

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

APLICAÇÕES ANALÍTICAS DE COMPLEXOS MISTOS
DE HALETOS DE PALÁDIO E PLATINA
COM TRIFENILFOSFINA, - ARSINA, - ESTIBINA

Orientador:
Prof. Dr. Paschoal Senise

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
BIBLIOTECA CENTRAL
CQ/114-9

Tese de Doutorado
Sérgio Massaro

São Paulo
1972

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Dr. Paschoal Senise, orientador desta tese, pela confiança em nós depositada.

Aos amigos do Instituto, alunos, funcionários, professores, pelo incentivo e colaboração prestados.

À F.A.P.E.S.P. pela bolsa de estudos concedida.

S U M Á R I O

BIBLIOTECA
Instituto de Química
Universidade de São Paulo

Introdução	
COMPLEXOS MISTOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO COM HALETOS E FOSFINAS, ARSINAS, ESTIBINAS	1
Capítulo I	
ESTUDOS PRELIMINARES	6
Capítulo II	
IDENTIFICAÇÃO DE MICROQUANTIDADES DE CIANETO (PROVA DE TOQUE)	13
Capítulo III	
EXTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO ESPECTRO FOTOMÉTRICA DE IODETO	22
Capítulo IV	
COLETA E DOSAGEM DE MONÓXIDO DE CARBONO	39
Resumo	51
Bibliografia	52
Índice Geral	57

COMPLEXOS MISTOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO COM
HALETOS E FOSFINAS, ARSINAS, ESTIBINAS.

As primeiras sínteses de compostos de adição entre hale-
tos de metais de transição e compostos orgânicos contendo fósforo, arsê-
nio e antimônio remontam a mais de um século. CAHOUS e GAL (1), por vol-
ta de 1870, isolaram e analisaram compostos de adição entre os clore-
tos de paládio, platina e ouro com várias fosfinas e arsinas alifáticas.
Devido ao desconhecimento dos pesos atômicos corretos dos elementos pre-
sentes, os autores sugeriram fórmulas erradas. Todavia os resultados
das análises realizadas permitem concluir a formulação correta.

No período que vai desde estas primeiras sínteses até a
terceira década de nosso século, poucos dados se encontram na literatu-
ra sobre tais compostos; mesmo os raros relatos aparecidos (2-4), se re-
ferem também a complexos de paládio, platina e ouro que se mantiveram
como os únicos conhecidos durante muito tempo.

A década de 30 marca o início de um grande fluxo de tra-
balhos. MANN e colaboradores, além de prepararem uma série de compostos
de paládio (5), caracterizaram compostos de cobre (6) mostrando que são
tetrâmeros. JENSEN obteve muitos compostos de platina (7) e caracteri-
zou complexos de níquel (8) e cobalto (9), indicando as condições em que
podem ser preparados.

Nos últimos 30 anos, trabalhos de vários autores contri-
buíram para sistematizar os conhecimentos sobre obtenção, estrutura e
propriedades desses complexos. Entre eles se destacam os grupos de
NYHOLM, CHATT e MANN que prepararam os complexos de muitos metais de
transição variando os radicais orgânicos ligados aos elementos de famí-
lia V, inclusive usando moléculas bidentadas, entre as quais se desta-
ca o agente quelante comumente conhecido como diarsina (o-fenilenobis-
dimetilarsina) que forma complexos muito estáveis (10-13). Também foi
estudada a isomeria cis-trans que estes complexos mistos apresentam quan-
do a coordenação ao redor do íon metálico é plano-quadrada, bem como fo-
ram discutidos os fatores eletrônicos e termodinâmicos que influem na
sua estabilidade e isomerização (14); em alguns casos, graças a diferen-

ças de solubilidade em certos solventes, é possível separar esses isômeros (15).

Dignos de destaque são também os trabalhos de ISSLEB e colaboradores (16-17), que obtiveram vários complexos de fosfinas com metais de transição, sendo que os do início da série, por sua instabilidade, requerem cuidados especiais de preparação.

Com precauções tais como escolha de solventes adequados, VENANZI (18) conseguiu preparar vários complexos, entre os quais alguns que JENSEN (19) tentara obter anteriormente sem sucesso.

Novos compostos também foram preparados ou tiveram sua existência indicada por COTTON (20), WILKINSON (21-22), HATFIELD (23) e outros autores. A tabela 01 reúne as referências julgadas mais importantes, que indicam as sínteses de tais compostos para os diversos metais.

Publicações sobre complexos contendo fosfinas como ligantes têm sido ininterruptas, por causa do interesse despertado pela estabilização de situações incomuns, tais como baixos números de oxidação de metais (37), compostos com ligantes como hidretos (38-39) ou grupos orgânicos diretamente coordenados (40-41), fixação de nitrogênio (42), pentacoordenação (43); êsses compostos se prestam bastante a estudos sobre a cinética de reações dos complexos dos metais de transição (44) e também a estudos estruturais através da ressonância nuclear magnética (45). Outro fator que por si só explicaria a grande importância desse tipo de complexos é a sua atividade catalítica para um grande número de reações de moléculas orgânicas (82).

BOOTH (46) apresenta uma resenha dos conhecimentos sobre êste tipo de compostos e tece importantes considerações de ordem geral.

Quanto ao aspecto preparativo, observa que os complexos dos metais do início das séries de transição só são preparados com o uso de solventes inertes, o que não acontece com os metais do final das séries, que se formam mesmo ao se partir de meio aquoso. Segundo o autor citado, o principal fator explicativo deste fato, relaciona-se intimamente com a classificação de PEARSON (47) dos ácidos e bases de Lewis em "moles" e "duros".

Tem sido amplamente aceito o modelo segundo o qual fosfinas e estibinas, assim como as aminas, ligam-se aos metais através de

TABELA 01

PREPARAÇÃO DE COMPLEXOS MISTOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO COM

HALETOS E FOSFINAS, ARSINAS, ESTIBINAS

V Issleib-1959 (16) Nyhholm-1961 (12)	Cr Issleib-1960 (17) Nyhholm-1958 (11)	Mn Nyhholm-1958 (11) Naldini-1960 (25)	Fe Issleib-1960 (17) Naldini-1960 (24)	Co Issleib-1960 (17) Cotton-1961 (20) Jensen-1937 (09)	Ni Issleib-1960 (17) Venanzi-1958 (18) Jensen-1937 (08)	Cu Mann-1936 (06) Costa-1965 (33) Jardine-1971 (34)	Zn Curran-1961 (36)
Mo Nyhholm-1962 (13)			Ru Chatt-1964 (27) 1968 (26) Nyhholm-1958 (11) Wilkinson-1966 (22)	Rh Chatt-1964 (29) 1960 (30)	Pd Mann-1935 (5)	Ag Mann-1937 (31) Glockling-1962 (35)	Cd Mann-1940 (32)
	Re Wilkinson-1960 (21)		Os Chatt-1968 (26)	Ir Chatt-1963 (28) 1960 (30) (26) 1968	Pt Jensen-1937 (7)	Au Mann-1937 (31) Glockling-1962 (35)	Hg Mann-1940 (32)

uma ligação σ "dativa" do ligante para o metal. Mas ao contrário do nitrogênio das aminas, os elementos fósforo, arsênio e antimônio possuem orbitais d vazios que têm energia e simetria apropriadas para interagirem com orbitais d cheios do metal, através de uma ligação π "dativa" do metal para o ligante ("retrodoação"). Segundo PEARSON, fósforo, arsênio e antimônio formam bases moles, ao contrário do nitrogênio que tende a formar bases duras.

Estes fatos desempenham papel fundamental na estabilidade dos complexos. Os metais do início das séries de transição não contém ou contém poucos elétrons em orbitais d, possíveis de serem "retrodoados" aos orbitais d vazios dos ligantes; são por isso ácidos duros. Assim neste caso, a estabilidade dos complexos depende principalmente da doação dos elétrons do ligante para o metal, através de uma ligação σ , ou seja, depende fundamentalmente da basicidade do ligante. Como fosfinas, arsinas e estibinas são muito pouco básicas é bastante natural que seus complexos sejam fracos, impossíveis de serem formados e decompostos facilmente em presença de solventes doadores de pares eletrônicos (solventes básicos), que competem com vantagem.

Já os metais do final das séries de transição, contendo muitos elétrons d - ácidos moles, segundo PEARSON - dão complexos estáveis com bases moles, o que tem sido justificado em grande parte pela possibilidade de "retrodoação".

Outro fator a que se tem atribuído importância é a grande força do campo ligante causado pelas fosfinas. Os complexos destes ligantes apresentam grande diferença entre os níveis energéticos dos grupos em que se subdividem os orbitais d do metal de transição. Deste modo eles serão mais estabilizados no campo cristalino ao possuírem os níveis de baixa energia completos e os níveis de alta energia vazios.

Dentre os complexos mistos de metais com haletos e pseudo-haletos e fosfinas, arsinas e estibinas, sem dúvida estão entre os mais estáveis e característicos os formados por paládio (II) e platina (II). Foram durante muito tempo, juntamente com os de ouro (I), os únicos conhecidos.

São facilmente formados pela reação dos halogeno-complexos dos metais com o reagente orgânico em meio aquoso-etanólico (5), ou mesmo em sistemas de duas fases (água-benzeno por exemplo) (48). Ao con

trário de outros metais, os rendimentos são altos, sendo muitas vezes sua preparação quantitativa, pelo menos sob o ponto de vista do metal. São bem cristalizados e apresentam pontos de fusão característicos (46).

Isso levou MANN e colaboradores (49-50) a utilizarem frequentemente os sais PdCl_2 e PdBr_2 para a caracterização de compostos orgânicos dos elementos da família V.

Por outro lado, o fato desses complexos serem facilmente solúveis em muitos solventes orgânicos, produzindo soluções coloridas, torna-os propícios para a extração dos metais de soluções aquosas e sua subsequente determinação espectrofotométrica.

Estudos de SENISE e LEVI (51-52) conduziram a seleção de condições onde o paládio é identificado e determinado em reação praticamente específica com iodeto e trifenilarsina, a formação do complexo correspondente de platina sendo inibida por sulfito. Em outras circunstâncias, paládio e platina são determinados conjuntamente pela formação de seus complexos com iodeto e trifenilestibina (48).

ESTUDOS PRELIMINARESA. Extratibilidade de Metais de Transição

Nos trabalhos citados sobre a formação e extratibilidade de complexos mistos, são indicadas algumas influências da variação de alguns fatores como: a natureza dos ânions complexantes, a natureza e concentração dos ligantes orgânicos, o solvente empregado na extração - (48,51).

Todavia tais influências não estavam suficientemente caracterizadas para os diversos metais, ao iniciarmos nossos trabalhos. Assim, julgou-se interessante efetuar um estudo sistemático da interação de diversos íons de metais de transição com haletos e pseudohaletos e fosfinas, arsinas e estibinas em vários solventes orgânicos. Neste capítulo são apresentados e discutidos sumariamente os resultados obtidos.

A tabela 11 indica as espécies que foram objeto de estudo.

O íon metálico M é tratado com o ligante X, haleto ou pseudohaleto, na fase aquosa. O ligante ER_3 (fosfina, arsina, estibina) está na fase orgânica que é equilibrada com a fase aquosa. Verifica-se se o metal passa à fase orgânica na forma de composto de fórmula geral $MX_n(ER_3)_m$.

Dentre todas as combinações possíveis, são observados constantemente extratos coloridos apenas com o paládio em condições já indicadas por LEVI (48). A platina também muitas vezes produz extratos, principalmente nos casos onde se usa a trifenilestibina e, de modo geral, quando se utilizam altas concentrações de ligantes na fase orgânica. Os extratos obtidos devem conter sempre o complexo de platina (II) visto que os ligantes orgânicos reduzem a platina (IV) (46). Nessas condições o ouro também passa à fase orgânica mas é imediatamente descolorado. De acordo com experiências efetuadas por MANN (31), este fato indica a redução de ouro (III) para ouro (I).

Outras formações de extratos contendo metais são apenas esporadicamente verificadas. As mais características são:

TABELA 11

ESPÉCIES SUBMETIDAS A ESTUDO SISTEMÁTICO

Metais	Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn Mo Ru Rh Pd Ag Cd Sn W Os Ir Pt Au Hg Tl Pb Bi Ce U
Haletos e Pseudohaletos	Cl Br I SCN N ₃ CN
Ligantes Orgânicos (e suas concentrações nos solventes)	Ph ₃ P 1% Ph ₃ P 3% Ph ₃ P 10% Ph ₃ As 1% Ph ₃ Sb 1%
Solventes	tetracloroeto de carbono ciclohexanona benzeno metilciclohexanona tolueno fosfato de tri-n-butila etilbenzeno n-butanol ciclohexano acetato de etila metil-isobutil-cetona

(a) com ródio ao serem utilizados iodeto e trifenilfosfina - extrato amarelo (a quente).

(b) com ósmio ao serem utilizados brometo (ou tiocianato) e altas concentrações de trifenilfosfina - extrato avermelhado.

(c) com cobalto, tiocianato e trifenilfosfina - extrato verde.

Tais extrações porém em nenhuma condição foram efetuadas de modo quantitativo, sobrando sempre o metal na fase aquosa em teores bastante significativos.

Frequentemente, inclusive nos casos acima, aparecem depósitos de sólidos na interface água-solvente orgânico. Este fato ocorre, principalmente, com altas concentrações do ligante orgânico e com aquecimento. Provavelmente são compostos pouco solúveis, formados em pequeno rendimento, comumente citados em preparações do gênero (ver as referências da Introdução).

Ao ser usado o tiocianato como agente complexante há constante aparecimento de colorações amarelas na fase orgânica. MAGEE e colaboradores (53), em condições bem próximas às por nós estudadas, extraiu e determinou platina e ródio, depois de separar o paládio por extração prévia em tetracloreto de carbono, na forma de complexo misto com piridina e tiocianato. Não conseguimos repetir tais extrações, mas verificamos que em meio ácido, a quente, a solução de tiocianato independentemente da presença de íons metálicos ou das moléculas orgânicas, se transforma em um sólido amarelo, já anteriormente descrito (54), solúvel em alguns solventes orgânicos como a metil-isobutil-cetona.

Sob o aspecto dos ligantes orgânicos é nítida a maior facilidade de serem formados e extraídos os complexos com trifenilfosfina, relativamente aos de trifenilarsina e trifenilestibina, decrescendo a estabilidade nesta ordem, como seria de se esperar (46). LEVI já observara que a adição de fosfina sobre os complexos de paládio com arsina e estibina em solução benzênica, os destrói para formar o fosfina complexo, mais estável (48).

