de íons perrenato. No método proposto por Tribalat, íons molibdato não interferem na determinação.

O aproveitamento do composto $[\text{Fe}(\text{dipy})_3]\text{SO}_4$ para reagente de perrenato foi proposto por Ackermann e Pitzler em 1970 (11). Nitrometano foi o solvente mais adequado para a extração do composto formado, possibilitando a determinação de 50 a 150 µg de perrenato. Pela adição de oxalato e EDTA foi possível tolerar molibdato e tungstato num teor de cem vezes maior em relação a perrenato.

O emprego de trocadores iônicos que possibilitasse a separação de perrenato de molibdato foi proposto por Fischer e Meloche em 1952 (38).

Diferentes tipos de resinas trocadores foram posteriormente sugeridas para a separação de perrenato (39,40).

Uma separação eletrolítica de perrenato - molibdato foi relatada por Gravilko e colaboradores (41). Molibdato é depositado eletroliticamente

na forma de $\text{Mo}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Perrenato não sofre redução nas condições da reação.

Como se pode verificar são poucos os métodos eficientes usados na determinação do rênio bem como na separação rênio - molibdênio.

Pareceu interessante, portanto, empreender estudo nesse sentido, dentro da linha de pesquisa em curso em nosso laboratório.

II.b. CONSIDERAÇÕES GERAIS

Em estudos realizados com íons de cobre, azoteto e aminas, Senise observou que, na presença de íons perclorato e, empregando dipiridila é possível extrair com alguns solventes um composto de cor amarela, que conforme pôde concluir deve corresponder a $\text{CuN}_3(\text{dipy})_2 \text{ClO}_4$ (42). Tal composto, em que o cobre(II) aparece como pentacoordenante é, pois análogo a outros descritos na literatura, do tipo: $\text{CuX}(\text{dipy})_2 \text{ClO}_4$, $\text{CuX}(\text{phen})_2 \text{ClO}_4$, $\text{CuX}(\text{dipy})_2 \text{X}$ e $\text{CuX}(\text{phen})_2 \text{X}$ em que $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , SCN^- , NO_2^- , HCOO^- , $\text{H}_3\text{C} - \text{COO}^-$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ bem como $\text{CuL}(\text{dipy})_2 \text{ClO}_4$ e $\text{CuL}(\text{phen})_2 \text{ClO}_4$ em que $\text{L} = \text{NH}_3$ ou $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. (43-47).

Tendo verificado que a extractibilidade, no caso estudado, estava na dependência da presença simultânea de íons perclorato e azoteto, Senise pôde elaborar novos métodos para a identificação e determinação de perclorato (42).

No decorrer desses estudos foi observado que o íon perrenato apresentava comportamento idêntico ao perclorato, a ponto de soluções equimolares dos dois íons terem conduzido aos mesmos valores analíticos quantitativos.

Com base nessas observações e levando em conta resultados colaterais obtidos em nosso laboratório (48), procurou-se estudar em maior profundidade a reação envolvendo perrenato, com o objetivo de elaborar um método analítico conveniente e que permitisse chegar à determinação deste íon sem a interferência de molibdato.

Inicialmente, procurou-se verificar ainda se algum outro complexante poderia ser usado em lugar de azóteto, na presença de dipiridila bem como se outros cátions poderiam, eventualmente, substituir os de cobre(II). Experiências foram feitas com tioglicolato, dipiridila, perrenato e uma série de íons metálicos. Quando se empregou Ag(I), Co(II), Ni(II), Hg(II), Zn(II), Cd(II), Mn(II) e Cr(III) não se obtiveram espécies extraíveis em metil, isobutilcetona. A extractibilidade, ao contrário, foi observada ao se usar Cu(II) e Fe(III). Em ambos os casos, porém pôde-se provar que o tioglicolato atuava simplesmente como agente redutor, não participando das espécies extraídas que continham Cu(II) e Fe(II), respectivamente. Deixou-se de explorar esse fenômeno por já constar algo a respeito da literatura. Em 1970, como foi mencionado Ackermann e Pitzler (11) relataram a extração de perrenato com $[\text{Fe}(\text{dipy})_2]^{2+}$.

A substituição de íons azoteto por tiosulfato foi utilizada para fins quantitativos e semi-quantitativos (49) em decorrência de observações feitas durante o estudo da reação com perclorato (42).

O uso de tiosulfato proporcionou extrato orgânico de coloração mais intensa, razão por que pareceu interessante investigar a possibilidade do seu aproveitamento também para a determinação quantitativa de perrenato, por via espectrofotométrica. Na verdade, as características espectrais do produto extraído em metil, isobutilcetona seriam bastante favoráveis face à elevada absorptividade, não fôsse a fugacidade da cor, que impossibilita chegar a medidas espectrofotométricas reproduzíveis.

Levando em conta, entretanto, que a extração proporcionou separação quantitativa, pensou-se em empregar outra técnica de medida indireta do perrenato sempre pela determinação de cobre após a extração com metil, isobutilcetona do composto $\{CuS_2O_3 \text{ dipy} ReO_4\}$.

Após estabelecer um procedimento suficientemente adequado realizaram-se experiências para determinar o cobre extraído através da espectrometria de absorção atômica.

Tanto no caso em que se reverteu a fase orgânica à fase aquosa, como no caso em que, se fizeram medidas diretas no próprio extrato orgânico encontrou-se a proporcionalidade dos valores em relação ao teor de perrenato e, conseqüentemente a viabilidade do procedimento.

Passando-se para o método de absorção atômica, já não se tratava mais de uma medida de intensidade de cor, seria de supor-se portanto que o composto $\{CuN_3 \text{ dipy} ReO_4\}$ apresentasse a proporcionalidade da medida de absorção de cobre em relação a perrenato semelhantemente ao composto que tivesse tiossulfato em lugar de azoteto. Os resultados obtidos confirmaram essa suposição demonstrando, conseqüentemente que a extração de perrenato quando se emprega azoteto também deve ser quantitativa.

Esses achados levaram a conduzir o trabalho dando preferência ao azoteto como ligante, em lugar de tiossulfato, para simplificar o procedimento. Por outro lado verificou-se também que o composto $\{CuN_3 \text{ dipy} ReO_4\}$ apesar de ter absorptividade molar mais baixa que o correspondente $\{CuS_2O_3 \text{ dipy} ReO_4\}$ apresentava estabilidade de cor suficiente para se empregar espectrofotometria como técnica de medida, admitindo-se pelas observações feitas que tal método deveria servir para ampliar a faixa de concentração de perrenato a ser determinada.

Iniciou-se assim o estudo para a elaboração do método de determinação de perrenato com base na extração do composto $\{CuN_3 \text{ dipy} ReO_4\}$ tendo-

-se em vista o emprego de duas técnicas de medida da espécie extraída: espectrometria de absorção atômica ou espectrofotometria dependendo da concentração de perrenato.

III. DETERMINAÇÃO DE PERRENATO. ESTUDOS PRELIMINARES

Iniciou-se o estudo tendo-se em vista encontrar condições de trabalho que permitissem extrair, de maneira quantitativa, o íon perrenato do meio aquoso e, ao mesmo tempo alcançar o máximo de simplicidade na elaboração do procedimento analítico.

Procurou-se, inicialmente, verificar a influência de diferentes solventes na extractibilidade do íon perrenato a partir de soluções aquosas contendo íons de cobre, azoteto e 2,2'-dipiridila.

As primeiras experiências, levadas a efeito com clorofórmio, e dicloreto, permitiram observar a extractibilidade entre soluções isentas de íon perrenato e as que o contêm. Em tais solventes, foi evidente a formação de extrato colorido apenas para a amostra que continha perrenato, quando se trabalhou com um teor de azoteto baixo em relação ao da dipiridila. Sempre que se aumentou muito a concentração de azoteto ocorreu uma precipitação de produto verde, não extraído em clorofórmio ou dicloreto. Notou-se também que soluções de íons de cobre e dipiridila, isentas de azoteto em presença de perrenato, deram extratos incolores.

Não obstante, já tivesse sido relatado por Senise (42) procedeu-se novamente à verificação do comportamento da extração de perrenato na presença de íons cobre, azoteto e dipiridila em relação a quarenta e três solven-

tes pertencentes a diferentes classes de compostos, principalmente para poder observar paralelamente o comportamento do molibdato. Trabalhou-se sempre com teor de dipiridila elevado em relação a azoteto. Usaram-se álcoois, ésteres, cetonas, clorofórmio e nitrobenzeno.

A tabela I apresenta os resultados obtidos com soluções de perrenato, nitrato, molibdato e tungstato. As observações relatadas foram visuais.

TABELA I

Extractibilidade em solventes orgânicos. Soluções aquosas de sulfato de cobre contendo íons azoteto, 2,2'-dipiridila e diferentes ânions (0,3 ml de fase aquosa e 0,3 ml de solvente).

SOLVENTE	Prova em branco	ReO_4^- 60 μg	NO_3^- 1500 μg	MoO_4^{2-} 1500 μg	WO_4^{2-} 1500 μg
álcool n-butílico	+++	+++	+++	+++	+++
álcool isobutílico	+++	+++	+++	+++	+++
álcool sec-butílico	+++	+++	+++	+++	+++
álcool n-pentílico	++	+++	+++	++	++
álcool n-hexílico	+++	+++	+++	+++	+++
álcool 2-etil-n-butílico	0	++	+	0	0
álcool n-heptílico	0	t	0	0	0
álcool n-octílico	0	t	0	0	0
álcool n-decílico	0	0	0	0	0
álcool n-dodecílico	0	0	0	0	0
ciclopentanol	+++	+++	+++	+++	+++
ciclohexanol	+++	+++	+++	+++	+++
2-metil-ciclohexanol	+	++	++	+	+
2-etil-ciclohexanol	0	0	0	0	0
2-butil-ciclohexanol	0	0	0	0	0
anisol	0	+	0	0	0
fenetol	0	0	0	0	0
acetato de etila	0	t	0	0	0
fosfato de tri(n-butílico)	+	+++	++	+	+
benzoato de metila	0	+	0	-	-
benzoato de etila	0	+	0	-	-
metil, n-propilcetona	0	+++	++	t	t
metil, isopropilcetona	0	+++	++	t	t
di(n-propil)cetona	0	t	0	0	0
metil, n-butilcetona	0	++	+	0	0
metil, isobutilcetona	0	+++	++	0	0
di(isobutil)cetona	0	0	0	0	0
metil, n-amilcetona	0	++	0	0	0
metil, isoamilcetona	0	+	0	0	0
di(n-amil)cetona	0	0	0	0	0
metil, n-hexilcetona	0	++	0	0	0
metil, n-heptilcetona	0	0	0	0	0
metil, n-nonilcetona	0	0	0	0	0
metil, metilen-hexilcetona	0	++	0	0	0
ciclopentanona	+++	+++	+++	+++	+++
ciclohexanona	+	+++	+++	+	+
2-metilciclohexanona	0	++	0	0	0
4-metilciclohexanona	t	++	+	t	0
2-propilciclohexanona	0	+++	t	0	0
2-n-butilciclohexanona	0	+	0	0	0
3-metilciclohexanona	0	+++	+	0	0
clorofórmio	0	+++	t	0	0
nitrobenzeno	+++	+++	+++	+++	+++

Convenção: +++ forte; ++ média; + fraca; t(trações) extremamente fraca; 0 incolor;
- não se separaram as fases.

O conjunto de observações levou a selecionar-se para um estudo quantitativo os seguintes solventes: metil, n-propilcetona, metil, isopropilcetona, metil, isobutilcetona, 3-metilciclohexanona, 2-propilciclohexanona e clorofórmio. Este último foi deixado de lado pela maior dificuldade em se usar um solvente de peso específico superior ao da água, com a técnica empregada.