Quanto aos solventes utilizados, os extratos obtidos a partir de paládio e platina são mais estáveis se o solvente é aromático em lugar de outros hidrocarbonetos, os quais frequentemente apresentam

depósitos de sólidos.

Ao serem utilizados solventes "doadores", com maior poder de extração (álcoois, ésteres, cetonas) de modo geral não se verificam diferenças marcantes com relação aos solventes "inertes" (hidrocarbonetos em geral). Isto indica que os complexos formados se assemelham aos do tipo "coordenação saturada" segundo a classificação de ALIMARIN (55). Deve-se notar que em vários casos há extrações com o uso de solventes oxigenados, nas condições em que solventes inertes não extraem. Nestes casos porém a extração é independente da presença do ligante orgânico, fosfina ou correlato, indicando que os compostos extraídos devem ser de outra natureza.

Esse conjunto de observações fornece um suporte experimental mais completo a conclusão de que nas condições que indicamos, partindo de fase aquosa contendo o halogeno-complexo metálico e adicionando o outro ligante dissolvido em um solvente orgânico, a formação de complexos (coloridos) só ocorre de maneira facilmente aproveitável para fins analíticos, com o paládio e, em determinadas condições, com a platina. Outros metais não dão, nestas circunstâncias, extratos diretamente utilizáveis segundo objetivo analítico.

Deve ser ressaltado que conclusões bem parecidas foram paralelamente obtidas por PITOMBO (56) ao estudar a classe dos compostos da família VI (S, Se, Te). Por outro lado, alguns autores (57-59) também já estudaram extrações em sistemas deste tipo, tendo como ligantes a piridina ou sulfetos orgânicos e usando técnicas de observação independentes da cor do extrato orgânico, tais como absorção atômica ou traçadores radioativos.

B. Possibilidades Analíticas

O uso analítico de complexos mistos de metais de transição com haletos ou pseudohaletos e moléculas orgânicas contendo elemento da família V, não se esgota todavia com a possibilidade de determinar os metais.

Já que alguns complexos têm sua formação facilmente conseguida e são bem caracterizados, qualquer alteração, nessas condições, provocadas por espécies químicas estranhas pode, a rigor, ser aproveitada.

Procuramos assim focalizar nossa atenção no comportamento dos ânions (haletos e pseudohaletos) complexantes para poder tirar daí algumas aplicações analíticas.

Assim em primeiro lugar, o fato de íons cianeto inibirem a formação de complexos mistos de paládio, nos levou a elaboração de uma prova de toque para esse pseudohaletos. Em segundo lugar, a formação de complexos e subsequente extração de platina, a partir de fase aquosa contendo platina (IV), foi notada ocorrer, em determinadas condições, somente na presença de iodeto e não em presença de cloreto e brometo; isto permite a determinação seletiva do primeiro haleto citado. Por fim, alguns azido-complexos mistos submetidos a monóxido de carbono transformam-se nos correspondentes isocianato-complexos, com mudança das características espectrais, o que sugeriu o desenvolvimento de um método para dosagem espectrofotométrica de monóxido de carbono.

C. Detalhes Experimentais

O procedimento geral seguido nos ensaios destes estudos preliminares foi o seguinte:

" A uma gota de solução do sal do metal em um microtubo adiciona-se uma gota de solução do haleto. Aquece-se ou espera-se alguns minutos para que a complexação se efetue. Adicionam-se gotas do solvente contendo o ligante orgânico e agita-se. Deixa-se em repouso ou centrifuga-se para separar as fases e verificar se há coloração na fase orgânica. Se a observação for negativa, aquece-se ligeiramente para tentar a extração a quente, e repete-se a observação. "

Nota 1. Em alguns casos há dificuldades em se verificar pela cor se houve ou não extração do metal, tendo-se que recorrer ao auxílio de reagentes. A tabela 12 indica os metais para os quais assim se procedeu e os reagentes utilizados (60).

Nota 2. Em casos de difícil formação de complexo com o haleto ou pseudo-haleto reagente, evaporou-se a solução original do metal (via de regra o cloro-complexo) várias vezes com ácido perclórico, só depois tendo-se adicionado o ligante inorgânico. Este procedimento foi também adotado quando se suspeitou da presença de complexos mistos-cloro-halogeno ou cloro-pseudohalogeno-complexos - que pudessem condu -

TABELA 12

REAGENTES UTILIZADOS NA DETERMINAÇÃO DE METAIS⁽⁶⁰⁾

<u>Reagente</u>	<u>Metais</u>
ditizona	Bi, Cu, Ag, Pb, Te
ácido 8-hidroxiquinolina-5-sulfônico	Zn, Cd
sulfeto de sódio	Hg
cloreto de estanho (II)	Rh, Pt
cloreto de estanho (II)-brometo	Ir
cloreto de estanho (II)-tiocianato	W
tiocianato de sódio	Ru, Os, Mo
água oxigenada	Ti, V
ferrocianeto	U

zir a observações enganosas. Depois deste prévio tratamento, prosseguiu se normalmente.

Nota 3. A tabela 13 indica alguns solventes para os quais o procedimento habitual foi modificado.

TABELA 13

SOLVENTES PARA OS QUAIS HOVE MUDANÇA DE PROCEDIMENTO

Ciclohexanona
Metil-ciclohexanona
Fosfato de tri-n-butila
Acetato de Etila
n-butanol
Metil-isobutil-cetona

Nestes casos adicionou-se o reagente orgânico em solução etanólica ou sólido; aqueceu-se ligeiramente por alguns minutos e só depois adicionou-se o solvente para tentar a extração.

Soluções Utilizadas

METAIS. Soluções contendo 500 $\mu\text{g/gota}$ do elemento na forma de seus cloro- ou aquo-complexos, preparado por pesagem direta do sal comercial P.A. e diluição conveniente.

HALETOS e PSEUDOHLETOS. Soluções dos sais de sódio a 20 % (massa / volume).

SOLVENTES. Purificados por destilação simples.

IDENTIFICAÇÃO DE MICROQUANTIDADES DE CIANETO

(Prova de Toque)

A. Introdução

É conhecido que os íons cianeto formam com o paládio um complexo incolor e muito estável $\text{Pd}(\text{CN})_4^{2-}$, que resiste mesmo ao tratamento com ácidos fortes, produzindo a espécie $\text{H}_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ (61).

Em concordância com isto, SENISE e LEVI (48,51-52), ao estudarem a interferência de íons estranhos na formação de complexos coloridos entre paládio, iodeto e trifenilarsina ou trifenilestibina, verificaram que a presença de cianeto impede completamente a coordenação destes ligantes para dar PdI_4^{2-} , $\text{PdI}_2(\text{Ph}_3\text{Sb})_2$ ou $\text{PdI}_2(\text{Ph}_3\text{As})_2$.

Com apoio nestes fatos procurou-se elaborar um método seletivo, fácil e rápido para identificação de cianeto, baseado no descolorimento que os complexos avermelhados formados entre paládio, iodeto e trifenilestibina sofrem na presença desta espécie.

B. Papel Reagente e sua Caracterização

A fim de facilitar a execução da prova para cianeto, procurou-se preparar um papel-reagente colorido contendo os complexos citados anteriormente, segundo técnicas preconizadas por FEIGL (62-63): o papel absorve soluções que ao evaporarem deixam o soluto impregnado sob forma finamente dividida, utilizada para reações de toque de sensibilidade bastante aumentada. Tal papel descolorará quando submetido a gotas de solução ou vapores contendo cianeto.

Várias alternativas foram tentadas para o preparo do papel; dentre elas destacamos as seguintes:

(a) imersão em solução aquosa de PdI_4^{2-} e posterior secagem;

(b) imersão em solução benzênica de $\text{PdI}_2(\text{Ph}_3\text{Sb})_2$ e posterior secagem;

(c) imersão prévia em solução aquosa de PdI_4^{2-} , secagem, posterior imersão em solução benzênica de Ph_3Sb seguida de secagem final.

A alternativa (a) foi logo descartada ao se verificar que por ser o iodo-paladato hidrossolúvel, o simples contacto com soluções ou vapores aquosos torna heterogênea a coloração do papel, desaconselhando assim sua utilização.

A alternativa (c) é a mais indicada devido a maior sensibilidade conseguida na detecção de pequenos teores de cianeto. O papel reagente assim preparado apresenta um tom vermelho mais escuro que na alternativa (b), aproximando-se do papel preparado como em (a) e requer preparação mais complexa que necessita de maiores cuidados.

Os espectros de reflexão desses diversos papeis foram comparados entre si e com o espectro de absorção de soluções benzênicas de $\text{PdI}_2(\text{Ph}_3\text{Sb})_2$ (Veja figura I).

Enquanto o papel preparado com em (b) apresenta espectro idêntico ao da solução benzênica, indício de que contém o composto $\text{PdI}_2(\text{Ph}_3\text{Sb})_2$, o papel preparado em conformidade com o descrito em (c) apresenta espectro que se aproxima mais do espectro do papel preparado de acordo com a técnica indicada em (a), ou mais precisamente, a uma combinação dos espectros dos papeis (a) e (b). Isso nos induz a imaginar que o papel escolhido para a prova de toque, preparado segundo o procedimento (c), contenha o complexo $\text{PdI}_2(\text{Ph}_3\text{Sb})_2$ formado na superfície do iodopaladato de sódio que impregna em primeiro lugar o papel.

Tal suposição encontra apoio em alguns fatos:

1º) O papel preparado segundo a alternativa (b) é bastante descolorado ao ser banhado em benzeno, enquanto o papel preparado segundo (c) não o é;

2º) O papel (a) submetido a solução benzênica de Ph_3Sb somente em alguns pontos e seco, sendo lavado exaustivamente com água, descora exceto nos locais onde foi aplicada a solução de trifenilestibina.

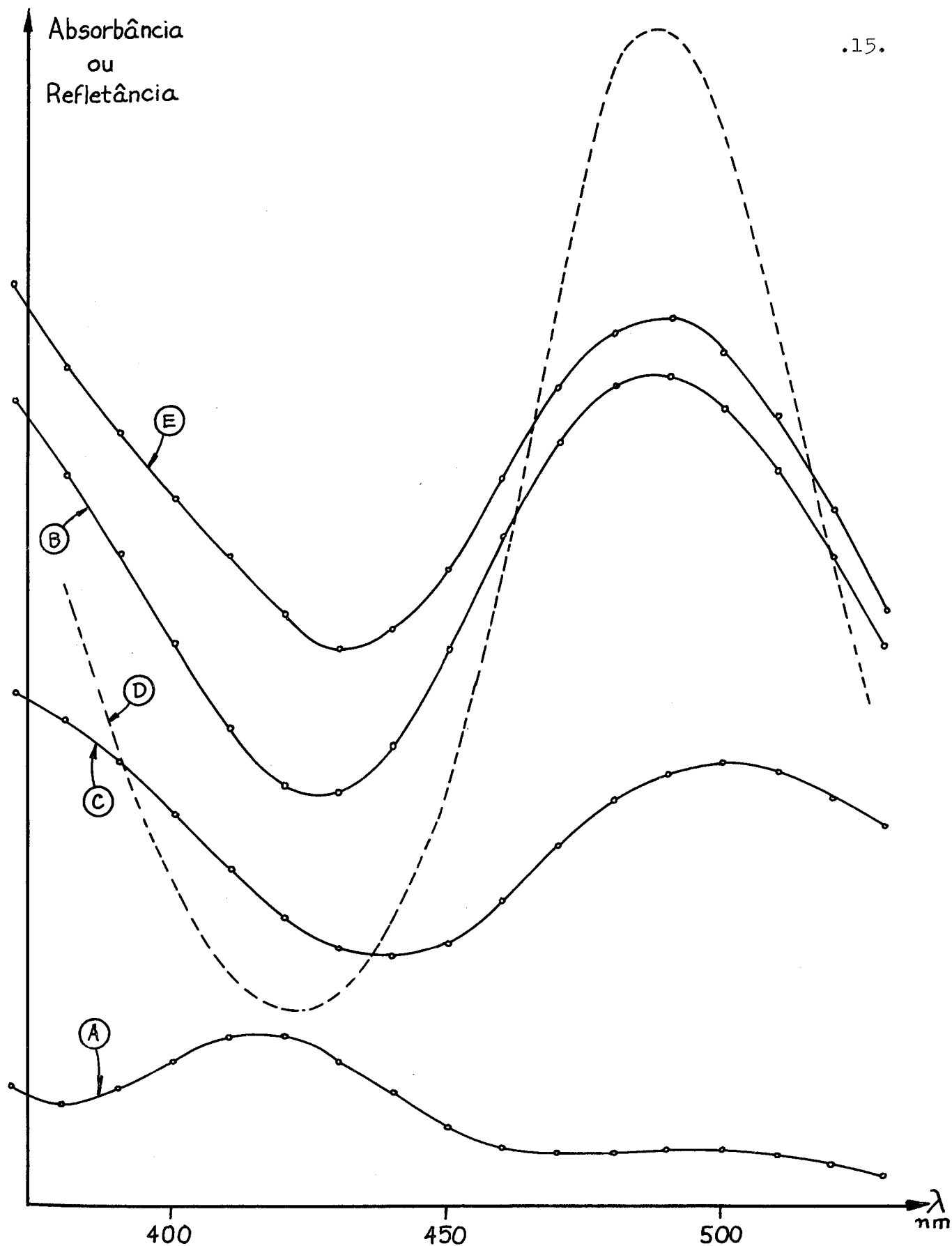


GRÁFICO I

Espectros das espécies destruídas por cianeto

Curvas A, B, C, espectros de reflexão (A: papel-preparado com $[\text{PdI}_4]^{2-}$; B: papel-preparado com $[\text{PdI}_2(\text{Ph}_3\text{Sb})_2]$; C: papel-reagente.) Curva D: espectro de absorção de $[\text{PdI}_2(\text{Ph}_3\text{Sb})_2]$ em benzeno. Curva E: combinação das curvas A e B.

C. Elaboração do Procedimento e Estudo de Interferências

Para a realização do teste a princípio gotejávamos a solução em análise para cianeto sobre o papel reagente e observávamos o seu descoramento. Posteriormente na realização do teste em presença de outros íons, foi verificado ser mais conveniente o recolhimento do cianeto de hidrogênio, HCN gasoso, desprendido pelo tratamento da amostra com ácido, sobre papel reagente umedecido com uma solução tampão adequada. Esse passou a ser nosso procedimento básico com o qual se verificou que pequenos teores de cianeto podem ser inequivocamente detectados em presença de altas concentrações de um grande número de íons.

Todavia em presença de ânions que em meio ácido tenham levado potencial de oxidação ou que nestas condições desprendam gases que ataquem o papel reagente, deve-se fazer o tratamento da amostra com solução de hidrogenocarbonato, o qual propicia a saída de cianeto de hidrogênio sem diminuir o pH ao ponto de causar reações indesejáveis (64).

O íon azoteto exigiu procedimento especial, que serviu para eliminá-lo juntamente com alguns ânions redutores que contém enxofre.

Quanto aos cátions, após ter sido efetuado o estudo da sua influência, verificou-se que de modo geral, aqueles que não formam ciano-complexos ácido-resistentes, não constituem interferência.

1. Preparo do Papel-Reagente

Papel Whatman nº 1 é rapidamente imerso em solução aquosa de tetraiodo-paladato (II) de sódio (preparada por dissolução de PdI_2 recém precipitado em solução de NaI 40% massa/volume) e seco em jato de ar quente, adquirindo coloração avermelhada. Então é submetido à solução benzênica de trifenilestibina 1% (massa/volume) e seco novamente. Finalmente é lavado com água e submetido a secagem final.

Observação: A maior sensibilidade é obtida quando a intensidade da coloração deste papel é tal que dê uma reflexão de 65-70 % em 500 nm.

2. Procedimento Básico

Em um microtubo contendo 1 gota da solução em análise adiciona-se 1 gota de H_2SO_4 0,1 N e fecha-se a boca do tubo com um pequeno pedaço de papel-reagente umedecido com tampão de borato (pH = 9-10). Passados alguns minutos verifica-se o descoloramento da parte do papel exposta aos gases desprendidos, que indica a presença de cianeto. Efetua-se em paralelo um teste em branco apenas com os reagentes.

Limite de Identificação: 0,3 μg

Limite de Diluição: 1:170.000

3. Ânions Estranhos

Procedendo-se como indicado, pode-se identificar inequivocamente 1 μg de cianeto na presença de 500 μg de cada um dos ânions da tabela 21.

TABELA 21

IDENTIFICAÇÃO DE 1 μg DE CIANETO NA PRESENÇA DE 500 μg DE CADA UM DOS SEGUINTE ANIÖNS

CO_3^{2-}	HPO_4^{2-}	HASO_4^{2-}	TeO_3^{2-}
SO_4^{2-}	H_2BO_3^-	ClO_4^-	$\text{H}_3\text{C-CO}_2^-$
NO_3^-	SCN^-	MoO_4^{2-}	HCO_2^-
Cl^-	HPO_3^{2-}	WO_4^{2-}	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
Br^-	H_2PO_2^-	VO_3^-	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$
F^-	HASO_3^{2-}	SeO_3^{2-}	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-}$

Na presença de outros íons o procedimento deve ser modificado como se indica a seguir.

4. Modificações do Procedimento Básico

(a) Na presença dos ânions que estão na tabela 22, substitue-se o H_2SO_4 0,1 N por uma solução de hidrogenocarbonato de sódio - 2% (massa/volume) e aquece-se levemente. Nestas condições 1 μg de cianeto é identificado na presença de 500 μg de cada um dos ânions estranhos, constantes da tabela.

TABELA 22

IDENTIFICAÇÃO DE 1 μg DE CN NA PRESENÇA DE 500 μg
DE CADA UM DOS SEGUINTE ANIONS :

(Reagente: hidrogenocarbonato)

CNO^-	ClO_3^-	ClO^-	SO_3^{2-}
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	BrO_3^-	CrO_4^{2-}	S^{2-}
NO_2^-	IO_3^-	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	

(b) Na presença de azoteto é necessário efetuar sua eliminação prévia. Trata-se uma gota da solução em análise com solução de iodo 0,1 N e uma gota de solução 0,05% de tiosulfato de sódio para induzir a reação entre iodo e azoteto (65). Esse tratamento elimina também $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} e S^{2-} porventura presentes. Acidula-se com ácido ascórbico 5% (massa/volume) para reduzir o excesso de iodo que de outro modo atacaria o papel reagente.

D. Detalhes Experimentais

Dão-se aqui alguns detalhes que por não serem de fundamental importância à compreensão do estudo, não foram incluídos anteriormente para não sobrecarregar o texto.

1. Espectros

Os espectros de reflexão dos papeis preparados como indicado na secção B, foram obtidos em um espectrofotômetro Zeiss, modelo - PMQ-10 devidamente equipado com os acessórios.

Pedaços dos papeis impregandos com os reagentes coloridos, do tamanho da amostra requerida pelo aparelho, foram diretamente colocados no local apropriado, efetuando-se normalmente as leituras.

O espectro de absorção da solução benzênica de $\text{PdI}_2(\text{Ph}_3\text{Sb})_2$ foi obtido no mesmo aparelho.

2. Soluções e Reagentes

(a) Cianeto de Sódio. A solução-mãe de NaCN foi preparada com o produto comercial de grau P.A. Uma solução aproximadamente - 0,1 N (130 μg de CN/gota) foi padronizada com solução de prata pelo método de DÉNIGÈS (66). Desta solução foram preparadas as soluções utilizadas por diluições convenientes com água destilada previamente fervida para a eliminação de gás carbônico.

(b) Sais Interferentes. São todos produtos P.A. de várias procedências, dos quais se prepararam diretamente as soluções utilizadas.

Os cianatos comercialmente disponíveis apresentam apreciável decomposição, por isso preparou-se o NaOCN segundo SCATTERGOOD (67) e daí as soluções para verificar sua ação como íon estranho.

(c) Tampão de borato. 4 g de bórax são diluídos a 1 l com água destilada.

E. Considerações Gerais.

A propriedade dos íons cianeto formarem complexos está - veis com muitos metais de transição (68), tem sido bastante utilizada para sua identificação (69). Como exemplos podemos citar as reações já clássicas de formação do azul-da-prússia (70) e o teste com acetato de cobre e benzidina (71) que aproveitam a grande estabilidade dos ciano - complexos de Fe(II) e Cu(I) respectivamente.

Usando este mesmo princípio, várias determinações de cianeto têm sido conseguidas: a formação dos ciano-complexos estáveis "mascara" o íon metálico, sendo apenas o seu excesso determinado por reagentes de menor poder de complexação. Dentre os inúmeros exemplos de determinações assim efetuadas (69) temos as dosagens elaboradas por OHLWEILER e MEDITSCH que adicionam mercúrio (II) e determinam seu excesso com difenilcarbazona (72) ou p-dimetilaminobenzilideno rodanina (73).

Determinações diretas de cianeto pela formação de complexos são, ao contrário, bastante escassas. A resenha de BARK e HIGSON (69) cita apenas o trabalho de SCHILT (74) (complexo misto de ferro (II) com fenantrolina e cianeto). Recentemente SCOGGINS (75) usa o complexo com níquel para determinar diretamente, por via espectrofotométrica, o cianeto.

Maior número de aplicações têm sido conseguidas, porém, usando a grande capacidade de complexação de cianeto para a destruição de complexos, geralmente de paládio, mercúrio ou prata. A mudança de cor ou a identificação do ligante liberado por sensíveis reações, permitem identificar e mesmo dosar o cianeto.

Assim FEIGL e FEIGL (76) destroem o complexo bis(dimetilglioxima)-paládio e identificam a dimetilglioxima com íons de níquel. O complexo de mercúrio com 4-(2-piridilazo)resorcinol (PAR) é destruído por cianeto e a mudança de cor aproveitada para identificá-lo em sensível teste elaborado por LUIS e colaboradores (77). HUMPHRAY e HINZE (78) destroem o complexo insolúvel cloranilato de mercúrio com cianeto, e a absorção do ânion cloranitato solúvel, libertado é usada para a dosagem indireta. Outro complexo de mercúrio com difenilcarbazona de cor azul, é utilizado por TANAKA e YAMAMOTO (79) para a identificação de cianeto e é também adaptado para dosagens semiquantitativas. TOMKOWIACK (80) utiliza para os mesmos fins o descoramento do complexo de prata com ditizona, de cor violeta.

Nosso teste se enquadra nesta última categoria, visto basear-se no descoramento que os complexos vermelhos de paládio com iodeto e trifenilestibina, sofrem na presença de cianeto de hidrogênio, sendo comparável aos referidos.

Embora percam em sensibilidade para alguns métodos instrumentais e outros baseados na síntese de König (piridina + amina aro-

mática + CNBr — corante) (69), estes testes são os de execução mais simples, rápida e digna de confiança, tendo sido mesmo, como visto, adaptados algumas vezes para dosagens semiquantitativas.

No caso do complexo por nós estudado, o fato de ter sido preparado um papel-reagente propicia tê-lo sempre à mão em forma imediatamente utilizável. Aliando-se a isto as condições em que o cianeto de hidrogênio é desprendido de modo que poucas espécies possam interferir, consegue-se condição bem próxima da ideal (81) para identificação de pequenos teores desta espécie.

EXTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE IODETO

A. Estudo Sistemático e Extração Seletiva de Iodeto

O estudo sistemático da extração de diversos metais de transição na presença de haletos e pseudohaletos e de derivados orgânicos dos elementos superiores da família V da Tabela Periódica mostra algumas nítidas tendências gerais que concordam com os dados da literatura preparativa para tais compostos, como foi visto na Introdução e nos Estudos Preliminares.

Assim, entre os metais, paládio e platina dão os complexos mais estáveis, característicos e facilmente extraíveis. Fosfinas dão complexos mais estáveis que arsinas e estibinas. Por outro lado os solventes aromáticos extraem melhor e dão soluções mais estáveis dos complexos do que outros hidrocarbonetos.

Quanto ao comportamento dos complexos obtidos com vários haletos complexantes as observações de ordem geral são mais difíceis. Diferenças de comportamento entre os diversos haletos são menos nítidas e de modo geral irregulares, de tal maneira que até agora não se tem notícia da utilização de complexos deste tipo para a diferenciação e separação dos ânions.

A este respeito dois aspectos merecem observações. Em primeiro lugar deve-se destacar que de modo geral, as cores dos complexos extraídos se acentuam na série Cl - Br - I o que pode levar enganosamente a concluir por uma maior extratibilidade dos iodocomplexos. Por outro lado ânions de grande poder de complexação para metais moles [e no caso se enquadram principalmente paládio (II) e platina (II)] tais como cianeto, tiocianato, azoteto, muitas vezes não dão extratos coloridos permanecendo o metal na fase aquosa. Tal observação já fora efetuada por LEVI (48) no caso do cianeto, fato aliás que deu origem aos trabalhos relatados no segundo capítulo desta tese, mas verificamos ser extensiva a outros ânions principalmente quando se trabalha com arsinas ou estibinas que, como é sabido (46), apresentam menor poder de complexação do que as fosfinas. Muito provavelmente, nestes casos os pseudoha

letos ocupam todas as posições de coordenação do elemento metálico dando origem a espécies carregadas, não extraíveis no solvente orgânico.

Alguns dos fatos mencionados podem ser vistos na tabela 31 que apresentamos como exemplo de observações efetuadas e que mostra dados para a extratibilidade em alguns solventes orgânicos de soluções aquosas de paládio (II) e platina (IV), na presença de alguns haletos e pseudohaletos e de ligantes orgânicos. Visto referir-se a um estudo preliminar os dados são de natureza meramente qualitativa.

Esta tabela mostra o fato central que deu origem ao método para iodeto: ao utilizar-se a platina no seu estado de oxidação mais comum - platina (IV) - não se verifica a formação de extrato em nenhum caso a não ser quando se utiliza o iodeto como íon complexante.

De fato esta foi a primeira observação de nítida diferença de comportamento entre os haletos complexantes, que abriu a possibilidade de utilização deste tipo de complexos para a determinação seletiva de ânions.

B. Condições da Reação. Composto Extraído

Se uma fase aquosa contendo originalmente iodeto e ácido cloro-platínico (IV) for colocada em contacto com uma fase benzênica contendo trifenilestibina, a fase orgânica fica amarela devido à extração de um composto cujo espectro na região do ultravioleta próxima do visível, corresponde ao da espécie $PtI_2(Ph_3Sb)_2$, já caracterizada e utilizada para a determinação de platina (48).

Foi verificado que o espectro da fase orgânica sempre corresponde ao desta espécie, independentemente da relação entre platina e iodeto existente originalmente na fase aquosa.

Como em trabalhos anteriores (46,48), a redução de platina (IV) deve acontecer às custas da trifenilestibina, pois a cor do extrato orgânico é proporcional à quantidade de iodeto presente, não havendo desse modo consumo desta espécie redutora, que ao final se encontra totalmente na forma do complexo acima citado. A análise do espectro da fase orgânica também não consegue evidenciar iodo livre ou o produto da reação de iodo com trifenilestibina, que tem absorção nas regiões do visível e do ultravioleta próximo e que fatalmente surgiriam caso o io-

TABELA 31

EXTRAÇÕES A PARTIR DE SOLUÇÕES DE PALÁDIO (II) E PLATINA (IV)

metal	solvente	ligantes	Cl	Br	I	SCN	N ₃	CN
Pd(II)	C ₆ H ₆	Ph ₃ P	+	+	++	+	+	o
		Ph ₃ As	+	+	++	+ *	+ *	o
		Ph ₃ Sb	+	+	++	+ *	+ *	o
	C ₆ H ₁₂	Ph ₃ P	+ D	+ D	++	+ D	+ D *	o
		Ph ₃ As	+ D	+ D	++	+ D *	+ D *	o
		Ph ₃ Sb	++	+	++	+	+ D *	o
Pt(IV)	C ₆ H ₆	Ph ₃ P	o	o	++D	+ D	tr	o
		Ph ₃ As	o	o	++D	o	o	o
		Ph ₃ Sb	o	o	++	tr	o	o
	C ₆ H ₁₂	Ph ₃ P	o	o	+ D	o	o	o
		Ph ₃ As	o	o	+ D	o	o	o
		Ph ₃ Sb	o	o	+ D	o	o	o

Extração

o nula

tr traços

+ baixa

++ alta

D fase orgânica apresenta depósito de sólido

* fase aquosa colorida após extração

deto fosse oxidado.

Por outro lado, se na fase aquosa inicial existir platina (II) como reagente, obtem-se idêntico extrato com iodeto. Neste caso também são obtidos extratos a partir de cloreto e brometo, dos correspondentes complexos com estibina, o que não acontece quando é utilizada a platina (IV).

O ácido cloro-platínico deve estar em excesso sobre o iodeto. Desde que em excesso, sua concentração não é crítica, assim como não o é a acidez da fase aquosa e a concentração de trifenilestibina na fase orgânica.