Examinou-se o efeito dos solventes que se mostraram mais adequados para a extractibilidade de íons perrenato, quanto à intensidade de absorção atômica.

Os resultados são apresentados na tabela II.

TABELA II

Extração de perrenato em alguns solventes ReO_4^- presente na fase aquosa 63,5 μg	
Solvente	porcentagem de absorção
3-metilciclohexanona	16,6
2-propilciclohexanona	17,0
metil, n-propilcetona	39,8
metil, isopropilcetona	40,0
metil, isobutilcetona	43,2
para cada solvente foi feita uma prova em branco.	

A escolha recaiu sobre metil, isobutilcetona por ser o que melhores resultados deu e também por ser de fácil obtenção. Além do mais a preferência por um composto de baixo peso específico é devida também a técnica de trabalho empregada, com a qual, é vantajoso utilizar solventes de peso específico inferior ao da água.

CONDIÇÕES DE TRABALHO

No estudo preliminar da reação com perrenato já havia sido notada a importância de se manter baixo o volume do meio aquoso e a conveniência de se usar considerável excesso de dipiridila. Por essa razão o estudo da influência de diferentes variáveis, foi levado a efeito na presença e ausência de perrenato, visando-se encontrar condições que, garantindo a extração quantitativa do íon ReO_4^- , conduzissem também a uma solução de referência (branco) com valor mínimo de absorbância.

Empregou-se como meio de extração, solução de dipiridila em metil, isobutilcetona, em lugar de solvente puro, pois já se tinha verificado que a dipiridila mesmo que em grande excesso na fase aquosa era apreciavelmente removida pelo solvente no decorrer da extração. Em cada experiência realizaram-se três extrações sucessivas de aproximadamente: 2,0; 2,0 e 1,0 ml de solvente.

A tabela III mostra a influência da concentração de dipiridila no solvente para a extração de perrenato.

TABELA III

Influência da concentração de dipiridila no solvente na extração de ReO_4^- .	
Fase aquosa: 1,0 ml: $[\text{Cu}^{2+}] = 1,25 \times 10^{-2} \text{M}$, $[\text{N}_3^-] = 1,25 \times 10^{-2} \text{M}$, $\text{ReO}_4^- = 63,5 \text{ } \mu\text{g}$	
dipiridila no solvente mg/ml	porcentagem de absorção
5	43,2
10	43,8
15	43,7
18	43,8
20	43,9

Em decorrência dos resultados obtidos empregou-se sempre solvente contendo 15 a 20 mg de dipiridila por mililitro.

A influência da concentração de dipiridila no reagente é ilustrada pela tabela IV.

TABELA IV

EXTRAÇÃO DE PERRENATO	
Influência da concentração de dipiridila no reagente. Fase aquosa: 1,0 ml, $[Cu^{2+}] = 1,25 \times 10^{-2} M$; $[N_3^-] = 1,25 \times 10^{-2} M$. Dipiridila no solvente: 15 mg/ml; ReO_4^- presente 63,5 μg	
mg de dipiridila no solvente	porcentagem de absorção
200	40,0
300	43,8
350	43,7
400	43,5

Os valores das tabelas III e IV, mostram a importância, já antes mencionada, de manter elevada a concentração de dipiridila no solvente e na fase aquosa.

Estudou-se também a influência da variação de volume da fase aquosa, mantendo-se constante a concentração dos reagentes e o volume do solvente. Os valores de porcentagem de absorção são transformados em absorbância para efeito de comparação. Os resultados obtidos (tabela V) mostram que o aumento do volume da fase aquosa dificulta a extração de perrenato.

TABELA V

EXTRAÇÃO DE PERRENATO			
Variação do volume da fase aquosa: $[Cu^{2+}] = 1,87 \times 10^{-2} M$; $[N_3^-] = 1,25 \times 10^{-2} M$; dipiridila no solvente 18 mg/ml			
volume aquoso ml	ReO_4^- presente μg	absorbância encontrada	absorbância esperada
1,00	63,5	0,254	0,253
1,20	76,2	0,269	0,283
1,30	82,5	0,301	0,326
1,50	95,2	0,323	0,376

INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DOS ÍONS DE COBRE E AZOTETO NO REAGENTE

Para o estudo da concentração dos íons de cobre, o reagente foi preparado da seguinte maneira: 0,30 g de dipiridila, 2,50 ml de $CuSO_4 \times 5 H_2O$ 0,10 Molar, 2,50 ml de NaN_3 0,10 Molar e completado o volume à 10,0 ml com tampão ácido acético-acetado de pH = 5,2. Solvente: 18 mg de dipiridila por mililitro.

A tabela (VI) relata os resultados obtidos; verifica-se que a variação da concentração de íons de cobre tem pequena ou nenhuma influência sobre o andamento do processo.

TABELA VI

EXTRAÇÃO DE PERRENATO	
Variação da concentração de cobre na fase aquosa: $[\text{N}_3^-] = 1,25 \times 10^{-2} \text{ M}$; ReO_4^- presente 63,5 μg . Dipiridila no solvente 18 mg/ml. Volume da fase aquosa: 1,0 ml	
$[\text{Cu}^{2+}] \times 10^{-2} \text{ M}$	Porcentagem de absorção
1,25	44,0
1,87	44,1
2,50	44,3

Para se verificar a influência da concentração dos íons azoteto no reagente preparou-se o reagente da seguinte maneira: 0,30 g de dipiridila, 2,50 ml de CuSO_4 0,15 Molar, 2,50 ml de NaN_3 x Molar e completou-se o volume para 10,0 ml com tampão ácido acético - acetato de pH = 5,2. Os valores obtidos (tabela VII) mostram que a concentração de íons azoteto afeta a absorção da solução de referência, devendo ser mantida em nível relativamente baixo:

TABELA VII

EXTRAÇÃO DE PERRENATO	
Variação da concentração dos íons azoteto na fase aquosa. Volume da fase aquosa: 1,0 ml; ReO_4^- presente 63,5 μg ; $[\text{Cu}^{2+}] = 1,87 \times 10^{-2} \text{ M}$; dipiridila no solvente 18 mg/ml.	
$[\text{N}_3^-] \times 10^{-2} \text{ M}$	porcentagem de absorção
1,25	44,3
1,87	43,0
2,50	41,7
3,12	38,3
3,75	37,6

INFLUÊNCIA DO pH

O estudo da influência do pH do meio foi feito em dois grupos de experiências. No primeiro, visou-se estudar soluções do reagente de pH variável sempre com idênticas concentrações de íons cobre, azoteto e dipiridila. As extrações foram feitas com soluções do reagente tamponadas e, uma solução aquosa de perrenato (de pH = 5,20 correspondente ao pH da água) não tamponada.

No segundo, estabelecido o melhor pH para o reagente, procurou-se verificar a faixa de pH das amostras de perrenato não tamponadas favorável para a extração.

Os resultados são apresentados nas tabelas VIII e IX.

TABELA VIII

INFLUÊNCIA DO pH	
Reagente tamponado. ReO_4^- presente na fase aquosa: 63,5 μg	
Reagente pH dos tampões	porcentagem de absorção
3,60	39,6
4,60	42,1
5,20	44,0
5,30	43,8
5,40	44,0
5,50	44,2
7,00	42,3
8,00	42,8
9,00	42,4
10,00	41,1

As soluções de referência, "branco", extraídas com reagentes de pH 7,0 (tampão KH_2PO_4); 9,0 (tampão H_3BO_3); 10,0 (tampão H_3BO_3); são amareladas, provavelmente devido à interferência dos íons fostado e borato.

A região de pH escolhida para o reagente foi de 5,20 a 5,50 usando tampão ácido acético-acetado.

TABELA IX

INFLUÊNCIA DO pH	
ReO_4^- presente na fase aquosa: 63,5 μg . Reagente preparado com tampão de pH = 5,20. Amostras de ReO_4^- não tamponadas.	
pH da amostra de ReO_4^-	porcentagem de absorção
2,50	41,6
3,02	42,5
4,18	44,4
5,20	44,2
8,45	44,0
9,02	44,3
10,75	43,3
11,00	43,1
11,10	43,6
3,60(*)	39,1

(*) Esta amostra de ReO_4^- foi tamponada com ácido acético-acetato.

Os resultados das experiências mostram que a elevação do pH da amostra de perrenato, acima de 9 não proporciona bons resultados para a extração. Também em pH abaixo de 4,0, há remoção de azoteto pelo solvente, em forma de HN_3 , tornando-se insuficiente a concentração desse íon para garantir uma extração quantitativa de perrenato.

Os resultados obtidos ilustram que o pH do reagente deve ser ajustado entre 5 e 5,5, para se obter reprodutibilidade satisfatória e assegurar

a extração quantitativa. Quanto ao ajuste do pH das soluções a serem analisadas, a faixa de pH deve ser entre 4 e 9, como ilustra os dados da tabela IX. Por outro lado uma amostra de perrenato tamponada com ácido acético - acetato de pH = 3,60 conduziu a um resultado insatisfatório.

EFICIÊNCIA DA EXTRAÇÃO

Apesar das experiências anteriores terem mostrado a extração quantitativa do íon perrenato, a comprovação definitiva da eficiência da extração foi obtida em experiências de recuperação do perrenato contido na fase orgânica.

Tomaram-se amostras de perrenato e procedeu-se à extração da maneira usual. O volume de cada passagem do processo de extração foi vertido em hidróxido de sódio e, após o ajuste do pH, o perrenato foi reextraído nas condições habituais. Os resultados obtidos com diferentes concentrações de perrenato, apresentados na tabela X, mostram ser a extração quantitativa. As medidas foram espectrofotométricas.

TABELA X

EFICIÊNCIA DA EXTRAÇÃO			
Reversão do perrenato do extrato orgânico ao meio aquoso, seguida de nova extração. Valores de absorbância (*)			
ReO_4^- presente na fase orgânica $\mu\text{g/ml}$			
	25,4	28,6	31,8
sem reversão	0,298	0,337	0,372
com reversão	0,296	0,336	0,370
sem reversão	0,297	0,338	0,371
com reversão	0,295	0,335	0,373
sem reversão	0,296	0,339	0,372
com reversão	0,295	0,336	0,370

(*) valores determinados por método espectrofotométrico em $\lambda = 415 \text{ nm}$.

COEFICIENTE DE EXTRAÇÃO

A tabela XI, dá os resultados das experiências para se determinar o coeficiente de extração.

Os valores das medidas foram obtidos por via espectrofotométricas a $\lambda = 415 \text{ nm}$.

TABELA XI

COEFICIENTE DE EXTRAÇÃO 1,0 ml da fase aquosa e 1,0 ml de solvente	
ReO ₄ ⁻ presente na fase aquosa μg	porcentagem extraída
158,8	39,61
143,0	42,08
127,0	45,02

Pode-se verificar, pelos dados da tabela XI que a porcentagem de perrenato extraída numa só passagem, quando se empregam volumes iguais de fase aquosa e orgânica foi bastante baixa.

Convém notar que apenas a determinação do coeficiente de extração, nas condições convencionais, poderia conduzir à conclusão da impossibilidade de elaboração de um método quantitativo com base na reação em estudo. As experiências anteriores de reversão do produto extraído à fase aquosa e a reextração mostraram a eficiência da extração e consequentemente do método elaborado.

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA

Extrações efetuadas no intervalo de 20 - 25°C apresentaram sempre concordância de resultados.

ESTABILIDADE DO EXTRATO ORGÂNICO

A exposição da solução orgânica à luz difusa mantém suas características espectrais inalteradas durante dez horas. A exposição direta aos raios solares provocou descolorimento após uma hora porém as soluções que foram mantidas ao abrigo da luz, conservam-se inalteradas por muito tempo. Foi feito o controle da reprodutibilidade da medida durante um mês.