Aparentemente a única inconveniência provém do fato de não ser instantânea a reação da platina (IV) - ou melhor do íon hexacloro-platinato-(IV) - com o iodeto como já é conhecido (83). Depois de estudar a influência do tempo padronizamos a agitação da mistura por 2 horas e 30 minutos, na ausência de luz direta, como suficiente para que a reação se complete. Verificou-se que a extração assim efetuada é praticamente quantitativa visto que a realização de extrações sucessivas não altera a absorbância do extrato.

Os itens seguintes especificam melhor, com dados, o que ficou acima dito em resumo.

1. Espectro da Espécie Extraída

Diversas proporções de soluções equimolares de iodeto de sódio e ácido hexacloro-platínico-(IV) foram misturadas e extraídas com soluções benzênicas de trifenilestibina. A figura II mostra os espectros na região de medida analítica (UV próximo) de dois desses extratos contra branco de trifenilestibina em benzeno. Também são fornecidos os espectros dos compostos $PtI_2(Ph_3Sb)_2$ (segundo LEVI (48)) e Ph_3Sb , ambos em solução benzênica.

Nem todas as medidas efetuadas nesta série, estão sob as condições estipuladas para o trabalho analítico. O objetivo é mostrar que para quaisquer razões entre platina e iodeto na fase aquosa, o espectro obtido na fase orgânica corresponde sempre ao da espécie $PtI_2(Ph_3Sb)_2$.

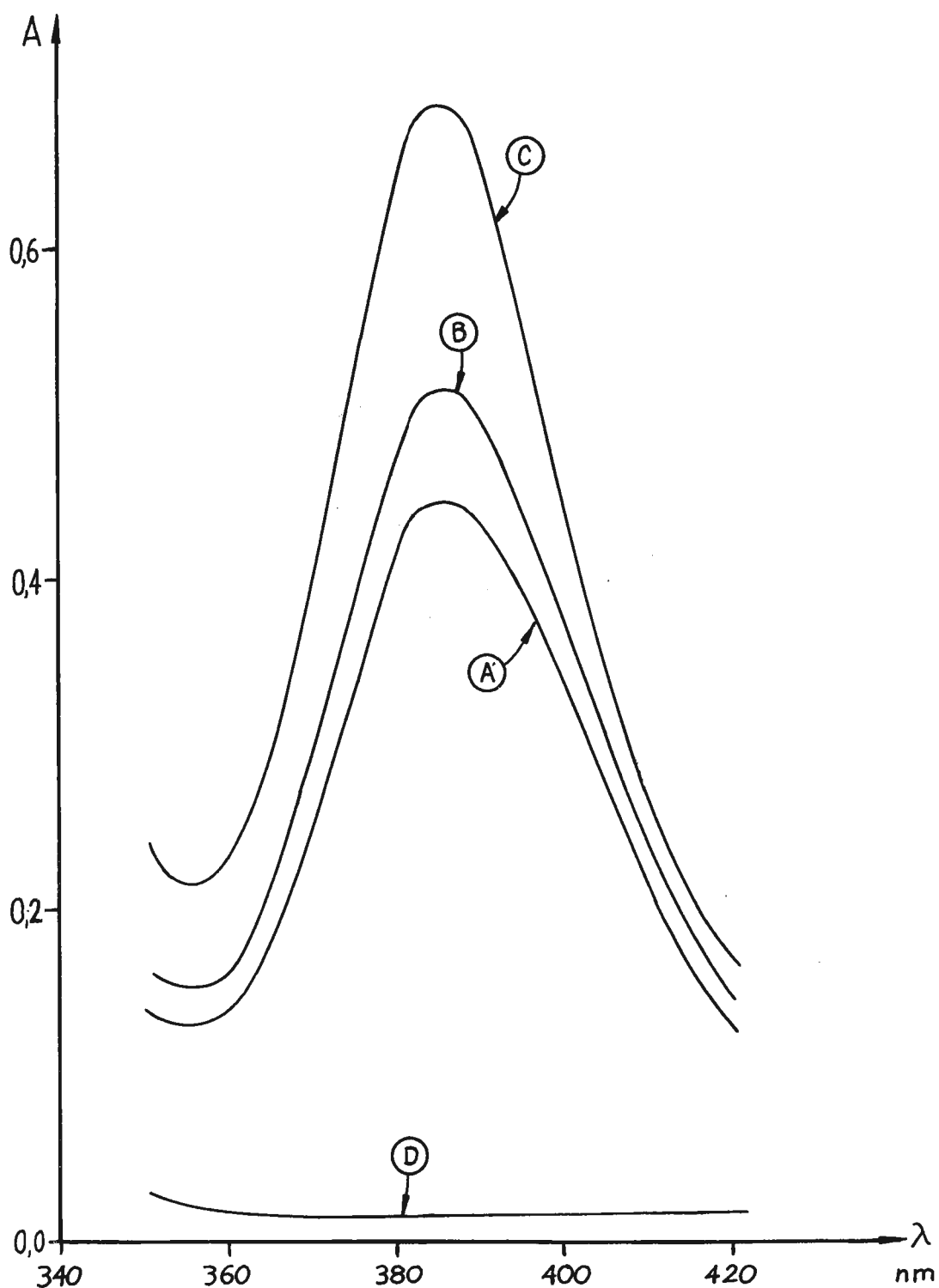


GRÁFICO II

Espectros das Espécies Extraídas de Soluções Aquosas Contendo Platina(IV) e Iodeto

- Curva A - Pt: $0,24 \times 10^{-6}$ moles; I: $0,68 \times 10^{-6}$ moles
 Curva B - Pt: $0,70 \times 10^{-6}$ moles; I: $0,33 \times 10^{-6}$ moles
 Curva C - $\text{PtI}_2(\text{Ph}_3\text{Sb})_2$ - segundo LEVI
 Curva D - Ph_3Sb em benzeno

Nota-se também que na região do máximo de absorção dos extratos obtidos, a solução benzênica de trifenilestibina tem absorbância desprezível, o que torna possível o uso do benzeno puro como branco.

2. Compostos Extraídos a partir de Platina (II)

Cloreto de platina (II) foi utilizado como reagente para iodeto em substituição ao ácido cloro-platínico usado normalmente.

Conforme se vê na figura III o iodeto extrai dando solução orgânica idêntica à obtida a partir de platina (IV), mas nesse caso, a partir de solução que contenha cloreto e/ou brometo, também são obtidos extratos coloridos que, embora não apresentem grande absorbtividade no ponto onde o iodo-complexo tem seu máximo de absorção, constituem interferência. Com platina (IV), frisamos, isto não acontece.

3. Influência da Concentração de Trifenilestibina na fase orgânica

Efetuaram-se algumas extrações com quantidades decrescentes de reagente na fase orgânica. Verifica-se que em concentrações acima de 0,5% (massa/volume) os resultados são concordantes. Em menores concentrações, para as quantidades de iodeto estudadas, as extrações são demoradas e não quantitativas. (Ver tabela 32)

TABELA 32

INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE Ph_3Sb NA FASE ORGÂNICA

Valores de Absorbância obtidos (385 nm) (35,6 $\mu\text{g I}$)		
% Ph_3Sb	A_{385}	
1%	0,232	0,240
0,5%	0,233	0,247
0,3%	0,190	0,184

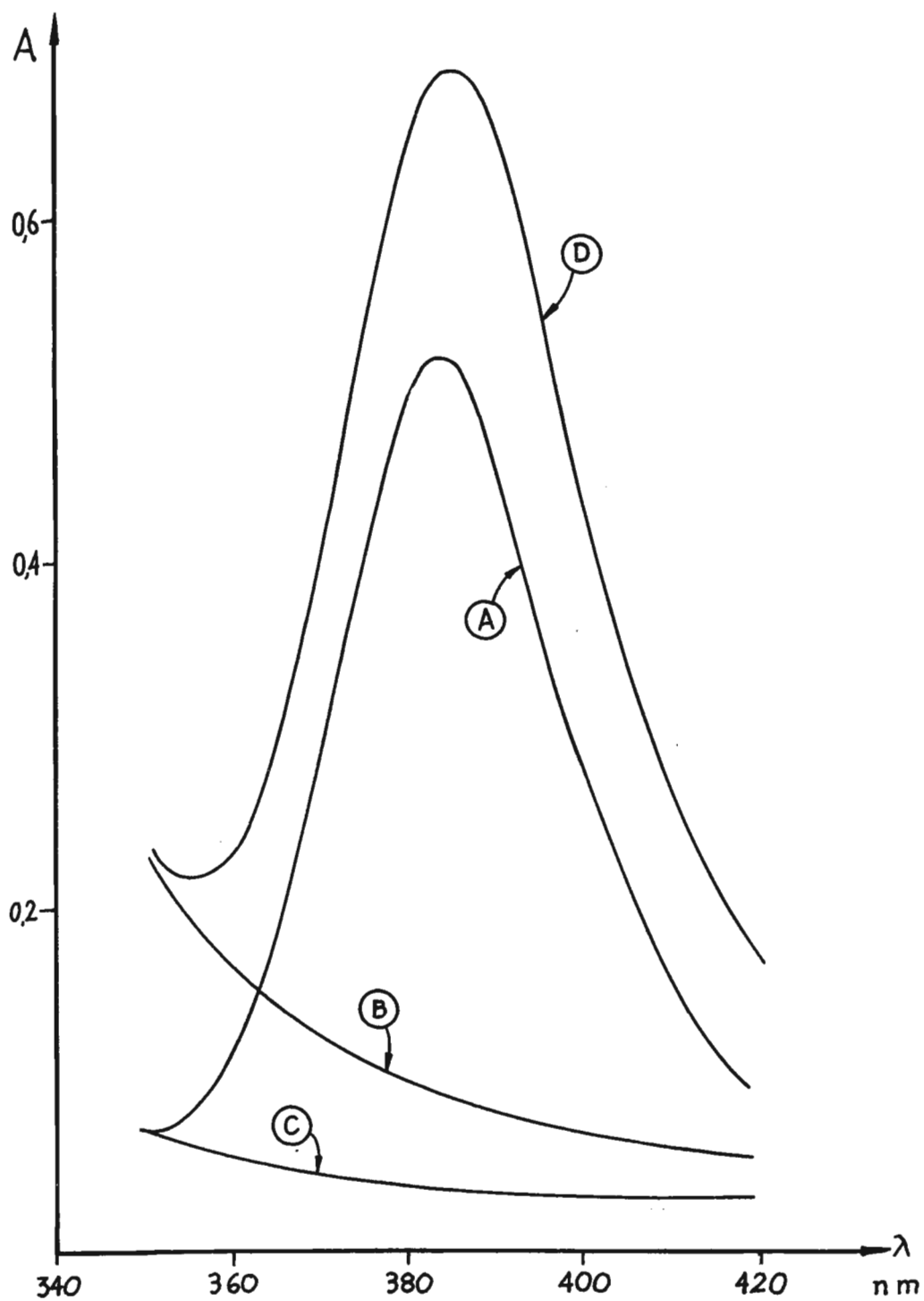


GRÁFICO III

Espécies Extraídas a partir de Solução Aquosa de Pt(II)

Curva A: I Curva B: Br Curva C: Cl

Curva D: $\text{PtI}_2(\text{Ph}_3\text{Sb})_2$ segundo LEVI

4. Influência da Acidez da fase aquosa

Normalmente o reagente responsável pela acidez da fase aquosa é a platina, visto que sua solução é preparada em HCl 0,1 N. Efetuou-se uma série de medidas onde se adicionaram quantidades variáveis de HCl 0,1 N. Não há variação apreciável nos resultados obtidos como mostra a tabela 33.

TABELA 33

INFLUÊNCIA DA ACIDEZ DA FASE AQUOSA

Valores de Absorbância obtidos (385 nm)		
(71,2 µg I)		
Volume final da fase aquosa: 1,0 ml		
Volume de HCl 0,1 N adicionado (ml)	pH final (medido)	A ₃₈₅
0,0	2,2	0,479
0,2	1,8	0,469
0,4	1,4	0,472

Deve-se ressaltar porém que em meio fortemente ácido a reprodutibilidade das medidas é muito difícil, certamente devido à facilidade com que o iodeto se oxida ao ar nestas condições.

5. Influência da Concentração de Platina

Efetuuou-se uma série de extrações de iodeto na presença de quantidades crescentes de platina para mostrar a independência dos resultados desta variável. Os dados obtidos estão na tabela 34.

TABELA 34

INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE PLATINA

Valores de Absorbância obtidos (385 nm) (35,6 µg I)	
Pt presente (µg)	A ₃₈₅
300	0,234
1400	0,228
5000	0,233

Foi verificado também não haver desvio da lei de Lambert-Beer para o iodeto, desde que seja mantido um excesso de platina sobre estes íons.

6. Influência do Tempo de Equilíbrio entre as fases

A partir de várias fases aquosas com as mesmas concentrações de iodeto obtiveram-se vários extratos orgânicos cuja única diferença foi o tempo de equilíbrio entre as duas fases, mantidas ao abrigo da luz direta.

Os valores de absorbância obtidos (veja tabela 35) mostram a necessidade de cerca de 2 horas de equilíbrio para que a absorbância do extrato orgânico atinja um valor constante.

TABELA 35

INFLUÊNCIA DO TEMPO DE AGITAÇÃO

Valores de Absorbância obtidos (385 nm) (71,2 µg I)	
tempo de equilíbrio entre as fases (minutos)	A ₃₈₅
15	0,230
41	0,315
71	0,372
136	0,472
329	0,458

7. Eficiência da Extração

Mesmas quantidades de iodeto foram sucessivamente extraídas com 1, 2 e 3 porções de fase orgânica contendo trifenilestibina. Os resultados obtidos em todos os casos foram concordantes. Conclui-se que uma extração apenas é suficiente para tirar todo o iodeto da fase aquosa, ou seja, a porcentagem de extração é praticamente 100%.

Deve-se lembrar que o longo período de equilíbrio a que se submetem as fases antes de separar a fase orgânica, certamente é o responsável pelo carácter quantitativo de apenas uma extração.

Verificou-se também que a diluição da fase aquosa inicial ao dobro ou ao triplo de seu volume original, não causa alteração mensuráveis na absorbância do extrato orgânico obtido.

C. Curva Padrão. Faixa de Trabalho e Precisão, Interferências

1. Verificação da Lei de Lambert-Beer

A proporcionalidade entre concentrações de iodeto na fase aquosa inicial e absorbâncias do extrato orgânico obtido é verificada conforme mostra a figura IV.

2. Gráfico de Ringbom

A construção de um gráfico segundo as recomendações de Ringbom (84) indica que a faixa ideal para o trabalho é aquela que corresponde à concentração de iodeto na fase aquosa inicial entre aproximadamente 35 e 120 ppm. (Ver figura V).

3. Precisão das Medidas

Para avaliar a reprodutibilidade das medidas dentro da faixa de maior precisão, segundo o gráfico de Ringbom, foram efetuados alguns conjuntos de medidas em várias concentrações de iodeto segundo indica a tabela 36.

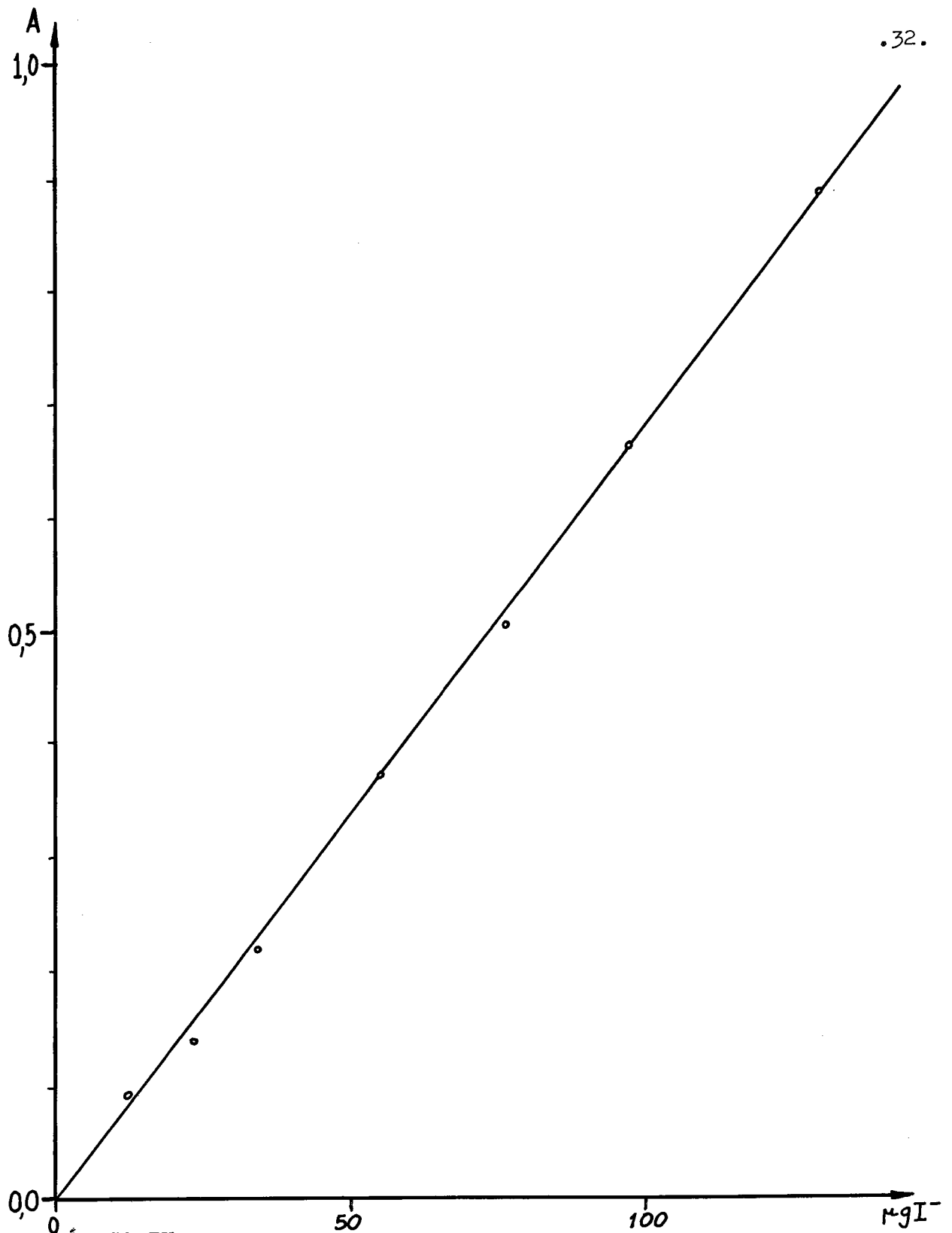


GRÁFICO IV

Verificação da Lei de Beer para Iodeto

(Absorbância x μg de Iodeto na fase aquosa; Pt: 380 μg)

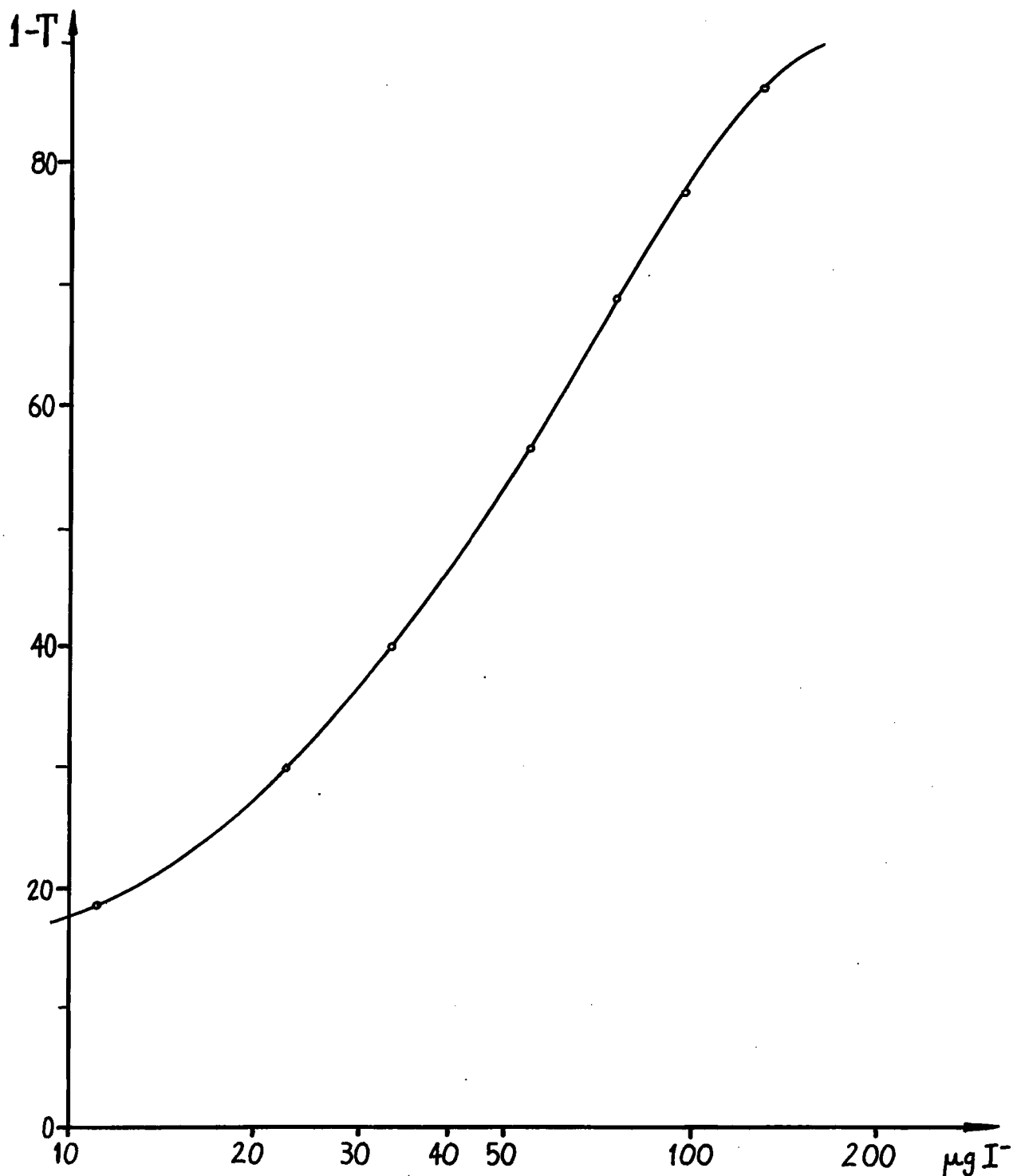


GRÁFICO V

Diagrama de Ringbom para Iodeto

TABELA 36

PRECISÃO DAS DETERMINAÇÕES DE IODETO

Iodeto presente (μg)	35,6	53,4	71,2
Valores de Absorbância (385 nm)	0,230 0,243 0,244 0,248	0,347	0,472
	0,231 0,243 0,245 0,251	0,348	0,486
	0,234 0,244 0,245 0,254	0,363	0,490
	0,239 0,244 0,246 0,263	0,365	0,498
	0,241 0,244 0,246 0,266		
Médias	0,245	0,355	0,487
Estimativa do desvio padrão	0,009	0,009	0,011
Limite de con - fiança (95 %)	0,005	0,012	0,014

Expressos em concentrações de iodeto temos os seguintes valores ($36,3 \pm 0,8$) μg , ($52,7 \pm 1,8$) μg e ($72,2 \pm 2,1$) μg para os intervalos de confiança para 95% das medidas.

4. Determinações de Iodeto na Presença de Íons estranhos

O procedimento para determinar iodeto foi efetuado em soluções que continham iodeto na presença de vários íons estranhos. A tabela 37 indica as porcentagens de iodeto recuperadas nos diversos casos.

Constituem sérias interferências, azoteto, cianeto e altos teores de tiocianato que devem impedir a extração por complexarem forte e completamente a platina. Teores módicos de tiocianato são extraídos junto com o iodeto. Outros íons estudados, inclusive cloreto e brometo, mesmo em altas concentrações, não interferem.

TABELA 37

DETERMINAÇÃO DE IODETO NA PRESENÇA DE ÍONS ESTRANHOS

Porcentagens de iodeto recuperado (35,6 µg I)		
Íon estranho presente	µg	%I recuperado
N_3^-	10^3	0
CN^-	10^3	0
SCN^-	10^3	230
SCN^-	10^4	5
SO_4^{2-}	10^3	100
NO_3^-	10^3	99
Cl^{-*}	10^4	100
Br^-	10^3	100
Br^-	10^4	102
HPO_4^{2-}	10^3	101
Ac^-	10^3	98

* normalmente a solução é clorídrica devido aos reagentes utilizados.

D. Execução do Método1. Procedimento

Em um tubo de ensaio, provido de tampa esmerilhada, com cerca de 10 ml, pipeta-se 0,1 ml de ácido cloroplático e 1 ml de solução benzênica de trifenilestibina. Adiciona-se então 1,00 ml da amostra que deve conter 30-120 µg de iodeto, neutra ou ligeiramente ácida.

Agita-se mecânicamente por 2 horas, findas as quais centrifuga-se para a separação das fases. A fase orgânica é transferida com

uma pipeta de extração (92) para um balão de 5 ml cujo volume é completado com pequenas porções de benzeno, utilizado previamente para a lavagem da fase aquosa que restou no tubo onde foi efetuada a extração.

Lê-se a absorvância desta solução benzênica em 385 nm em cubas de 1,00cm de espessura, contra branco efetuado em paralelo onde a solução problema é substituída por água destilada.

Os pontos da curva padrão são identicamente obtidos.

O trabalho deve ser efetuado a temperaturas entre 20 e 25 °C.

2. Aplicação

Para testar a aplicabilidade do método analítico elaborado foi analisado o teor de iodeto de uma amostra de cloreto de sódio, que se dizia conter não mais de 1% de iodo. Uma massa exatamente conhecida da amostra (pouco mais de 1 g) foi dissolvida em água e diluída a 100,0 ml. Daí se retiraram alíquotas de 0,5 ml para análise. Nas duas alíquotas analisadas foram encontrados os valores de 0,75% e 0,78% de iodeto.

E. Detalhes Experimentais

Nesta seção são incluídos detalhes experimentais complementares, omitidos anteriormente por não impedirem a compreensão das experiências realizadas.

1. Espectros e Medidas Espectrofotométricas

Os espectros foram obtidos em espectrofotômetros Beckmann modelo DBG e Cary modelo 14 munidos de registradores.

Para as determinações quantitativas as medidas espectrofotométricas foram feitas em um aparelho Zeiss modelo PMQ-10.

2. Preparação de cloreto de platina (II)

Aplicou-se o método descrito por COOLEY e BUSCH (93) de redução do ácido cloro-platínico por hidrazina. Partiu-se de 1 g de $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ e obteve-se 0,37 g de $PtCl_2$ que foi levado a volume de 5 ml com HCl 0,1 N e utilizado conforme descrito anteriormente.

3. Soluções e Reagentes

(a) Ácido Cloro-platínico. 1 g de $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ é dissolvido e levado a 100 ml com HCl 0,1 N, dando soluções com $1,9 \times 10^2 \mu g$ de Pt/gota.

(b) Trifenilestibina. O reagente de boa qualidade (Kodak) foi usado diretamente.

(c) Benzeno seco sobre $CaCl_2$ e destilado. Se necessário, tratado previamente com H_2SO_4 conc. e lavado com água.

(d) Solução de Iodeto de Sódio o sal P.A. é seco a 120 °C. Prepara-se então solução 0,1 M ($630 \mu g$ de I/gota) e padroniza-se gravimetricamente com prata (94). Desta solução preparam-se, por diluição, as soluções utilizadas.

(e) Outros sais (interferentes). Sais de padrão P. A. São pesados e diluídos com água a volumes apropriados.

4. Agitação Mecânica

Os tubos fechados são colocados em um suporte apropriado, que se prende a plataforma de um agitador mecânico Sargent, modelo S-74050.

F. Considerações Gerais

Embora a literatura apresente uma farta quantidade de métodos eletroanalíticos sensíveis e seletivos para a determinação de iodeto, os métodos mais tradicionais não têm sido completamente superados.

Trabalhos recentes, como por exemplo o de SCHNEPFÉ (85) ainda utilizam a formação de iodo e sua determinação colorimétrica com amido. Isso vem justificar o aparecimento de outros métodos, entre os quais destacam-se por sua extrema sensibilidade, as recentes determinações de iodeto baseadas em efeitos catalíticos (86-87).

O método apresentado neste capítulo baseia-se no fato do iodeto formar com a platina um complexo extraível em condições em que outros halogênios não reagem. Essa seletividade possivelmente depende do maior carácter redutor do iodeto em relação aos outros halogênios, visto que o reagente utilizado contém Pt(IV) e o produto obtido Pt(II). O papel desempenhado pelo iodeto em reduções de complexos de platina(IV), tem sido destacado por alguns autores (88-89).