MÉTODO I

Os resultados relatados nas experiências anteriores permitiram estabelecer as condições de trabalho para o procedimento do método analítico.

CARACTERÍSTICAS ESPECTRAIS, LEI DE BEER E REGIÃO DE CONCENTRAÇÃO

O espectro de absorção da fase orgânica, ilustrado pela figura I, apresenta uma banda definida, com máximo em 415 nm.

FIGURA I

Espectro de absorção do extrato orgânico
12,7 $\mu\text{g ReO}_4^-/\text{ml}$

Os valores de absorvância, medidos em 415 nm mostraram perfeita proporcionalidade com a concentração de perrenato até aproximadamente $40,0 \mu\text{g}$ de ReO_4^- por mililitro do solvente (figura II).

A não obediência à lei de Lambert-Beer para concentrações mais elevadas, deve ser atribuída, conforme verificação experimental, à extração insuficiente com o número de passagens usualmente empregadas.

FIGURA II - Verificação da lei de Beer $\lambda = 415 \text{ nm}$

A tabela (XII) relata os valores experimentais.

TABELA XII

EXTRAÇÃO DE PERRENATO	
concentração de ReO_4^- no extrato orgânico $\mu\text{g/ml}$	absorbância
12,7	0,148
15,9	0,189
17,1	0,201
19,0	0,219
20,3	0,238
22,2	0,257
25,4	0,299
28,6	0,337
34,9	0,411

A faixa de concentração mais favorável para a determinação foi revelada pela aplicação do método de Ringbom (50) e da figura III depreende-se que fica compreendida entre 16,0 a 40,0 μg de ReO_4^- por mililitro de solvente orgânico ou seja entre 80 a 200 μg de ReO_4^- na fase aquosa.

FIGURA III

Curva padrão traçada segundo Ringbom

$\lambda = 415 \text{ nm}$

A tabela XIII mostra os valores obtidos experimentalmente.

TABELA XIII

EXTRAÇÃO DE PERRENATO	
concentração de ReO_4^- no ex- trato orgânico $\mu\text{g/ml}$	$(1 - T)\%$
6,4	17,5
9,5	24,4
12,7	28,8
15,9	35,2
17,1	37,0
19,0	39,6
20,3	42,2
22,2	44,6
25,4	49,8
28,6	54,0
34,9	61,2
38,1	64,1
41,3	67,4
44,4	69,0
50,2	71,0
60,1	73,2

PRECISÃO

A precisão do método espectrofotométrico foi avaliada pelos resultados de duas séries de determinações independentes de soluções com o mesmo teor de perrenato. Os resultados estão reunidos nas tabelas XIV e XV.

Fazendo-se a conversão da média e dos correspondentes limites de confiança de 95% (51) em termos de microgramas de perrenato encontradas na amostra obtém-se o valor de $64,0 \pm 0,7 \mu\text{g}$ e de $190,0 \pm 0,6 \mu\text{g}$.

TABELA XIV

ESTUDO DA PRECISÃO DO MÉTODO		
ReO ₄ ⁻ presente na fase aquosa: 64,0 µg.		
Valores de absorvância em 415 nm.		
0,147	0,151	0,153
0,154	0,153	0,148
0,150	0,147	0,150
0,148	0,148	0,144
0,156	0,150	0,148
0,145	0,146	0,155
0,144	0,145	
média: 0,149		
desvio médio: 0,0030		
estimativa do desvio padrão: 0,0036		
erro provável: 0,0017		

TABELA XV

ESTUDO DA PRECISÃO DO MÉTODO		
ReO ₄ ⁻ presente na fase aquosa: 190,0 µg.		
Valores de absorvância em 415 nm.		
0,443	0,447	0,443
0,445	0,443	0,444
0,445	0,442	0,449
0,439	0,445	0,445
0,444	0,443	0,441
0,449	0,441	0,448
0,441	0,440	
média: 0,443		
desvio médio: 0,0022		
estimativa do desvio padrão: 0,0030		
erro provável: 0,0014		

ESTUDO DAS INTERFERÊNCIAS

A influência de íons estranhos foi estudado procurando-se verificar o comportamento de cada íon, tanto isoladamente como na presença de perrenato.

Alguns íons devem ser preliminarmente eliminados ou o seu teor deve ser consideravelmente reduzido.

Íons nitrato não podem ser tolerados, pois proporcionam extratos com apreciável poder de absorção.

A eliminação do íon nitrato foi estudada com particular interesse, uma vez que a técnica empregada na elaboração do método de determinação de perclorato foi considerada um tanto inconveniente e trabalhosa (42).

Nos estudos semi-quantitativos, tanto para a determinação de perclorato como de perrenato, verificou-se a possibilidade de eliminar nitrato pela evaporação lenta da amostra tratada com ácido sulfúrico sob a ação de radiação infravermelha (49). Ao se procurar adaptar o procedimento para a determinação quantitativa com vistas à eliminação de concentrações bastante elevadas de nitrato, os resultados não foram satisfatórios.

Em consequência tentaram-se vários outros caminhos sem, todavia, se alcançarem melhores resultados até que se conseguiu pleno êxito mediante o tratamento com ácido fórmico, no próprio tubo de extração, sob a ação de radiação infra-vermelha. As condições de trabalho estabelecidas são as recomendadas no procedimento analítico à página 50.

Os resultados obtidos em amostras submetidas ao tratamento indicado são dados na tabela XVI.

TABELA XVI

ESTUDO DE INTERFERENTES Eliminação de íons nitrato		
NO_3^- presente μg	ReO_4^- presente μg	ReO_4^- encontrado μg
12 500	127,0	126,3; 126,4; 126,2
10 000	89,0	88,7; 88,6; 88,6

Íons cloreto inibem parcialmente a extração de perrenato proporcionando, na medida de absorção, valores mais baixos do que os esperados.

O tratamento adotado para a eliminação de íons cloreto também foi considerado passível de melhoria.

Tendo em vista o êxito obtido na destruição do nitrato e a simplicidade da técnica e levando em conta a extrema facilidade de eliminar cloreto por aquecimento brando com ácido nítrico, elaborou-se procedimento baseado no uso preliminar deste ácido e posterior eliminação do excesso de nitrato com ácido fórmico, como estabelecido anteriormente. As condições do tratamento são as indicadas no procedimento analítico à página 50.

Os valores obtidos, tabela XVII, mostram os resultados.

TABELA XVII

ESTUDO DE INTERFERENTES Eliminação de íons cloreto		
Cl^- presente μg	ReO_4^- presente μg	ReO_4^- encontrado μg
13 000	127,0	126,8; 126,5; 126,3
11 000	89,0	88,5; 88,3; 88,2

Íons tungstato, proporcionaram extratos com maior poder de absorção, quando presentes em teor superior a cem vezes o de perrenato. Dez mil microgramas de WO_4^{2-} em presença de 89,0 μg de ReO_4^- deram um erro de 5% na determinação espectrofotométrica.

Não houve, porém, dificuldade em resolver a interferência causada pelo referido ânion. A adição de fluoreto, na solução aquosa a ser extraída possibilitou excelentes resultados.

A tabela XVIII mostra os valores obtidos, quando se adicionou a 10.000 μg de WO_4^{2-} , 3.000 μg de fluoreto.

TABELA XVIII

ESTUDO DE INTERFERENTES Adição de 3.000 μg de F^-		
WO_4^{2-} presente μg	ReO_4^- presente μg	ReO_4^- encontrado μg
10.000	89,0	89,2; 89,4; 89,2
10.000	64,0	64,0; 64,3

Procurou-se eliminar a interferência de íons vanadato pela precipitação prévia com acetato de bário; o sulfato de bário formado ao se adicionar a amostra ao reagente não trouxe qualquer consequência no procedimento da extração de perrenato.

Os valores encontrados na determinação de perrenato, tabela XIX, foram mais baixos, devido talvez, a uma pequena coprecipitação de íons ReO_4^- .

TABELA XIX

ESTUDO DE INTERFERÊNCIAS Eliminação de vanadato		
Íons vanadato na solução original $\mu\text{g/ml}$	ReO_4^- presente μg	ReO_4^- encontrado μg
20.000	64,0	61,8; 61,9

A tabela XX reúne resultados obtidos na presença de íons que, nas condições de trabalhos descritas, não interferem.

TABELA XX

ESTUDO DE INTERFERÊNCIAS						
ReO ₄ ⁻ presente: 89,0 μg						
Íons estranhos μg		ReO ₄ ⁻ encontrado μg	Íons estranhos μg		ReO ₄ ⁻ encontrado μg	
MoO ₄ ²⁻	17.500	89,0; 89,1; 88,8	B ₄ O ₇ ²⁻	2.000	89,2	
H ₂ PO ₂ ⁻	5.000		89,0	HAsO ₄ ²⁻	3.250	89,1
HSO ₃ ⁻	5.000		88,8	F ⁻	6.250	88,9
BrO ₃ ⁻	12.500	89,0	SeO ₄ ²⁻	1.800	89,0	
IO ₃ ⁻	12.500	89,3	*Ac ⁻	17.500	89,0	
AsO ₂ ⁻	3.000	89,1	*HPO ₄ ²⁻	12.500	89,1	
C ₂ O ₄ ²⁻	625	88,8	SO ₄ ²⁻	20.000	89,0	
SeO ₃ ²⁻	1.250	89,0	TeO ₃ ²⁻	1.250	88,5	
CrO ₄ ²⁻	2.000	89,3	TeO ₄ ²⁻	2.000	89,2	

* Experiências realizadas com reagente não tamponado, pH das amostras 5,6.

Tendo em vista a importância da determinação na presença de molibdato, bem como na separação Mo - Re, procurou-se dar especial atenção a esta parte, realizando experiências adicionais para conhecer o limite de tolerância de MoO_4^{2-} .

Verificou-se, por método radioquímico, que a solução de partida pode chegar a conter 80.000 $\mu\text{g/ml}$ de MoO_4^{2-} , correspondendo, portanto a 40.000 μg na tomada da amostra, sem que haja extração.

As experiências foram realizadas com amostras contendo perrenato e molibdato marcado com ^{99}Mo ($T_{1/2} = 66 \text{ h}$). Procedeu-se a extração e mediu-se a atividade gama do elemento ($E\gamma = 741 \text{ KeV}$) nas fases aquosa e orgânica.

Os resultados mostraram que o molibdênio permaneceu totalmente na fase aquosa (*).

Para melhor controle, trabalhou-se com soluções contendo essa concentração máxima de molibdato na presença de teor mais alto de perrenato, ou seja de 190,5 $\mu\text{g/ml}$ na solução de partida, isto é, 95,3 μg na amostra usada. A medida espectrofotométrica, após a aplicação do método descrito, conduziu a valores plenamente satisfatório de 95,3 e 95,2 μg .

Cumprе assinalar que ions oxalato presentes em quantidades superiores à indicada na tabela XX devem ser eliminados pela precipitação preliminar mediante acetato de cálcio.

Nas experiências com ions cromato e tungstato ocorreu precipitação,

(*) As experiências foram realizadas em Detetor de NaI(Tl) e analisador multicanal (512 canais) da Nuclear Chicago. Agradecemos a gentileza de Eliza K. Tomida e Dr. Alcídio Abrão, do Instituto de Energia Atômica, que tornaram possível a determinação com molibdênio marcado.

que porém não prejudicou a determinação.

Verificou-se que a presença de cátions capazes de reagir com íons azoteto ou com dipiridila pode conduzir a valores inferiores aos esperados, na determinação de perrenato.

É aconselhável a eliminação preliminar desses íons, se bem que em baixos teores, alguns deles sejam toleráveis.

Realizaram-se experiências com a finalidade de trocar os íons em estudo com íons de sódio, pelo emprego de resinas de troca iônica. Realizaram-se ensaios com íons de ferro(III), crômio, cobalto, níquel e manganês.

Conseguiu-se eliminar com êxito os íons acima referidos com concentrações da ordem de 10.000 a 20.000 $\mu\text{g/ml}$.

EXECUÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO

Reagente: foi preparado da seguinte maneira: num balão volumétrico de 10,0 ml contendo cerca de 0,30 g de dipiridila, adicionar 2,5 ml de solução de CuSO_4 0,15 M e aquecer em banho maria a 50-60°C, para facilitar a dissolução. Juntar 2,5 ml de solução 0,10 M de NaN_3 e completar o volume com tampão de pH = 5,2, preparado com ácido acético - acetado de sódio 0,2 M. Conservar em luz difusa.

Solvente: solução de 2,2'-dipiridila em metil, isobutilcetona: 15-20 mg/ml, mantida ao abrigo da luz.

PROCEDIMENTO

Transferir para um tubo de ensaio com rolha esmerilhada 0,50 ml do reagente e 0,50 ml da amostra de perrenato. Adicionar aproximadamente 2,0 ml

de solvente, agitar e centrifugar durante alguns segundos. Remover a camada orgânica transferindo-a para um balão volumétrico de 5,0 ml com o auxílio de uma pipeta de extração. Repetir, a extração três vezes com aproximadamente 1,0 ml de solvente, recolhendo-se os extratos no mesmo balão. Completar o volume com o solvente. Conservar ao abrigo da luz.

Leu-se a transmitância do extrato orgânico a 415nm: contra uma solução de referência obtida pelo mesmo andamento, na ausência de ions perrenato (0,50 ml de água).

Na presença de cloreto, nitrato ou tungstato proceder da seguinte maneira:

Presença de nitrato: pipetar 0,50 ml da amostra contendo nitrato e perrenato no próprio tubo em que se fará a extração. Submeter à evaporação sob radiação infravermelha. Tratar a seguir com 0,5 ml de ácido fórmico 98% e submeter novamente à ação de radiação I.V. até a secagem. Repetir este último tratamento mais quatro vezes. Acrescentar a seguir 0,50 ml de água e e proceder à extração de maneira usual.

Presença de cloreto: pipetar 0,50 ml de uma solução contendo cloreto e perrenato no tubo de extração. Submeter a evaporação sob radiação infravermelha. Juntar 0,1 ml de ácido nítrico concentrado e submeter novamente à ação de radiação I.V. Cloreto e o excesso do ácido são eliminados, permanecendo nitrato em quantidade dequivalente ao ânion eliminado. Proceder a seguir ao tratamento com ácido fórmico, como indicado acima.

Presença de tungstato: adicionar preliminarmente 0,05 ml (1 gota) de solução 6% de fluoreto de sódio à amostra a ser extraída e prosseguir conforme descrito.

4460

MÉTODO II

Com o objetivo de elevar a sensibilidade do método exposto, considerou-se a possibilidade de estudar a determinação de perrenato empregando espectrometria de absorção atômica como técnica de medida indireta de cobre, após a extração com metil, isobutilcetona.

A extração de perrenato, foi conduzida da maneira indicada na página 49.

Foi possível estabelecer um método analítico de determinação de perrenato, tendo-se em vista a proporcionalidade obtida entre absorbância e concentração de perrenato.

A tabela XXI dá os valores experimentais obtidos. A figura IV, em que os valores de porcentagem de absorção são transformados em absorbância, mostra a validade do método analítico.

TABELA XXI

EXTRAÇÃO DE PERRENATO	
concentração de ReO_4^- no extrato orgânico $\mu\text{g/ml}$	absorbância
3,2	0,0595
4,4	0,0867
6,4	0,126
9,5	0,192
12,7	0,253
15,9	0,310
17,1	0,326
19,0	0,353

FIGURA IV

Verificação da proporcionalidade entre concentração de perrenato e absorbância
(Método II).

Pela figura IV, conclui-se que a região de concentração mais favorável para a aplicação do método se localiza entre 3,0 a 16,0 $\mu\text{g/ml}$ de ReO_4^- , na diluição final ou seja entre 15 a 80 μg de ReO_4^- na fase aquosa.

Eventualmente, poder-se-á explorar as possibilidades de um aumento de sensibilidade na determinação de perrenato em se medindo o teor de cobre extraído em escala multiplicada, já que os valores da tabela XXI foram obtidos em escala = 1.

INTERFERÊNCIAS

Estudou-se, apenas a influência dos íons estranhos mais importantes na determinação de perrenato e, controlou-se a eficiência das técnicas já adotadas para a eliminação de cloreto e nitrato. O tratamento com ácidos nítrico e fórmico, já mencionado, conduziu a bons resultados.

Quanto ao tungstato, adicionam-se 1.500 μg de fluoreto a amostra a ser extraída.

A tabela XXII reúne os resultados obtidos.

TABELA XXII

ESTUDO DE INTERFERENTES		
ReO_4^- presente: 47,0 μg		
Ions estranhos μg		ReO_4^- encontrado μg
MoO_4^{2-}	12.000	47,0
WO_4^{2-}	7.500	47,1
F^-	3.000	47,0
$\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$	2.000	47,0
SO_4^{2-}	15.000	47,0
NO_3^-	6.000	46,4
Cl^-	6.000	46,6
* Ac^-	10.000	47,0
* HPO_4^{2-}	7.000	47,0

* reagente não tamponado.

IV. ESTUDO DO COMPOSTO EXTRAÍDO

Para se obter esclarecimento sobre a natureza do composto extraído foi feita uma série de experiências tanto por meio de ensaios analíticos como pela isolamento do composto extraído na fase orgânica.

ANÁLISE DO EXTRATO ORGÂNICO

Determinou-se no extrato orgânico o teor de perrenato e de cobre.

a) A determinação de perrenato foi baseada no próprio método apresentado.

Tendo-se já comprovado que a extração do íon perrenato é quantitativa através dos resultados obtidos pela reversão do extrato orgânico à fase aquosa seguida de uma reextração, o valor de absorvância do extrato é, em si, indicativo do conteúdo de perrenato na fase orgânica.

Procedeu-se à extração de perrenato de concentrações originais de 254,0 e 285,8 $\mu\text{g/ml}$.

Extratos obtidos a partir de cinco amostras de cada uma das soluções originais foram reunidos para dispor-se de um volume final de 25,0 ml. Em ambos os casos as extrações foram acompanhadas de um branco.

As leituras de absorvância das soluções orgânicas puderam dar os valores das concentrações de perrenato na fase cetônica. Os resultados estão reunidos na tabela XXIII.

TABELA XXIII

Determinação do teor de ReO_4^- no extrato orgânico Absorbância em 415 nm		
	absorbância	molaridade de ReO_4^-
Extrato I	0,302	$1,01 \times 10^{-4}$
Extrato II	0,335	$1,14 \times 10^{-4}$

- b) A determinação de cobre foi efetuada mediante a titulação das amostras dos extratos I e II, por meio de solução 10^{-3} Molar de EDTA como titulante e PAN, dissolvido em metil, isobutilcetona, como indicador (52).

Procedeu-se da mesma maneira com a solução de referência (branco). Os resultados experimentais estão na tabela XXIV.

TABELA XXIV

EDTA gasto, ml			
	extrato	sol.ref.	diferença
extrato I	1,225	0,190	1,035
extrato II	1,340	0,190	1,150

Tendo-se em vista que $M_{Cu} = \frac{ml \text{ EDTA} \times C \text{ EDTA}}{ml \text{ sol. Cu}}$ calcularam-se que as concentrações de cobre nos extratos I e II são $1,035 \times 10^{-4} \text{ M}$ e $1,150 \times 10^{-4} \text{ M}$.

Os resultados ilustram que cobre e perrenato estão presentes na fase cetônica na proporção molar 1:1.

Dipiridila, usada em excesso no próprio solvente e ions azoteto, extraídos também como HN_3 não foram determinados, pois teria sido difícil conhecer com exatidão analítica os referidos componentes.

Prova para o íon sulfato deu resultado negativo.

ISOLAÇÃO DE COMPOSTOS

Foram reunidas amostras de extrato e por evaporação lenta ao ar, isolaram-se pequenos cristais brilhantes, de cor verde musgo.

A tabela (XXVII) relata os testes de solubilidade do composto em diversos solventes. Foi tirado um espectro de absorção desse composto em metil, isobutilcetona previamente agitada com solução ligeiramente ácida de azoteto de sódio (figura V).

O espectro de absorção dessa solução mostrou-se idêntico ao do extrato obtido no processo analítico.

Em face da dificuldade de obter, por esse modo, quantidade do composto que possibilitassem realizar as análises necessárias ao conhecimento de sua composição, procurou-se isolar do próprio meio aquoso a substância desejada.

Após várias tentativas, conseguiu-se obter de soluções aquosas com teor adequado de ions de cobre e azoteto, dipiridila e perrenato, cristais verdes muito bem formados e brilhantes, com aspecto placóide quando observa-

dos ao microscópio.

Partindo-se de soluções com teor relativamente baixo de dipiridila, foi possível obter uma substância de cor verde amarelada, de aspecto pulverulento.

ANÁLISE DOS COMPOSTOS ISOLADOS

Para se obter soluções dos compostos isolados usou-se hidróxido de sódio e posteriormente ácido sulfúrico para o ajuste de pH conveniente.

O ion perrenato foi determinado pela aplicação do próprio método elaborado neste trabalho.

O teor de cobre foi avaliado por meio de titulação com EDTA 10^{-3} Molar e uso de PAN como indicador. O método foi o convencional segundo indicação de Flaschka (52).

Carbono, hidrogênio e nitrogênio foram avaliados através de análises executadas no Laboratório de Microanálises Alfred Bernhardt, Mulheim, Alemanha.

Tendo-se conhecimento do teor de carbono, de hidrogênio e de nitrogênio calculou-se facilmente o teor do ion azoteto presente nos dois compostos em estudo.

FIGURA V

Espectros de absorção

a) $\text{CuN}_3(\text{dipy})_2\text{ReO}_4$ isolado do extrato orgânico.

b) $\text{CuN}_3(\text{dipy})_2\text{ReO}_4$ do método analítico: 25,4 $\mu\text{g/ml}$ na fase orgânica.

Os resultados das análises de cobre e perrenato dos compostos isolados a partir da fase aquosa estão nas tabelas XXV e XXVI.

TABELA XXV

$\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{dipy})$ - Determinação de cobre Amostra I: 6,50 mg em 10,0 ml. Amostra II: 7,31 mg em 10,0 ml			
amostra	volume empregado ml	EDTA gasto ml	% encontrada
I	1,00	2,150	21,01
II	1,00	2,440	21,20
$\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{dipy})_2\text{ReO}_4$ - Determinação de cobre Amostra I: 7,70 mg em 10,0 ml Amostra II: 7,22 mg em 10,0 ml			
amostra	volume empregado ml	EDTA gasto ml	% encontrada
I	1,00	1,180	9,49
II	1,00	1,070	9,41

TABELA XXVI

$\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{dipy})_2\text{ReO}_4$ - Determinação de perrenato Amostra I: 7,90 mg em 10,0 ml Amostra II: 7,22 mg em 10,0 ml			
amostra	volume empregado ml	absorbância em 415 mμ	% encontrada
I	0,50	0,339	36,96
II	0,50	0,319	37,67

Os resultados gerais das análises revelaram a composição correspondentes às fórmulas brutas: $\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{dipy}) - \text{C}_{10}\text{H}_8\text{CuN}_8$ (P.M. = 303,80) e $\text{CuN}_3(\text{dipy})_2\text{ReO}_4 - \text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{CuReN}_7\text{O}_4$ (P.M. = 668,17).