Embora apresente algumas sérias interferências de outros íons, cremos que o método é comparável a outros apresentados recentemente (90-91) que também fazem a extração em solventes de iodo-complexos e do mesmo modo apresentam problemas de interferências, ficando um deles (90) muito a desejar com respeito à eficiência da extração.

Sob outro aspecto, acreditamos que o nosso método mostra a possibilidade de novas utilizações analíticas para complexos que vinham sendo utilizados somente para a determinação de cátions.

COLETA E DOSAGEM DE MONÓXIDO DE CARBONO

A. Reação

A reação entre azido-complexos e monóxido de carbono conduzindo aos isocianato-complexos correspondentes parece ter sido descoberta independentemente pelos grupos de BECK (95-97) e COLLMANN (98).

Nos estudos realizados por esses autores é interessante notar que o azoteto livre não reage com o monóxido de carbono, sendo o isocianato produzido apenas se o grupo $-N_3$ estiver ligado a determinados metais ou certos grupos orgânicos.

Dentre os complexos que reagem está o $Pd(N_3)_2(Ph_3P)_2$ cujas condições de formação e extração em solventes já são apontadas por SENISE e LEVI (48,51).

O fato de soluções benzênicas deste complexo reagirem facilmente com monóxido de carbono contido em misturas gasosas, conduzindo ao isocianato complexo correspondente e libertando nitrogênio segundo a equação:



levou a elaboração de método para a coleta e dosagem espectrofotométrica de CO baseado na diferença das características espectrais na região do ultravioleta próxima do visível, que o azido- e o isocianato-complexo apresentam.

Testes preliminares indicaram que os correspondentes complexos com arsina e estibina também reagem com CO. Porém devido às dificuldades do preparo e caracterização de tais complexos não se conseguiu utilizá-los.

B. Características dos Compostos

A. preparação do composto $Pd(N_3)_2(Ph_3P)_2$ como indicada

por BECK (99-100) ou efetuada da maneira correspondente a que LEVI (48) indica para o iodo-complexo $\text{PdI}_2(\text{Ph}_3\text{Sb})_2$, não conduziram a rendimentos elevados.

Possivelmente isto é devido ao fato de que em ambos os casos partiu-se do complexo tetraazido-paladato (II) na presença de excesso de azoteto livre - no primeiro caso em meio aquoso-etanólico e no segundo em um sistema bifásico água-benzeno - e este excesso de azoteto dificulta a entrada de dois ligantes trifenilfosfina em duas posições de coordenação do paládio. Dificuldades do mesmo tipo, mas em maior grau, foram aliás encontradas por ALONSO e PITOMBO (101) ao tentarem a preparação do complexo correspondente contendo trifenilarsina, certamente devido ao menor poder complexante da arsina.

Depois do relativo fracasso destas preparações, conseguiu-se bom rendimento partindo de $\text{PdCl}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$ preparado segundo as recomendações de LEVI (48). A solução benzênica deste complexo é equilibrada com fase aquosa contendo adequada concentração de azoteto: a fase orgânica passa de amarela a alaranjada e na fase aquosa se consegue identificar íons cloreto, originalmente ausentes, indicando assim a troca de cloreto por azoteto com formação do azido-complexo na fase orgânica. Esta é separada e por evaporação lenta ou cristalização por adição de éter é obtido o composto $\text{Pd}(\text{N}_3)_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$.

Conforme o tratamento a que seja submetida a solução benzênica obtém-se formas diferentes de produto:

(a) a lenta evaporação desta solução benzênica conduz a sólido amarelo bem cristalizado que dissolvido em benzeno apresenta um espectro com apenas um máximo no UV próximo, em cerca de 345 nm.

(b) o sólido que se cristaliza pela adição de éter à solução benzênica, apresenta matiz alaranjado e dissolvido em benzeno apresenta espectro com dois máximos de absorção na região do UV próximo, em comprimentos de onda de aproximadamente 305 e 345 nm, sendo que em 345 nm a absorvibilidade é levemente maior que em 305 nm.

Este produto se dissolve parcialmente em hexano e esta solução na região do UV próximo apresenta apenas um máximo de absorção em 345 nm aproximadamente. A parte não dissolvida em hexano, dissolve-se totalmente em benzeno e a solução assim obtida apresenta máximos de

absorção nas regiões de 345 nm e 305 nm; neste caso o máximo situado em 345 nm tem absorvidade bem diminuída com relação ao de 305 nm.

Estes fatos nos indicam que o complexo deve apresentar duas formas - possivelmente isômeros cis e trans, muito comuns neste tipo de compostos - das quais uma se conseguiu obter pura, como indicado acima em (a), e a outra não. Diferenças marcantes apresentam estas formas quanto as suas solubilidades em hexano e quanto aos seus espectros na região da ultravioleta próxima do visível.

Cumpra observar que a própria solução benzênica do sólido amarelo, supostamente uma forma pura, com apenas o máximo de absorção em 345 nm na região do UV próximo, se deixada por cerca de 10 dias à luz difusa, apresenta um pequeno máximo de absorção ao redor de 305 nm, o que indica o aparecimento da outra forma.

Tanto o produto de máximo único, como o de dois máximos de absorção no UV próximo têm seus espectros alterados após a passagem de excesso de monóxido de carbono através de suas soluções benzênicas. O produto formado apresenta um máximo de absorção em 335 nm, aproximadamente, com absorvidade cerca de duas vezes maior que a do azido complexo em 345 nm e corresponde ao isocianato-complexo preparado e caracterizado por SINHA e NORBURY (102-103).

Devido a pouca quantidade obtida, a única característica verificada deste complexo foi seu espectro na região do ultravioleta. Só com este dado não se conseguiu verificar diferença alguma entre os produtos formados pela passagem de monóxido de carbono sobre uma ou outra formas do azido-complexo indicadas anteriormente. Porém a partir de qualquer uma delas é possível a aplicação analítica proposta a seguir, baseada na diferença entre os espectros que soluções do azido-complexo reagente e do isocianato-complexo formado após a reação com monóxido de carbono, apresentam na região do ultravioleta próximo.

C. Medidas Espectrofotométricas no UV

1. Espectros diferenciais

Conforme mostram as figuras VI e VII entre aproximadamen

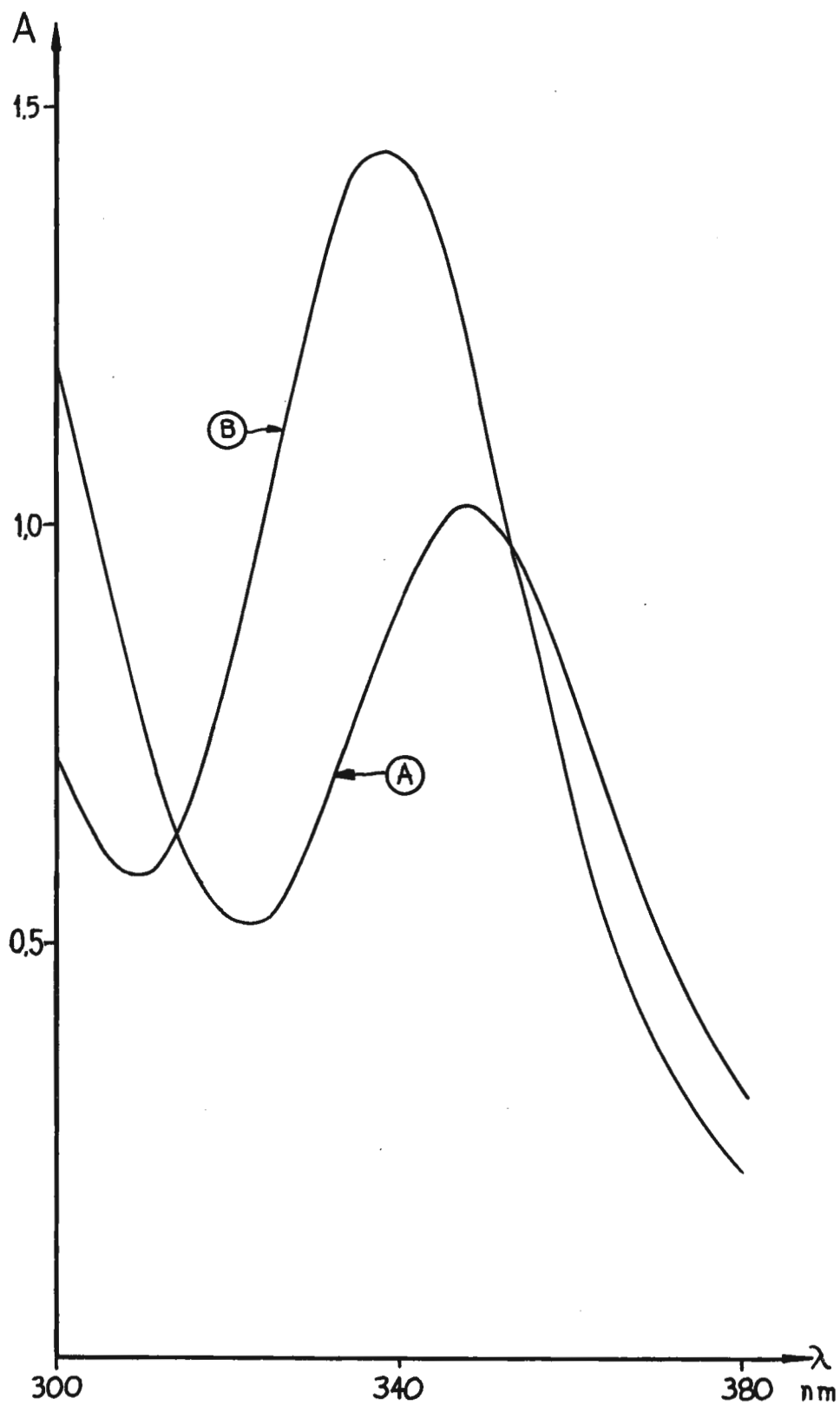


GRÁFICO VI

Espectros no UV próximo dos complexos reagente e produto

Curva A: azido-complexo (preparação a)

Curva B: azido-complexo + CO

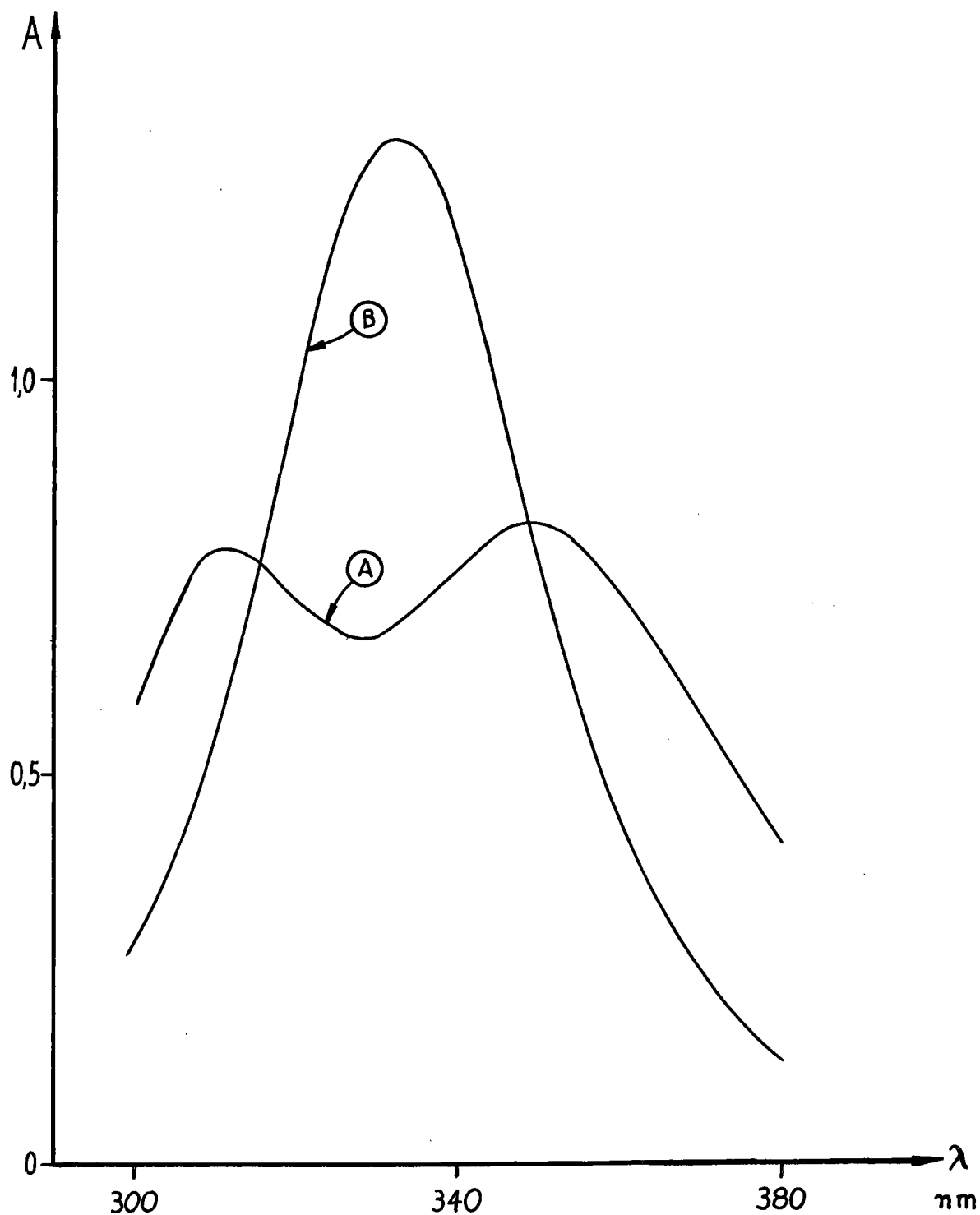


GRÁFICO VII

Espectros no UV próximo dos complexos reagente e produto

Curva A: azido-complexo (preparação b)

Curva B: azido-complexo + CO

te 315 e 350 nm o isocianato-complexo tem maior absorvibilidade do que o azido-complexo. Nesta região a absorção da solução benzênica cresce com a absorção de monóxido de carbono. O ponto de maior diferença entre os espectros está em 333 nm que não coincide exatamente com o máximo de absorção do isocianato-complexo em 336 nm.

A diferença entre as absorvências das soluções benzênicas do azoteto complexo original e da mistura formada após absorção de monóxido de carbono é proporcional à quantidade deste gás absorvido, sendo possível a construção de uma curva padrão.