Os resultados são os seguintes:

Calculado %	Encontrado %
Cu = 20,97	Cu = 21,20; 21,01
N_3^- = 27,67	N_3^- = 27,22
C = 39,54	C = 38,94
H = 2,65	H = 2,76
N = 36,89	N = 36,30

Calculado %	Encontrado %
Cu = 9,51	Cu = 9,49; 9,41
N_3^- = 6,29	N_3^- = 6,32
ReO_4^- = 37,44	ReO_4^- = 36,96; 37,67
C = 35,95	C = 37,84
H = 2,42	H = 2,79
N = 14,68	N = 13,93

Embora os valores calculados para carbono e hidrogênio sejam próximos nos dois compostos, os resultados experimentais obtidos dos teores para nitrogênio, comprovam as fórmulas moleculares previstas.

Ficaram estabelecidos os métodos de preparação dos compostos (ver no Capítulo VII).

Na tabela XXVII estão reunidos os dados referentes aos testes de solubilidade dos compostos isolados da fase aquosa, mostrando serem idênticas as características de solubilidade do composto que contém rênio quer isolado da fase aquosa quer do próprio meio orgânico.

TABELA XXVII

Solubilidade em solventes orgânicos do composto $\text{CuN}_3(\text{dipy})_2\text{ReO}_4$ (isolado do meio orgânico e do aquoso).		
Solvente	$\text{CuN}_3(\text{dipy})_2\text{ReO}_4$ isolado do ex- trato orgânico	$\text{CuN}_3(\text{dipy})_2\text{ReO}_4$ isolado da fase aquosa
nitrometano	+++	+++
nitrobenzeno	+++	+++
acetona	++	++
metanol	++	++
etanol	++	++
clorofórmio	+	+
benzeno	0	0
acetato de etila	0	0
tetracloreto de carbono	0	0
metil, isobutilcetona à frio	+	+
metil, isobutilcetona à quente	++	++
metil, isobutilcetona + + dipiridila	+++	+++
metil, isobutilcetona + + dipiridila previamente agitado com NaN_3 pH = 5	++++	++++
++++ muito solúvel; +++ solúvel; ++ medianamente solúvel; + ligeiramente solúvel; 0 insolúvel.		

As soluções em metil, isobutilcetona previamente agitada com solução de azoteto de sódio pH = 5 dos dois compostos diferem pouco em suas características espectrais como se depreende da figura VI.

FIGURA VI

Espectros de absorção em metil, isobutilcetona contendo dipiridila e HN_3 dos compostos.

a) $\text{Cu}(\text{N}_3)_2\text{dipy}$;

b) $\text{CuN}_3(\text{dipy})_2\text{ReO}_4$

As diferenças entre os dois espectros ficam, porém, mais evidentes, quando se comparam as soluções obtidas em nitrometano. É o que mostra a figura VII. Há um deslocamento das bandas de absorção para comprimentos de onda maiores.

FIGURA VII

Espectros de absorção em nitrometano dos compostos:

a) $\text{Cu}(\text{N}_3)_2\text{dipy}$;

b) $\text{CuN}_3(\text{dipy})_2\text{ReO}_4$.

MEDIDAS DE CONDUTÂNCIA

Determinou-se a condutância da solução de $\text{CuN}_3(\text{dipy})_2\text{ReO}_4$ em nitrobenzeno. O composto apresenta comportamento de eletrólito, com valores de condutância molar próximos aos dos eletrólitos 1:1. (43,53)

ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRA-VERMELHO (*)

Para melhor caracterização do composto $\text{CuN}_3(\text{dipy})_2\text{ReO}_4$ (isolado ou da fase aquosa ou do extrato orgânico) foram determinados os espectros de absorção na região de 400 a 4.000 cm^{-1} (Figura VIII e IX).

Os dois espectros mostraram-se idênticos e notou-se uma banda acentuada na região de 2.030 cm^{-1} correspondente à frequência vibracional de estiramento do ion N_3^- . A banda simétrica na região de 910 cm^{-1} refere-se ao ion ReO_4^- , mostrando que a simetria T_d desse ânion não foi alterada e que o mesmo não se acha coordenado ao ion central, fato, perfeitamente de acordo com os estudos já feitos.

Não há indicação da presença de moléculas de água nas substâncias examinadas.

(*) Os espectros foram determinados (emulsão em nujol entre placas de KBr) em aparelho Perkin Elmer, mod. 337, tendo se encarregado da execução o Dr. Geraldo Vicentini, a quem agradecemos a gentileza.

FIGURA VIII

Espectro de $\text{CuN}_3(\text{dipy})_2\text{ReO}_4$, isolado da fase aquosa, na região do infra-vermelho.

FIGURA VIII

Espectro de $\text{CuN}_3(\text{dipy})_2\text{ReO}_4$, isolado da fase aquosa, na região infra-vermelho.

FIGURA IX

Espectro de $\text{CuN}_3(\text{dipy})_2\text{ReO}_4$, isolado do extrato orgânico na região do infra-vermelho.

FIGURA IX

Espectro de $\text{CuN}_3(\text{dipy})_2\text{ReO}_4$, isolado do extrato orgânico na região infra-vermelho.

ESPECTRO DE REFLEXÃO

Quanto à natureza da substância sólida, foi possível relacioná-la com a da solução em metil, isobutilcetona por medidas de espectro de reflexão. A figura X traz para fins comparativos, os espectros em que as absorbâncias da solução cetônica são comparadas com os inversos dos log da fração da intensidade de luz refletida. Tais medidas têm somente significado qualitativo, mostrando porém que não há modificações profundas na passagem de sólido para solução. Comparações desse tipo foram feitas por outros autores (54,55).

FIGURA X

- a) Espectro de reflexão de $\text{CuN}_3(\text{dipy})_2\text{ReO}_4$.
 b) Espectro de absorção de $\text{CuN}_3(\text{dipy})_2\text{ReO}_4$ em metil, isobutilcetona contendo dipiridila.

V. PROVA DE TOQUE PARA A IDENTIFICAÇÃO DE PERIODATO

ESTUDOS PRELIMINARES

Como foi verificado anteriormente, ions periodato também são extraíveis em condições idênticas às adotadas para perclorato, sendo lícito atribuir-se, por analogia, a fórmula $\text{Cu N}_3(\text{dipy})_2 \text{IO}_4$ ao composto formado (42).

A interferência de periodato na determinação de perclorato foi evitado pela redução preliminar a iodato por arsenito em presença de hidrogenocarbonato (42).

Também se observou que ions periodato poderiam ser extraídos de meio aquoso contendo ions de manganês(II), azoteto e dipiridila (56).

Considerando que essa extração deveria proporcionar maior seletividade, pareceu interessante retomar a referida observação, ainda inteiramente inexplorada; para um estudo sistemático, tendo em mente que o interesse analítico, no caso do Ion periodato, reside principalmente na possibilidade de identificá-lo ou determiná-lo na presença de iodato.

Constatou-se logo a extractibilidade do ion periodato, ao lado da absoluta impossibilidade de extrair iodato, mesmo em teores bastante elevados. Também se verificou que o extrato orgânico apresentava características espectrais favoráveis (figura XI).

O estudo sistemática visando estabelecer as melhores condições experimentais de trabalho foi conduzido para verificar inicialmente o efeito

FIGURA XI

Espectro de absorção do extrato cetônico obtido de soluções aquosas contendo manganês(II), azotêto, 2,2'-dipiridila e periodato.

Concentração de 10^{-4} 12 $\mu\text{g/ml}$ no extrato orgânico.

da variação da concentração de Mn(II) em função de três solventes diferentes: acetato de n-butila, anisol e metil, isobutilcetona.

O reagente foi preparado levando em conta observações preliminares. Usou-se balão volumétrico de 10,0 ml, contendo 0,30 g de dipiridila, 2,5 ml de azoteto de sódio 0,1 M, 2,5 ml de sulfato de manganês de concentração variável e tampão ácido acético - acetato, de pH 5,2 até completar o volume.

Empregaram-se sempre 0,50 ml da amostra e 0,50 ml do reagente, procedendo-se a três extrações sucessivas com 2,0; 2,0 e 1,0 ml, respectivamente, de meio orgânico, consistente de uma solução de dipiridila no solvente escolhido, na proporção de 20 mg/ml.

Realizaram-se sempre testes qualitativos, pela observação visual do extrato e avaliação da cor produzida, bem como medidas espectrofotométricas na região de absorção máxima: 440 nm.

Adotou-se a convenção habitual para indicar a avaliação dos testes qualitativos, ou seja: +++ forte; ++ média; + fraca.

Apresentação dos resultados obtidos.

TABELA XXVIII

Influência da variação das concentrações de íons manganês(II) Soluções aquosas de sulfato de manganês contendo íons azoteto, 2,2'-dipiridila e periodato: 6 µg (0,15 ml) de fase aquosa e 0,15 ml de solvente)							
Solvente	Concentração Molar de Mn(II) de partida para a preparação do reagente						
	0,20	0,30	0,35	0,40	0,50	0,60*	0,70*
acetato de n-butila	+	+	+	+	+	+	+
anisol	+	+	+	+	+	+	+
metil, isobutilcetona	+	+	+	++	+++	+++	+++

TABELA XXIX

Influência da variação das concentrações de íons manganês(II) (volume da fase aquosa: 1,00 ml). %T em 440 nm.							
Solvente	Concentração Molar de Mn(II) de partida para a preparação do reagente.						
	0,20	0,30	0,35	0,40	0,50	0,60*	0,70*
acetato de n-butila	99,0	98,0	99,5	98,0	98,5	99,0	99,0
anisol	98,0	99,0	98,0	98,0	96,2	97,0	94,5
metil, isobutilcetona	97,0	95,0	92,0	92,0	81,8	83,0	81,0

* o reagente apresentou turvação, após algumas horas.

Pelos dados obtidos, pôde-se concluir quanto a conveniência de fixar a concentração de sulfato de manganês em 0,50 M e de usar-se porém maior volume do reagente. Realizaram-se, por isso, experiências empregando 1,0 ml, 2,0 ml e 3,0 ml de reagente para a determinação de periodato.

O emprego de 2,0 e 3,0 ml, todavia, conduziu a provas em branco (solução de referência) ligeiramente amareladas, razão porque foi escolhida, definitivamente, o volume de 1,0 ml.

Abaixo estão alguns resultados obtidos.

TABELA XXX

Extração de periodato, iodato e nitrato (volume da fase aquosa 1,50 ml)		
Amostra	μg	% Transmitância a 440 nm
IO_4^-	60,0	65,0
NO_3^-	20.000	92,0
IO_3^-	25.000	100,0

Os resultados mostram a possibilidade de se chegar à determinação de periodato em presença de teores muito mais elevados que os de iodato. Também se pode admitir que teores menos elevados de nitrato do que os empregados nas experiências descritas, talvez possam ser tolerados.

Prosseguindo as experiências com o objetivo, ainda, de acertar todas as condições de trabalho, tendo em vista o apreciável número de variáveis, procurou-se conhecer a influência:

- I) concentração de dipiridila,
- II) concentração de NaN_3 ,
- III) pH no reagente, e adotou-se o seguinte procedimento: o reagente foi sempre preparado, usando-se um balão volumétrico de 10,0 ml, contendo x gramas de dipiridila, 2,5 ml de NaN_3 x Molar, 2,5 ml de MnSO_4 0,50 Molar e tampão ácido acético - acetato de pH x até completar o volume.

A concentração de dipiridila foi variada de 0,2 g a 0,5 g, não se ultrapassando esse valor, por se ter atingido o limite de sua solubilidade. Verificou-se, entretanto, que o aumento de dipiridila favorece a extração.

Partindo-se de azoteto de sódio 0,10 M, chegou-se a uma concentra-

ção de NaN_3 0,30 M, mas, em virtude do aparecimento de turvação, após algum tempo, preferiu-se trabalhar com soluções 0,15 M.

A variação do pH, mediante o uso de tampões de ácido acético - acetato de composições diferentes permitiu estudar o efeito na faixa de 4,0 a 5,6, tendo-se observado os melhores resultados em pH 4,6.

As experiências foram feitas sempre com soluções de periodato, contendo na amostra de partida 121 $\mu\text{g/ml}$ de KIO_4 , mas uma vez realizado o estudo descrito e padronizadas as condições para o reagente realizou-se uma série de determinações com teores diferentes de periodato, ou seja, tomando amostras com concentração inicial de 40, 81, 121 e 161 $\mu\text{g/ml}$.

Procedendo-se à extração, de acordo com o procedimento usual (três extrações sucessivas empregando 2,0; 2,0 e 1,0 ml de solvente) encontraram-se resultados, na medida espectrofotométrica, que mostraram proporcionalidade entre concentração e absorbância, conforme se depreende da figura XII.

Julgou-se conveniente, todavia, verificar a influência do tempo de contacto entre a amostra e o reagente, antes de se proceder à extração, pois esse fator poderia eventualmente constituir outra variável importante.

Repetindo-se as experiências correspondentes à série anterior, com reagente recém preparado, após uma hora e trinta minutos e aguardando ainda cinco minutos para a adição do solvente, obtiveram-se os seguintes resultados, levados à figura XIII.

FIGURA XII

Verificação da lei de Beer

λ , 440 nm

FIGURA XIII

Verificação da lei de Beer

λ , 440 nm

Como se pode observar, apesar da proporcionalidade entre as medidas de absorbância e as concentrações, os valores não concordam, em termos absolutos, com os da série anterior.

Tal discrepância talvez possa ser atribuída à possibilidade de se formarem espécies diferentes, fato que se tentará averiguar em fase futura. Pensou-se, porém em aproveitar de imediato os resultados obtidos para fins qualitativos.

Efetivamente, considerando a importância de se aproveitar as observações feitas para elaborar uma prova de toque com o objetivo de identificar periodato, em baixo teor, na presença de iodato, realizou-se trabalho sistemático nesse sentido.

IDENTIFICAÇÃO DE PERIODATO

Ao se examinar a literatura referente a periodato encontrou-se um volume grande de trabalho nos quais o emprego desse íon possibilita a análise e identificação de compostos orgânicos (57).

Na química inorgânica, Willard e Greathouse (58) estabeleceram um método analítico da identificação e determinação de manganês através da formação de permanganato pela ação de periodato.

Feigl (59) aproveitou esta reação adaptando-a na detecção de periodato numa prova de toque, íons permanganato formados são identificados posteriormente com tetrametil-p-diaminodifenilamino. O teste permite identificar 0,5 µg de IO_4^- .

Feigl (59) propôs também, a reação com sais de manganês(II) em solução de ácido fosfórico, visando obter outra reação para íons periodato. A

formação de íons coloridos de $\left[\text{Mn}(\text{PO}_4)_2\right]^{3-}$ possibilitou identificar 0,5 μg de IO_4^- .

Quando se aquece solução de cobre(II) com certos agentes oxidantes e na presença de periodato, aparece uma coloração vermelha devido à formação de um ânion complexo de Cu(III). Periodato é responsável pela cor (60). Feigl e Uzel (61) utilizaram essa reação para identificação de periodato em duas provas. A primeira emprega sulfato de cobre(II) e persulfato como agente oxidante, possibilitando detectar 2 μg de IO_4^- . A segunda utiliza a interferência de periodato sobre o efeito catalítico de sais de cobre(III) na reação entre Mn(II) e hipobromito. Esta reação normalmente se processa com formação de dióxido de manganês, mas na presença de pequenas quantidades de sais de cobre, forma permanganato.

A ativação de hipobromito é devida à formação intermediária de IO_4^- de cobre(III) o qual oxida posteriormente MnO_2 a MnO_4^- , com regeneração do IO_4^- de cobre(II).

O teste é muito sensível e permite identificar 0,5 μg de HIO_4 .

Berka (62) descreveu um método de detecção de periodato que se baseia na luminescência violeta de uma solução que contém luminol, NH_4OH , H_2O_2 e íons IO_4^- .

Nai K'uei Ch'en e Mei Chen Hsu (63) identificaram periodato através do aparecimento de coloração violeta produzida pela reação de plasmochin com íons IO_4^- .

Bastianutti (64) descreveu uma separação e identificação de periodato e iodato pela técnica de cromatografia em papel. A fase móvel: álcool isopropílico - hidróxido de amônio - água - ácido tricloroacético deve correr durante 15 horas. Manchas para IO_4^- são reveladas com sulfato de N,N'-dimetil-p-fenilenodiamina em ácido acético.

EXECUÇÃO DA PROVA DE TOQUE: CONDIÇÕES DE TRABALHO E SENSIBILIDADE

Com base no estudo quantitativo descrito o reagente foi preparado, num balão volumétrico de 5,0 ml contendo 0,25 g de dipiridila; adicionar 1,3 ml de solução de sulfato de manganês 0,5 M e aquecer em banho maria a 50 - 60°C, para facilitar a dissolução; juntar 1,3 ml de solução 0,15 M de azoteto de sódio e completar o volume com tampão de pH 4,6 preparado com ácido acético e acetato de sódio 0,2 M. Conservar em luz difusa. O reagente deve ser preparado diariamente.

Solvente: solução de 2,2'-dipiridila em metil, isobutilcetona de concentração 15-20 mg/ml, mantida ao abrigo da luz.

PROCEDIMENTO

Executar a prova em microtubo com uma gota de solução, três gotas de reagente e três gotas de solvente. Pode-se perceber nitidamente o aparecimento de cor amarela na camada orgânica produzida pela presença de 0,5 µg de periodato na fase aquosa.

Observar-se que se o volume aquoso for maior, a sensibilidade decrescerá, não sendo possível identificar esse teor de periodato. Não há, porém, dificuldade em manter o volume total conforme descrito.

ESTUDO DAS INTERFERÊNCIAS

O estudo dos ânions interferentes foi feito realizando o procedimento citado acima e tomando em cada caso uma gota da solução que continha 1,0 µg de IO_4^- e uma quantidade muito maior que o íon estudado. Paralelamente, outra série de experiências foi feita com a mesma quantidade do íon interferente e não estando presente IO_4^- .

Preliminarmente, deve-se assinalar que foi possível identificar o periodato ($1 \mu\text{g/gota}$) em solução saturada de iodato, ou seja, na presença de aproximadamente $5.000 \mu\text{g}$ de IO_3^- .

Também se verificou que o teor de periodato, correspondente ao limite de identificação citado, de $0,5 \mu\text{g}$, pode ser identificado sem dificuldade na presença de $5.000 \mu\text{g}$ IO_3^- .

Nos demais casos, cujos resultados constam da tabela XXXI, verificou-se, por meio de grupos de experiências, com teor crescente do ânion estranho, qual o limite de tolerância de cada um, expresso em microgramas.

TABELA XXXI

Tolerância do ion estranho em μg			
IO_3^-	5.000	HASO_4^{2-}	250
* NO_3^-	3.000	HPO_4^{2-}	50
ClO_3^-	2.000	$\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$	500
BrO_3^-	2.000	H_2PO_2^-	250
SO_4^{2-}	3.000	ASO_2^-	10
* ClO_4^-	400	HPO_3^{2-}	50
* ReO_4^-	400	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	250
Cl^-	1.500	SeO_3^{2-}	500
Br^-	2.000	SeO_4^{2-}	500
F^-	100	TeO_4^{2-}	300
Ac^-	1.000	MoO_4^{2-}	10
CO_3^{2-}	100	WO_4^{2-}	10
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	200		

* após alguns minutos aparecimento de cor devido à presença dos ions ClO_4^- , ReO_4^- ou NO_3^- .

A determinação dos limites de identificação e diluição em conformidade com as definições de Feigl (65) levou aos seguintes resultados:

limite de identificação: $0,45 \mu\text{g}$ de 10_4^-

limite de diluição: 1 : 100.000

VI. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES GERAIS

O estudo sistemático realizado veio confirmar a coincidência de comportamento do íon perrenato com o perclorato, na reação investigada.

Tal coincidência se observou quer no processo de extração com os vários solventes usados, em que as mesmas limitações em relação às características da molécula orgânica foram notadas, quer no estabelecimento das condições de trabalho.

Também o composto isolado e que se identifica com o extraído, $\text{CuN}_3(\text{dipy})_2 \text{ReO}_4$, corresponde ao que contém perclorato e, deve pois ser acrescido ao rol daqueles, anteriormente mencionados, em que o cobre(II) aparece como pentacoordenante.

Quanto à sensibilidade do método analítico, expressa em função de $\mu\text{g/ml}$ de ReO_4^- determináveis por via espectrofotométrica, compreende-se que o valor não seja tão favorável como o obtido para ClO_4^- , uma vez que, embora a absorvidade molar seja idêntica, o peso atômico do rênio é muito maior do que o do cloro.

O aumento da sensibilidade e o conseqüente alargamento da faixa de concentração apropriada para a determinação quantitativa não foi, desta vez,

obtida mediante o recurso análogo ao utilizado no caso do perclorato, ou seja, pela adição no meio orgânico de um reagente para íons de cobre, como o dietilditiocarbamato.

Preferiu-se adotar outra técnica, a da espectrometria de absorção atômica. O resultado, em termos de aumento da sensibilidade foi praticamente o mesmo, pois, em ambos, os estudos, alcançou-se, para os valores correspondentes nos limites inferiores de cada um dos métodos, uma relação de 1:5.

A espectrometria de absorção atômica, porém, facilitou a execução do trabalho experimental e a sua aplicação diretamente no meio orgânico proporcionou resultados mais favoráveis do que em solução aquosa, como pôde ser comprovado.

A separação e determinação de perrenato de grandes concentrações de molibdato, mediante um procedimento bastante simples, constituem características dignas de nota.

Na verdade, como se pode depreender da exposição feita na parte introdutória, o método estabelecido por Tribalat (5-7), com base na extração do perrenato de tetrafenilarsônio, tetrafenilfosfônio ou de trifenilbenzilfosfônio é de grande sensibilidade e também tecnicamente simples no que diz respeito à separação. A determinação do perrenato extraído, é efetuada por meio de tiocianato em meio redutor, de acordo com o método de Geilmann (25), procedimento este, porém sujeito a condições experimentais bastante controladas, conforme se depreende inclusive dos comentários de Jordanov e Pavlova (66).

Relativamente à não extractibilidade de molibdato, parece interessante assinalar que observações feitas durante o controle radioquímico, mencionado a página 48, mostraram que o tecnétato presente na amostra deixou de ser detectado após procedida a extração, levando a crer que tenha passado para a fase orgânica.

Tal fato mostraria um comportamento do tecnétato análogo ao do perrenato, conforme se havia admitido anteriormente (42) e abre a possibilidade para um estudo em maior profundidade visando resolver o importante problema da separação do elemento produzido artificialmente a partir do ^{99}Mo (9,67,68).