Todavia, se a quantidade de CO que reage não o faz apenas com uma pequena parcela do azido complexo presente, se deverá ter uma curva padrão para cada concentração inicial do mesmo, visto que não poderão ser consideradas equivalentes as quantidades deste complexo que sobram sem reagir. Apesar deste inconveniente é vantajoso o uso deste procedimento pois, ao contrário, se for mantida elevada a concentração inicial de azido-complexo, a absorvência deste substrato será muito grande e pequenas variações aí produzidas pela absorção de CO, darão medidas de baixa precisão.

2. Curva Padrão

A figura VIII mostra uma curva padrão típica efetuada pela medida espectrofotométrica a 333 nm de soluções de azido-complexos que tenham estado em contacto com misturas gasosas contendo teores variáveis de monóxido de carbono, contra uma solução idêntica mantida ao abrigo deste gás.

As quantidades de CO usadas nesta série são suficientes para reagir com quantidades que variam de aproximadamente 5 a 60% do azido-complexo presente.

3. Precisão das Medidas

Para avaliar a reprodutibilidade das medidas foram efetuadas 10 determinações a partir de uma mesma amostra de ar contendo CO. A tabela 41 mostra os valores obtidos e os parâmetros estatísticos calculados.

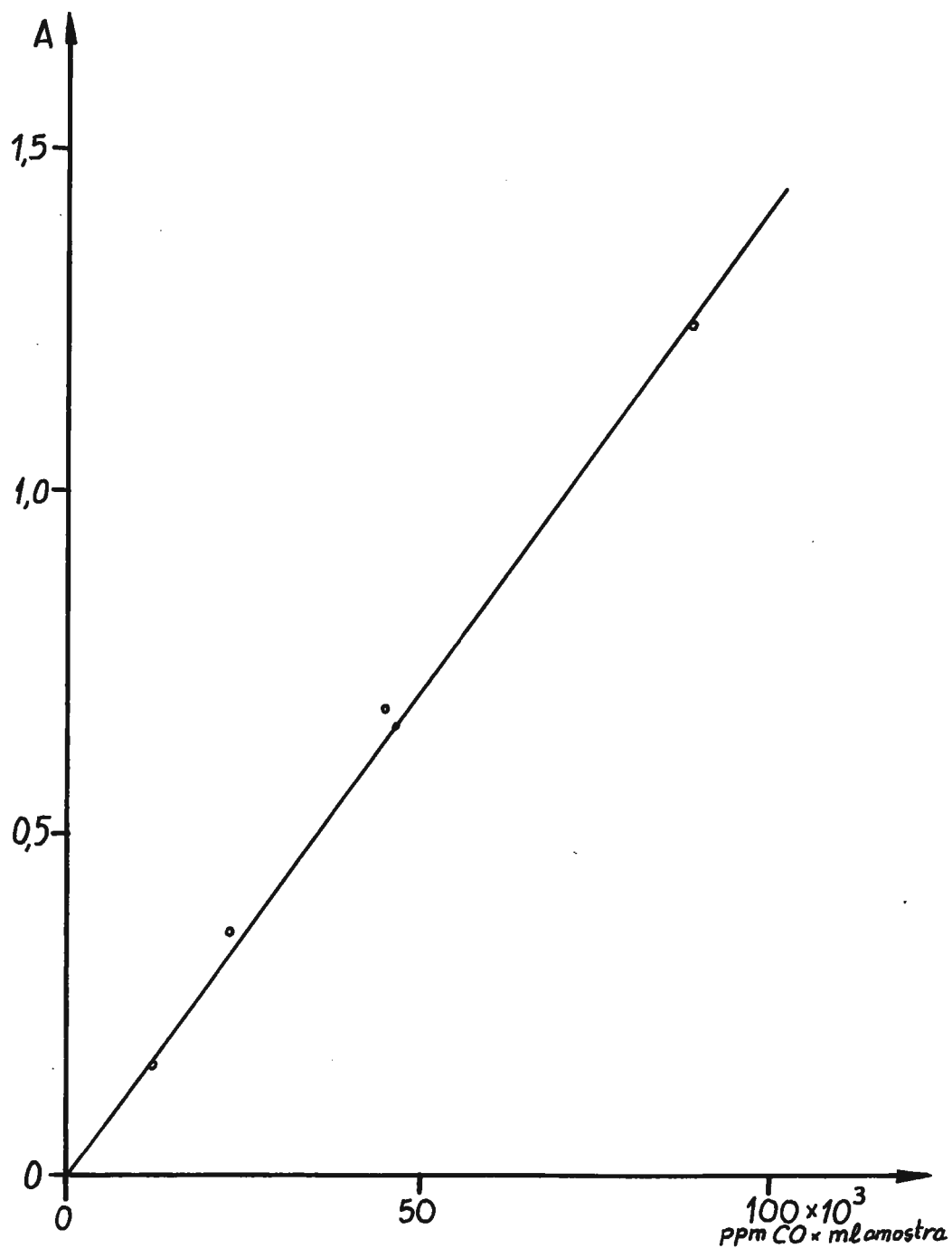


GRÁFICO VIII

Curva Padrão para Determinação de CO

Procedimento: v. texto

Volume de amostra: ~20 ml

Teor de CO: 700 - 3000 ppm (A: 0,2 - 0,8)

TABELA 41

PRECISÃO DAS DETERMINAÇÕES ESPECTROFOTOMÉTRICAS DE CO

Valores de Absorbância obtidos (335 nm), correspondentes a 10,0 ml de amostra.				
Amostras com $1,67 \times 10^3$ ppm de CO				
0,208	0,223	0,224	0,233	0,242
0,246	0,248	0,254	0,268	0,296
média: 0,244				
estimativa do desvio padrão: 0,025				
limite de confiança (95%): 0,019				

Em termos de concentração de CO a média e os limites de confiança para 95% das medidas são

$$(1,76 \pm 0,14) \times 10^3 \text{ ppm}$$

D. Procedimento

(a) 5,00 ml de solução benzênica contendo 2,5 mg do complexo $\text{Pd}(\text{N}_3)_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$ são colocadas em um balão de 25 ml e levados a aparelhagem para coleta de CO (veja parte experimental);

(b) evacua-se a aparelhagem até que a solução benzênica comece a ferver;

(c) permite-se a entrada da mistura gasosa contendo CO, proveniente de uma bureta para gases. Mede-se o volume desta mistura (à pressão atmosférica) que entra para o balão. Agita-se por 40 minutos;

(d) retira-se o balão, dilui-se à marca com benzeno e mede-se a absorbância em 333 nm, utilizando cubas de 1,00 cm de caminho ótico, contra branco de apenas o complexo reagente, feito em paralelo;

(e) se houver dificuldades em se conseguir volumes exatamente iguais das diversas misturas de monóxido de carbono, pode-se fazer o gráfico padrão contendo nas abcissas "ppm x ml de CO" e nas ordenadas as absorbâncias.

E. Detalhes Experimentais

1. Aparelhagem. Padrões. Técnica de Coleta

A preparação de misturas de ar com teor conhecido de monóxido de carbono para a padronização do método, seguiu técnica inspirada em DENNIS (104) e GUÉRIN (105) que apesar de primária conduziu a resultados satisfatórios. A figura IX mostra um esquema da aparelhagem utilizada.

O monóxido de carbono é produzido gotejando-se ácido fórmico sobre ácido sulfúrico concentrado, aquecido em banho-maria à ebulição. O gás despreendido é lavado em NaOH e recolhido sobre água em um frasco que conta com um sifão que faz com que o gás permaneça à pressão atmosférica ou levemente superior, para evitar eventuais infiltrações de ar. Daí o CO é levado a uma bureta para gases onde são feitas as diluições convenientes com ar isento de CO.

Volumes determinados destas misturas de teores conhecidos de CO são postos em contacto com soluções benzênicas do reagente em aparelhagem previamente evacuada. Agita-se por determinado tempo para que haja a reação e depois dilui-se e leva-se ao espectrofotômetro para leitura e construção da curva padrão.

O tempo de contacto das soluções benzênicas com as misturas de CO deve ser de no mínimo 20 minutos para que as absorbâncias das soluções atinjam valores constantes. Para teores mínimos de CO este tempo deve ser aumentado mas verificamos que com cerca de 30 minutos de agitação, em todos os casos já se atinge um valor constante de absorbância. Para dar uma margem de segurança estipulamos o tempo de agitação em 40 minutos.

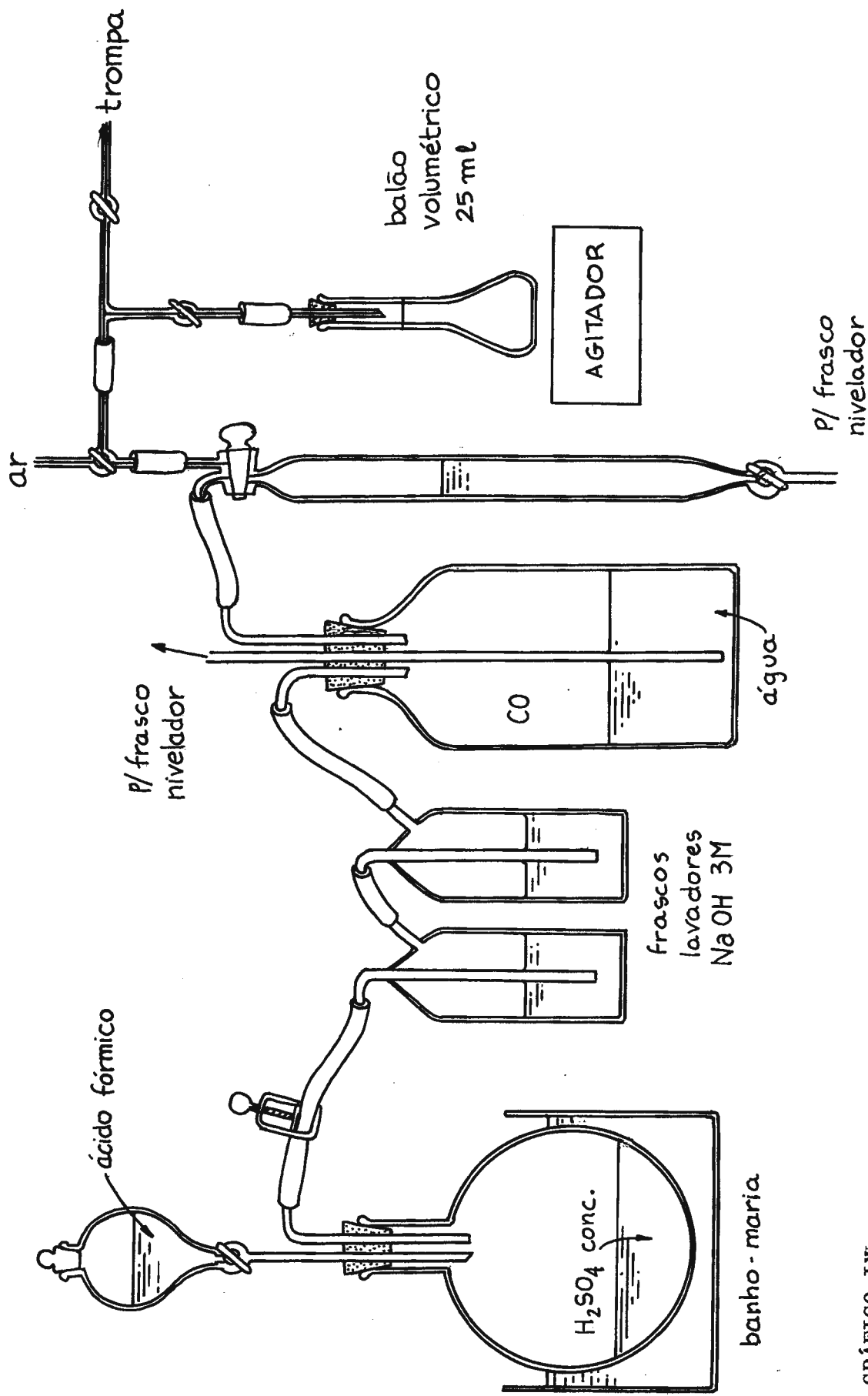


GRÁFICO IX

Esquema da aparelhagem para produção, diluição e amostragem de misturas CO + ar.

2. Preparações

(a) $\text{PdCl}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$, dicloro-bis(trifenilfosfina)-paládio (II) (Procedimento: modificação do indicado por LEVI (48) para o iodo-complexo). 0,35 (2 m moles) de PdCl_2 são dissolvidos em 5 ml de HCl conc. e levados a ebulição para eliminar o excesso do ácido. Dilui-se com água a 20 ml. Equilibra-se esta solução aquosa com 50 ml de uma solução benzênica contendo 1 g (4 m moles) de trifenilfosfina. A fase aquosa torna-se quase incolor e a fase orgânica toma coloração amarela, podendo aparecer um precipitado amarelo. Separa-se por decantação. A fase benzênica contém o complexo que cristaliza pela lenta evaporação do solvente. (PF obtido 265-272 °C dec; PF esperado (46): 270 °C dec).

(b) $\text{Pd}(\text{N}_3)_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$, diazido-bis(trifenilfosfina)-paládio (II). 0,5 g do complexo preparado acima, dissolvido em benzeno é equilibrado com 20 ml de água contendo 1 g (excesso) de NaN_3 . Agita-se intermitentemente por 1 hora. A fase orgânica passa da cor amarela para alaranjada. Separam-se as fases e evapora-se lentamente o benzeno. Obtem-se um sólido amarelo que depois de seco a vácuo funde a 163°-165°C com pouca decomposição. (O ponto de fusão deste complexo não está citado na literatura). O espectro na região do infravermelho mostra a banda forte em 2033 cm^{-1} que segundo BECK (99) deve ser atribuída ao azoteto.

Nota: Se à fase benzênica for adicionado éter, cristaliza um produto alaranjado de PF 166°-168° C dec (Veja a secção de título Características dos Compostos).

(c) $\text{Pd}(\text{NCO})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$, dissocianato-bis(trifenilfosfina)-paládio (II). A solução benzênica do azido-complexo preparado como acima é submetida a CO até que seu espectro no UV próximo não apresente mais alteração. Por evaporação obtem-se ínfima quantidade de sólido amarelado que decompõe entre 205° e 230 °C. O PF isocianato-complexo relatado (95) é 216 °C dec.

3. Medidas Espectrofotométricas

Os espectros dos complexos reagentes e produto foram obtidos em um espectrofotômetro Beckmann Modelo DBG munido de registrador.

As medidas para a construção de curva padrão e análises, foram obtidas em espectrofotômetro Zeiss Modelo PMQ-10.