Convém ainda mencionar que no decorrer dos trabalhos observou-se que tricloroacetato é extraível analogamente a perclorato ou perrenato, ao contrário do que ocorre com o mono e dicloroacetatos. Essa diferença de comportamento poderá, eventualmente, ser aproveitada para fins analíticos.

No que diz respeito ao estudo realizado com o íon periodato, a seletividade conseguida pelo emprego de íons manganês, em lugar de cobre(II), valoriza a reação, sendo principalmente digna de nota a separação que ocorre de iodato.

Efetivamente, como foi demonstrado, este último íon, mesmo em teores muito elevados, não é extraído nas condições de trabalho.

Esses fatos tornam bastante interessante o emprego da reação para fins quantitativos, devendo por isso merecer estudo mais aprofundado para tentar resolver as discrepâncias assinaladas (69,70).

Sob o aspecto qualitativo, porém, parece poder concluir-se que a prova de toque elaborada, além de simples e segura em sua execução, é suficientemente sensível a seletiva para ser considerada mais vantajosa em relação às existentes.

Na verdade, como se assinalou preliminarmente, a página 81, a literatura especializada mostra uma grande carência de provas que ofereçam as qualidades desejáveis para esse fim.

VII. DETALHES EXPERIMENTAIS

APARELHAGEM

As medidas espectrofotométricas foram executadas em espectrofotômetro Zeiss, modelo PMQII, tendo-se empregado cubas de Corex com rolhas esmerilhadas, de 1 cm de espessura.

Nas determinações de pH usou-se um potenciômetro Metrohm, Herisau, modelo E 388 e eletrodo combinado de vidro e calomelano.

As medidas de absorção atômica foram feitas em espectrofotômetro de absorção atômica Perkin-Elmer modelo 303. As condições acertadas para as leituras de cobre foram as seguintes: faixa: U.V., $\lambda = 324,7$ fenda 4, lâmpada: cobre, fonte: 30 mA, amortecedor 2, multiplicador: 1 (leituras para concentrações de ReO_4^- compreendidas entre 3,2 e 19,0 $\mu\text{g/ml}$ no extrato orgânico e multiplicador: 10 para leituras de ReO_4^- em concentrações menores), combustível acetileno (fluxo 9,0), oxidante: ar (fluxo 9,0).

Para as medidas de condutância foi empregada uma ponte de condutividade da Industrial Instruments modelo RC-16B.

Para a eliminação de nitrato com ácido fórmico, o aquecimento foi feito com uma lâmpada "Reflector Infrared, 2.000, G.E, 115-125V, 250 W".

O espectro de reflexão foi obtido utilizando os acessórios especiais e demais apetrechos de um espectrofotômetro Zeiss, modelo PMQII.

Mergulhou-se papel Whatmann nº 1 numa solução concentrada do composto sólido em nitrometano, devidamente purificado.

Esperou-se alguns minutos até que todo o solvente contido no papel se evaporasse. O papel "limpo" funcionou como "branco" ou seja foi capaz de difundir completamente a luz incidente nos comprimentos de onda empregados.

Nas titulações com EDTA usou-se bureta de pistão de 5,000 mililitros, METROHM, modelo 274.

SOLVENTES E REAGENTES

A metil, isobutilcetona usada foi previamente tratada, a fim de se eliminarem os peróxidos. Para isso, foi agitada em funil de separação, com solução saturada de sulfato ferroso até não haver mais alteração na cor da fase aquosa. Separada a cetona, foi posta a secar com carbonato de potássio anidro e depois destilada. O produto destilou a 112,5°C. As destilações foram realizadas ao abrigo da luz, a fim de se evitar a influência desta na formação de peróxidos.

Quanto ao nitrobenzeno foi destilado usando coluna de fracionamento "Vigreux", de 45 cm de altura.

Os reagentes todos de pureza analítica, foram utilizados sem purificações posteriores com exceção de azoteto de sódio. A purificação do composto visou eliminar baixos teores de ferro e hidróxido de sódio usualmente presentes. Procedeu-se para isso à dissolução do sal em água, a cerca de 90°C, até alcançar aproximadamente a saturação; filtrou-se e adicionou-se igual volume de álcool etílico. O sal separado após resfriamento, recolhido por filtração e lavado com álcool etílico foi deixado demoradamente em dessecador a vácuo com cloreto de cálcio. Após uma secagem preliminar, deixou-se a substância na estufa, a 110°C durante algumas horas.

SOLUÇÃO PADRÃO DE PERRENATO DE POTÁSSIO

Foi preparada solução concentrada pela dissolução do sal, procedência K & K Laboratories, Plainview, N.Y. em água destilada.

A solução foi padronizada mediante a titulação do ácido perrênico liberado pela passagem da solução através de coluna de resina trocadora Amberlite IR-120.

SOLUÇÃO PADRÃO DE PERIODATO DE POTÁSSIO

A solução foi preparada pela dissolução de periodato de potássio 3,0113 g (procedência Analar - The British Drug Houses LTD.), em água num balão volumétrico de um litro, a 20,0°C. Devido ao alto grau de pureza do sal não foi necessária a padronização da solução, tendo-se, principalmente em vista que a solução foi usada para fins qualitativos.

EFICIÊNCIA DA EXTRAÇÃO

A 0,25 ml de solução 0,50 M de hidróxido de sódio, num tubo de rocha esmerilhada de 2 ml, adicionaram-se, em várias passagens, 5,0 ml de extrato, procedendo-se de cada vez a forte agitação, centrifugação e remoção da fase orgânica. Ao fim da operação juntaram-se 0,25 ml de ácido sulfúrico 0,40 M e 0,50 ml do reagente usualmente empregado, para proceder à extração como de costume.

ELIMINAÇÃO DE IONS INTERFERENTES

VANADATO

A 5,00 ml da solução contendo 20.000 $\mu\text{g/ml}$ de VO_3^- e 635 $\mu\text{g/ml}$ de ReO_4^- , adicionaram-se 5 ml de uma solução 0,2 M de acetato de bário. Aqueceu-se ligeiramente a 50-60°C e deixou-se em repouso à temperatura do ambiente durante cerca de meia hora. Centrifugou-se e transferiu-se a solução sobrenadante para um balão de 25,0 ml lavando o precipitado com solução 0,1 M de acetato de bário. Após adicionar-se 5 ml de ácido acético 0,2 M completou-se o volume com água.

EMPREGO DE RESINAS TROCADORAS PARA A REMOÇÃO DOS CÂTIONS INTERFERENTES

Para a remoção de cátions foram empregadas resinas trocadoras previamente purificadas.

Realizaram-se primeiramente os seguintes grupos de experiências, empregando soluções contendo os sulfatos dos cátions em estudo:

I) Co^{2+} 10.000 $\mu\text{g/ml}$	II) Mn^{2+} 10.000 $\mu\text{g/ml}$	III) Ni^{2+} 10.000 $\mu\text{g/ml}$
ReO_4^- 400	ReO_4^- 400	ReO_4^- 400

Usou-se resina Amberlite IR-120, forma ácida depois de transformada na forma sólida, pelo tratamento com solução de cloreto de sódio 10%.

Passaram-se 10,0 ml da solução original através de coluna de 25 x 1 cm, com velocidade de escoamento de, aproximadamente, 1 cm por minuto. A solução eluída e as correspondentes águas de lavagem foram recolhidas em ba-

lão volumétrico de 25,0 ml.

Nas experiências com ions de Fe(III) e crômio foram usados sulfato de Fe(III) e amônio e alúmen de crômio, sendo antes necessário acidulação com ácido sulfúrico.

10,0 ml da solução original foram passados por uma coluna de 25 x 1 cm da resina acima indicada, na sua forma ácida, e recolhidos em balão volumétrico de 25,0 ml, juntamente com as águas de lavagem. A seguir a nova solução foi passada através da resina sódica, repetindo-se a operação.

A composição das amostras foi:

I) Fe^{3+}	20.000 $\mu\text{g/ml}$	II) Cr^{3+}	20.000 $\mu\text{g/ml}$
ReO_4^-	800	ReO_4^-	800

ANÁLISE DO EXTRATO ORGÂNICO

DETERMINAÇÃO DE COBRE E PERRENATO

Extratos obtidos a partir de cinco amostras de cada uma das soluções originais foram reunidos para dispor-se de um volume final de 25,0 ml. Em ambos os casos as extrações foram acompanhadas de um branco. Utilizaram-se 10,0 ml para efetuar a titulação com solução $1,0 \times 10^{-3}$ M de EDTA, após adicionar dez gotas de solução de PAN 0,1% em metil, isobutilcetona.

Procedeu-se da mesma maneira com a solução de referência (branco).

As leituras de absorbância das soluções orgânicas puderam dar os valores da concentrações de ReO_4^- na fase cetônica.

PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS ISOLADOS

Ficaram estabelecidos os métodos de preparação dos compostos:

a) $\text{CuN}_3(\text{dipy})_2\text{ReO}_4$

Dissolveram-se 0,860 g de dipiridila em 12 ml de solução de sulfato de cobre 0,15 M sob ligeiro aquecimento com água. Adicionaram-se 12 ml de solução de azoteto de sódio 0,1 M, seguidos de 28 ml de KReO_4 de concentração 10,70 mg/ml.

Formaram-se cristais verdes brilhantes que foram separados por filtração em funil de placa porosa, após 2 horas de repouso. Lavagem com água e secagem ao ar. Lavagem com metil, isotubilcetona. O produto não é explosivo e decompõe-se ao redor de 220°C .

2) $\text{Cu}(\text{N}_3)_2\text{dipy}$

Dissolveram-se 0,060 g de dipiridila em 10 ml de NaN_3 0,1 M ligeiramente aquecida. Adicionaram-se à solução 12 ml de CuSO_4 0,050 M. O precipitado formado foi recolhido em funil de placa porosa, seco ao ar e lavado rapidamente com álcool etílico e depois metil, isobutilcetona.

O composto não é inflamável nem explosivo e decompõe-se aproximadamente a 250°C .

ANÁLISE DOS COMPOSTOS ISOLADOS

Procedeu-se à dissolução dos compostos da seguinte maneira:

As amostras foram pesadas em balança sensível a centésimo de miligramas e dissolvidas em 2,5 ml de hidróxido de sódio 0,15 M. Adicionaram-se 3,0 ml de ácido sulfúrico 0,11 N e os volumes completados à 10,0 ml.

Para as titulações de cobre: Pipetaram-se amostras de 1,00 ml da solução, que foram tamponadas pela adição de 0,7 ml de tampão ácido acético acetato de pH $\approx$ 5,2. Adicionaram-se 5,0 ml de etanol e uma gota de PAN alcoólico (0,05%) a cada amostra em exame.

MEDIDAS DE CONDUTÂNCIA

As medidas de condutância foram efetuadas a 25,0 $\pm$ 0,1°C.

solução $1,43 \times 10^{-3}$ M em nitrobenzeno

constante da cela 0,107 cm^{-1}

valor observado 365×10^{-6} mho - solvente $5,8 \times 10^{-6}$ mho

valor corrigido 359×10^{-6} mho

condutância molar: 26,8 $\text{mho cm}^2 \text{mol}^{-1}$

LIMITE DE IDENTIFICAÇÃO E LIMITE DE DILUIÇÃO

Para o cálculo foi necessário conhecer-se o volume de uma gota da amostra de 10^{-4} . Foram determinadas massas de um certo número de gotas de água à temperatura de 22,0°C. Calculando-se, então o limite de identificação

encontrou-se 0,45 µg de 10_4^- . O limite de diluição foi encontrado por:

$$1 : \frac{\text{volume da amostra "test" x } 10^{-6}}{\text{limite de identificação}}$$

$$1 : 100.000$$

SUMÁRIO

O estudo da extractibilidade em solventes orgânicos de soluções contendo ions de cobre, azoteto, excesso de 2,2'-dipiridila e perrenato foi a proveitado como reação analítica para o referido ânion e utilizada para fins quantitativos.

Elaboraram-se dois métodos de determinação. O primeiro baseia-se na extração com metil, isobutilcetona e a subsequente medida indireta de ions de cobre, no próprio extrato orgânico, pela técnica de absorção atômica, que permite determinar perrenato em concentrações de 3 a 16 µg/ml. O segundo método é espectrofotométrico e os valores de absorção do extrato orgânico possibilitaram a determinação de perrenato em teores de 16 a 40 µg/ml. O procedimento analítico apresenta seletividade apreciável, sendo aplicável na presença de elevados teores de molibdato e grande número de ions estranhos.

As condições de trabalho que tornassem possível a extração quantitativa dos ions perrenato do meio aquoso foram elaboradas mediante um estudo preliminar da influência de vários fatores sobre o decurso da reação.

Isolou-se uma substância de composição $\text{CuN}_3\text{ReO}_4(\text{dipy})_2$ que se provou corresponder a espécie extraída no processo analítico.

Realizou-se estudo visando-se a melhor caracterização do composto isolado que levou a admitir ser a espécie contendo perrenato o composto:

A execução de uma prova de toque para a identificação de ions periodato foi elaborada mediante o aparecimento de coloração amarela no ex-

trato orgânico a partir de soluções aquosas contendo ions de manganês(II), azoteto, 2,2'-dipiridila e ions periodato extraidas com metil, isotubilcetona. Foi possível identificar 0,45 μg de IO_4^- na presença de 5.000 μg de IO_3^- . Outros anions estranhos são também tolerados.

SUMMARY

A study on the extractability with organic solvents of aqueous solutions containing copper(II), azide and perrhenate ions in the presence of excess of 2,2'-dipyridyl led to a new analytical reaction for perrhenate.

On the basis of this study two methods for the determination of perrhenate were developed, both through the extraction of the aqueous system referred above with methyl isobutyl Ketone, followed by the indirect determination of cupric ions in the organic extract. In the first one atomic absorption is employed allowing the determination of perrhenate in the range of 3 to 16 $\mu\text{g/ml}$. In the second method, through the spectrophotometric measure of the extracted copper(II), 16 to 40 $\mu\text{g/ml}$ can be determined. The analytical procedure is highly selective being applicable in the presence of a large concentration of molybdate and a considerable number of foreign ions.

The working conditions were established as a result of a previous systematic study for the influence of various factors on the extraction efficiency.

A product corresponding to the composition $\text{CuN}_3\text{ReO}_4(\text{dipy})_2$ was isolated and proved to correspond to the extracted species in the analytical procedure. A careful experimental study showed that this compound should correspond to the formula $[\text{CuN}_3(\text{dipy})_2]\text{ReO}_4$.

A spot test for the identification of periodate was developed based on the yellow color of the organic phase when an aqueous solution containing manganese(II), azide, 2,2'-dipyridyl and periodate ions is extracted with methyl isobutyl Ketone. 0,45 μg of 10_4^- can be detected in

the presence of 5.000 μg of IO_3^- as well as of a number of foreign ions which do not interfere in the conditions of the test.

BIBLIOGRAFIA

1. R.Bock e J.Jainz, *Z.anal. Chem.*, 198, 315 (1963); *C.A.* 60, 4865 (1964).
2. H.H.Willard e G.M.Smith, *Ind.Eng.Chem, Anal. Ed.*, 11, 305 (1939).
3. A.S.Kertes e A.Beck, *J.Chem.Soc*, 2, 1926 (1961).
4. J.Stary, "*The Solvent Extraction of Metal Chelates*", Pergamon Press, New York, 1964, p.21.
5. S.Tribalat, *Anal.Chim. Acta*, 3, 113 (1949).
6. S.Tribalat, *ibid*, 4, 228 (1950).
7. S.Tribalat, *ibid*, 5, 115 (1951).
8. S.Tribalat, e J.Beydon, *ibid*, 6, 96 (1952).
9. S.Tribalat e J.Beydon, *ibid*, 8, 22 (1953).
10. D.W.Margerum e C.V.Banks, *Anal.Chem.*, 26, 200 (1954).
11. G.Ackermann e G.Pitzler, *Frenesius'z. anal.Chem*, 248, 298 (1969).
12. H.L.Friedman e G.R.Haugen, *J.Am.Chem.Soc*, 76, 2060 (1954).
13. P.Senise e L.R.M.Pitombo, *Anal.Chim.Acta*, 26, 85 (1962).
14. P.Senise e L.R.M.Pitombo, *ibid*, 26, 89 (1962).
15. P.Senise e L.R.M.Pitombo, *Talanta*, 11, 1185 (1964).
16. V.Gutmann, *Chem in Britain*, 7, 102 (1971).
17. R.M.Diamond e D.G.Tuck, *Progress in Inorganic Chemistry*, 2, 109 (1960).
18. N.A.Gibson e D.C.Weatherburn, *Anal.Chim.Acta*, 58, 159 (1972).

19. P.Senise, *Anal.Chem*, 1962, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1963, p. 171.
20. H.M.Dawson, *J.Chem.Soc*, 93, 1308 (1908).
21. E.Guynier, *Anal.Chim Acta*, 58, 159 (1972).
22. R.C.Fix e J.W.Irvine Jr., Massachusetts Institute of Tecnology Laboratory of Nuclear Science Progress Report, Novembre, 1955.
23. E.B.Sandell, "Colorimetric Determination of Traces of Metals", Interscience Publishers, Inc., New York, 1959, 3^a ed, p.752.
24. G.H.Morrison e H.Freiser, "Solvent Extraction in Analytical Chemistry", J.Wiley & Sons, Inc., New York, 1957, p.30.
25. W.Geilmann e G.Lange, *Z.anal.Chem*, 126, 321 (1944).
26. W.Geilmann e H.Bode, *ibid*, 128, 489 (1948).
27. W.Geilmann e H.Bode, *Z.anal.Chem*, 130, 323 (1950).
28. C.F.Hiskey e V.W.Meloche, *Ind.Eng.Chem, Anal. Ed.*, 12, 503 (1940).
29. L.C.Hurd e C.F.Hiskey, *ibid*, 10, 623 (1938).
30. D.I.Ryabchikov e L.V.Borisova, *Zhur.Anal.Khim*, 18, 851 (1963); *C.A.* 59, 8116 (1963).
31. A.I.Pilipenko e V.A.Obolonchik, *Dopovidi Akad.Nauk.Ukr. R.S.R.*, 6, 648 (1958); *C.A.* 52, 16971 (1958).
32. O.Navratil e J.Toul, *Collection Czech.Chem.Comm.* 28, 1848 (1963); *C.A.* 7026 (1963).
33. A.I.Busev e M.B.Ogareva, *Zhur.Anal.Khim*, 21, 513 (1966).
34. V.M.Tarayan, S.V.Vartanyan e L.A.Eliaszyan, *Zhur.Anal.Khim*, 24, 831 (1969).

35. V.M.Tarayan e S.V.Vantanyan, *Dokl.Akad.Nauk.Arm.S.S.S.R.*, 48, 85 (1969); *C.A.*, 71, 131.238 (1969).
36. R.J.Meyer e C.L.Rulfs, *Anal.Chem*, 27, 1387 (1955).
37. S.Tribalat e C.Piolet, *Ann.Chim*, 7, 31 (1962).
38. S.A.Fischer e V.W.Meloche, *Anal.Chem*, 24, 1100 (1952).
39. V.W.Meloche e A.F.Preuss, *Anal.Chem*, 26, 1911 (1954).
40. D.I.Ryabchikov e A.I.Lazarev, *Dokl.Akad.Nauk.S.S.S.R.*, 92, 777 (1953); *C.A.* 48, 5722 (1954).
41. Y.M.Gravilko, P.N.Kovalenko e K.N.Bagdasarov, *Zhur.Anal.Khim*, 19, 1376 (1964).
42. P.Senise, *Tese F.F.C.L. - USP*, 1965; *Anal.Chim.Acta*, 34, 53 (1966).
43. C.M.Harris, T.N.Lockyer e H.Waterman, *Nature*, 192, 424 (1961).
44. N.T.Barker, C.M.Harris e E.D.Mackenzie, *Proc.Chem.Soc.* 335 (1961).
45. G.A.Barclay e C.H.L.Kennard, *Nature*, 192, 425 (1961); *J.Chem.Soc.* 5, 5691 (1963).
46. Th.I.Pirtea, *Rev.Chim (Bucarest)*, 13, 234 (1962); *C.A.* 57, 15792 (1962).
47. Th.I.Pirtea, *Mikrochim Acta*, 813 (1962).
48. P.Senise e J.A.Garcia Sanches, *Ciência e Cultura*, 18, 89 (1966).
49. P.Senise e J.A.Garcia Sanches, *comunicação apresentada ao XVI Congresso Brasileiro de Química, Campinas, 1967.*
50. A.Ringbom, *Z.anal.Chem.*, 115, 332 (1939).
51. W.J.Blaedel e V.W.Meloche, "Elementary Quantitative Analysis: Theory and Practice", Harper & Row, Publishers, New York, 1963, 2ª ed.p.622.

52. H.A.Flaschka, "EDTA Titrations", Pergamon Press, New York, 1959, p.81.
53. W.J.Geary, *Coord.Chem.Rev.*, 7, 81 (1971).
54. H.Elliott, B.J.Hathaway e R.C.Slade, *J.Chem.Soc.(A)*, 1443 (1966).
55. R.Barbucci, P.Paoletti e G.Ponticelli, *J.Chem.Soc.*, 10 (A), 1637 (1971).
56. P.Senise, trabalhos não publicados.
57. G.Frederick Smith, "Analytical Applications of Periodic Acid and Iodic Acid and Their Salts", T.Smith Chemical Company, Ohio, 1950, 5ª ed., p. 50.
58. H.H.Willard e L.Greathouse, *J.Am.Chem.Soc.*, 39, 2366 (1917).
59. F.Feigl, "Spot Tests in Inorganic Analysis", Elsevier Publishing Company, 1958, p. 301.
60. M.Urtis, *Rec.trav.chim.*, 44, 425 (1925).
61. F.Feigl e R.Uzel, *Mikrochemie*, 19, 133 (1936); F.Feigl, "Spot Tests in Inorganic Analysis," Elsevier Publishing Company, 1958, p.302.
62. A.Berka, *Collection Czech.Chem.Commun.*, 25, 1224 (1960); *C.A.* 54, 12880 (1960).
63. Nai K'uei Ch'en e Mei Chin Hsu, *Hua Hsueh Hsueh Pao*, 32, 78 (1966); *C.A.* 65, 7981 (1966).
64. J.Bastianutti, *Boll.Lab.Chim.Provinciali*, 14, 296 (1963); *Anal. Abstr.*, 4163 (1964).
65. F.Feigl, "Spot Tests in Inorganic Analysis", Elsevier Publishing Company, 1958, p.4.
66. N.Iordanova e M.Pavlova, *Zhur.Anal.Khim*, 20, 548 (1965).

67. R.D.Neirinckx e A.S.M.de Jesus, *Anal.Chim. Acta*, 59, 324 (1972).
68. M.J.Williams e T.Deegan, *J.Chromatogr*, 54, 123 (1971); *C.A.* 74, 60467 (1971).
69. A.Berka e J.Zyka, *Ceskoslav.farm.* 8, 136 (1959); *C.A.* 54, 159 (1960).
70. L.Szekeres, *Z.anal.Chem*, 172, 256 (1960); *C.A.*, 54, 10639 (1960).