F. Considerações Gerais

Embora se trate de importante problema analítico, a determinação de monóxido de carbono por via espectrofotométrica, ao que parece, se baseia exclusivamente em medidas da absorção de soluções coloidais, formadas pela redução de sais de metais nobres (104-105). Embora não tenha impedido aplicações (106), a absorvidade de tais colóides varia conforme fica bem esclarecido por CIUHANDU (107).

Embora exista indicação anterior (110), uma recente comunicação de LAMBERT e HAMLIN (108) indica método que, segundo os autores, é o primeiro para determinar CO baseado na formação de um complexo colorido solúvel. A série de reações por eles utilizadas não está bem esclarecida. Também não são muito satisfatórias a proporcionalidade entre absorvância e concentrações de CO e a precisão das medidas. Esses fatores todavia não impediram que o método fosse aplicado posteriormente para determinar monóxido de carbono no sangue (109).

O reagente proposto neste capítulo possui algumas vantagens iniciais, tais como o caráter bem definido das espécies envolvidas. Conseguimos além disso uma melhor curva padrão e uma superior reprodutibilidade das medidas, o que mostra a potencialidade do método criado. Algumas aplicações foram feitas analisando-se os gases de escapamento de automóveis, tendo sido encontrados resultados satisfatórios que só não puderam ser comparados com métodos baseados na redução de íons metálicos a soluções coloidais devido ao caráter dos mesmos.

RESUMO

1. É relatado estudo sistemático da extratibilidade de complexos mistos de metais de transição com haletos, pseudohaletos e trifenilfosfina, arsina, estibina, sob condições variadas, com diversos solventes, mostrando as tendências gerais de comportamento das espécies envolvidas. Dessa ampla abordagem derivam algumas possibilidades de aplicações analíticas que são desenvolvidas.

2. A presença de cianeto impede a formação e destrói alguns complexos de paládio do tipo acima referido, fato que conduziu à elaboração de uma prova de toque para este íon. Papel convenientemente preparado, contendo complexo de paládio, é descorado por HCN desprendido de amostras contendo cianeto, possibilitando a identificação de 0,3 µg de CN. Na presença de interferentes, algumas modificações de procedimento tornam o teste praticamente específico.

3. A partir de soluções aquosas contendo o ácido hacloroplátinico (IV), soluções benzênicas de trifenilestibina somente extraem o produto organometálico na presença de iodeto e não de brometo ou cloreto. As condições para uma extração seletiva e subsequente determinação espectrofotométrica de iodeto são indicadas, assim como as tolerâncias para outros íons estranhos. O método elaborado permite identificar iodeto na faixa de concentração de 6 - 24 ppm na diluição final, sendo a medida espectrofotométrica efetuada em 385 nm.

4. O complexo diazido-bis(trifenilfosfina)-paládio (II), em solução benzênica, reage com monóxido de carbono dando o isocianeto complexo correspondente, com mudança das características espectrais na região do ultravioleta próximo. Com base nesta reação, mostra-se que é possível a determinação espectrofotométrica de monóxido de carbono em misturas gasosas com teores 700 - 3000 ppm.

Bibliografia

- 1 - A. Cahours, H. Gal - Compt. Rend 70, 897 e 1380 (1870); 71, 208 (1870)
- 2 - M. Levi Malvano - Atti Accad. Lincei 17, 847 (1908); CA 4, 3068 (1910)
- 3 - F.G.Mann, W.J.Pope - J. Chem. Soc. 124, 1754 (1922)
- 4 - G.T.Morgan, V.E.Yarsley - J. Chem. Soc. 127, 184 (1925)
- 5 - F.G.Mann, D. Purdie - J. Chem. Soc. 1549 (1935)
- 6 - F.G.Mann, A.F.Wells, D.Purdie - J. Chem. Soc. 1503 (1936)
- 7 - K.A.Jensen - Z. Anorg. Allgem. Chem. 229, 225 e 252 (1936); CA 31, 3753 e 1721 (1937)
- 8 - K.A.Jensen - Z. Anorg. Allgem. Chem. 229, 265 (1936); CA 31, 1720 (1937)
- 9 - K.A.Jensen - Z. Anorg. Allgem. Chem. 229, 282 (1936); CA 31, 1720 (1937)
- 10 - J. Chatt, F.G.Mann - J. Chem. Soc. 1622(1939)
- 11 - R.S.Nyholm, G.T.Sutton - J. Chem. Soc. 560(1958) e artigos seguintes
- 12 - R.J.H.Clark, J.Lewis, R.S.Nyholm, P.Pauling, G.B.Robertson - Nature 192, 222 (1961)
- 13 - J.Lewis, R.S.Nyholm, P.W.Smith - J. Chem. Soc. 2592 (1962)
- 14 - J.Chatt, R.G.Welkins - J. Chem. Soc. 70(1953) e referências
- 15 - J.Chatt, R.G.Welkins - J. Chem. Soc. 2532(1951)
- 16 - K.Issleib, G.Bohn - Z. Anorg. Allgem. Chem. 301, 188(1959)
- 17 - K.Issleib, G.Döhl - Z. Anorg. Allgem. Chem. 305, 1 (1960)
- 18 - L.M.Venanzi - J. Chem. Soc. 719 (1958)
- 19 - K.A.Jensen, B.Nygaard - Acta Chem. Scand. 3, 474(1949)
- 20 - F.A.Cotton, O.D.Fault, D.M.L.Goodgame, R.H.Holn - J. Am. Chem. Soc. 83 1780 e 4157(1961); Inorg. Chem. 1, 239(1962)
- 21 - R.Colton, R.Levitius, G.Wilkinson - J. Chem. Soc. 4121(1960)
- 22 - T.A.Stephenson, G.Wilkinson - J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 945(1966)
- 23 - W.T.Hatfield, J.T.Yoke - Inorg. Chem. 1, 475(1962)
- 24 - L.Naldini-Gazz. Chim. Ital. 90, 391(1960)
- 25 - L.Naldini-Gazz. Chim. Ital. 90, 1337(1960)
- 26 - J.Chatt, G.J.Leight, D.M.P.Mingos, R.J.Paske - J. Chem. Soc. A, 2636 (1968)
- 27 - J.Chatt, B.L.Shaw - J. Chem. Soc. 3466(1964)
- 28 - J.Chatt, A.E.Field, B.L.Shaw - J. Chem. Soc. 3371(1963)

- 29 - J.Chatt, N.P.Johnson, B.L.Shaw - J. Chem. Soc. 2508(1964)
- 30 - J.Chatt, B.L.Shaw - Chem. Ind. 931 e 1386 (1960)
- 31 - F.G.Mann, A.F.Wells, D.Purdie - J. Chem. Soc. 1828(1937)
- 32 - R.C.Evans, F.G.Mann, H.S.Peiser, D.Purdie - J. Chem. Soc. 1209 (1940)
- 33 - G.Costa, E.Reisenhofer, L. Stefani - J. Inorg. Nucl. Chem. 27 , 2581(1965)
- 34 - F.H.Jardine, F.J.Young - J. Chem. Soc. A 2444 (1971)
- 35 - F. Glockling, K.A.Hooton - J. Chem. Soc. 2658 (1962)
- 36 - M.J.Schmelz, M.A.G.Hill, C.Curran - J. Phys. Chem. 65, 1273(1961)
- 37 - J.Chatt - J. Inorg. Nucl. Chem. 8, 515 (1957)
- 38 - J.Chatt, L.A.Duncanson, B.L.Shaw - Proc. Chem. Soc. 343 (1957); Chem. Ind. 859 (1958)
- 39 - J.Chatt, B.L.Shaw - Chem. Ind. 931 (1960)
- 40 - J.Chatt, B.L.Shaw - J. Chem. Soc. 285 (1961) e referências
- 41 - G.E.Coates, "Organometallic Compounds", Methuen, Londres, 1960, vol II, pág. 223
- 42 - M.Aresta, C.F.Nobile, M.Rossi, A.Sacco - Chem. Commun. 781 (1971); P.Giannocaro, M.Rossi, A.Sacco - Coord. Chem. Rev.- 8, 77(1972)
- 43 - P.Rigo, A.Turco - Coord. Chem. Rev 8, 175(1972) e referências
- 44 - F.Basolo, J.Chatt, H.B.Gray, R.G.Pearson, B.L.Shaw - J. Chem. Soc. 2207 (1961)
- 45 - B.E.Mann, C.Masters, B.L.Shaw, R.E.Stainbank - Chem. Commun. 1103 (1971); v. também J. Chem. Soc. A, 1079 (1967) e referências
- 46 - G.Booth - Adv. Inorg. Chem. and Radiochem. 6, 1(1964)
- 47 - R.G.Pearson - J. Am. Chem. Soc. 85, 3533 (1964)
- 48 - F.Levi - "Aproveitamento Analítico da Extratibilidade de Compostos de Adição de haletos de paládio e platina com fosfinas, arsinas e estibinas", Tese de Doutorado - F.F.C.L.U.S.P. - 1965
- 49 - R.G.Cookson, F.G.Mann - J. Chem. Soc. 618(1947)
- 50 - F.G.Mann, I.T.Millar - J. Chem. Soc. 4453 (1952)
- 51 - P.Senise, F.Levi - Anal. Chim. Acta 30, 422 (1964)
- 52 - P.Senise, F.Levi - Anal. Chim. Acta 30, 509 (1964)

- 53 - J.S.Forsythe, R.J.Magee, C.L.Wilson - Talanta 3, 324 e 330 (1960)
- 54 - R.Mc Alpine, B.A.Soule - "Qualitative Chemical Analysis (Prescott Johnson)", Van Nostrand, N.York, 1933, pág.465
- 55 - I.P.Alimarin, G.A.Zolotov - Talanta 9, 891 (1962)
- 56 - L.R.M.Pitombo - "Aplicação Analítica de Sulfetos, Selenetos e Telluretos Orgânicos - Identificação e Determinação de Paládio", Tesse - Inst. Química U.S.P. - 1971
- 57 - R.G.Clem, E.H.Huffmann - Anal. Chem. 38, 926 (1966)
- 58 - A.V.Nikolaev, V.G.Torgov, E.N.Gilbert, V.A.Mikhailov, V.A. Pronin, L.G.Stadnikova, I.L.Kotlyarevskii - Izv. Sibirsk. Otd. Nauk. Ser. Khim. Nauk. 14 (6), 120 (1967)
- 59 - I.G.Yudelevich, G.A.Vall, V.G.Torgov, T.M.Korda - Zh. Anal. Khim. 25, 870 (1970)
- 60 - F.D.Sneel, C.T.Sneel - "Colorimetric Methods of Analysis", Van Nostrand, N. York, 1959
- 61 - D.F.Evans, D.Jones, G.Wilkinson - J. Chem. Soc. 3164 (1964)
- 62 - F.Feigl - "Spot Tests in Inorganic Analysis" (trad. ingl. R.E.Oesper) Elsevier, Amsterdam, 1958
- 63 - F.Feigl - Selecta Chimica 6, 1(1947)
- 64 - A.M.Schwapowalenko - Chem. Zentr. II (3), 588 (1930); citado nas referências 62 e 69
- 65 - F. Raschig - Ber 48, 2088 (1915)
- 66 - I.M.Koltoff, E.B.Sandell - "Textbook of Quantitative Inorganic Analysis", McMillan, N. York, 1952, pág 546
- 67 - A.Scattergood - Inorganic Syntheses, 2, 87 (1946)
- 68 - B.M.Chadwick, A.G.Shape - Adv. Inorg. Chem. and Radiochem. 8, 84 (1966)
- 69 - L.S.Bark, H.G.Higson - Analyst, 88, 751 (1963)
- 70 - A. Viehoveer, C.O.Johns - J. Am. Chem. Soc. 37, 601 (1915)
- 71 - Referência 62, pág 276
- 72 - O.A.Ohlweiler, J.O. Meditsch - Zh. Anal. Khim. 14, 303 (1959); citado na referência 69
- 73 - O.A.Ohlweiler, J.O.Meditsch - Anal. Chem. 30, 451 (1958)
- 74 - A.A.Schilt - Anal. Chem. 30, 1409 (1958)
- 75 - M.W.Scoggins - Anal. Chem. 44, 1294 (1972)
- 76 - F.Feigl, H.E.Feigl - Anal. Chim. Acta 3, 300 (1949)
- 77 - P.Luis, C.N.Carducci, A.Sá - Mikrochim. Acta (Wien) 7 (1969)

- 78 - R.E.Humphray, W.Hinze - Anal. Chem. 43, 1100 (1971)
- 79 - Y.Tanaka, S. Yamamoto - Japan Analyst 9, 8(1960); Anal. Abstr. 8 , 4546(1961); citado na referência 69
- 80 - W.Kielczewski, J. Tomkowiak - Chem. Anal. Warsaw 5, 889(1960); citado na referência 69
- 81 - F.Fiegl - "Specific and Special Reactions", Elsevier, N.York, 1940; "Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions", Academic Press, N. York, 1949
- 82 - Referência 41, capítulo IX
- 83 - A.J.Poe, M.S.Vaydia - J. Chem. Soc. 187(1960), 2981(1961)
- 84 - A.Ringbom - Z. Anal. Chem. 115, 385(1939)
- 85 - M.A.Schnepfe - Anal. Chim. Acta 58, 83(1972)
- 86 - S.Funahasi - Anal. Chim. Acta 57, 311(1971)
- 87 - H.Weisz, H.Ludwing - Anal. Chim. Acta 60, 385(1972)
- 88 - A.Peloso, G.Dolcetti, R. Ettore - Gazz. Chim. Ital. 97, 955(1967)
- 89 - A.Peloso, R.Ettore, G.Dolcetti - Inorg. Chim. Acta 1, 307 e 403(1967) e referências
- 90 - Y.Yamamoto, T.Tarumoto, M.Tsubouchi - Bull. Chem. Soc. Japan 44 , 2124(1971)
- 91 - E.J.Poziomek, D.W.Reger - Anal. Chim. Acta 58, 459(1972)
- 92 - J.K.Carlton - Anal. Chem. 22, 1072(1950)
- 93 - W.B.Cooley, D.H.Busch - Inorganic Syntheses 5, 209(1957)
- 94 - Referência 66, pág. 308
- 95 - W.Beck, W.P.Fehlhammer - Angew. Chem. 79, 146(1967); internat. ed. 6, 169(1967)
- 96 - W.Beck, W.P.Fehlhammer, P.Pöhlmann - Progress in Coordination Chemistry, Proceedings of the 11th International Conference in Coordination Chemistry, Haifa, Jerusalem, Elsevier, 1968, pág 253
- 97 - W.Beck - Inorg. Nucl. Chem. Lett. 4, 143(1968)
- 98 - J.P.Collmann, M. Kubota, J.W.Hosking - J. Am. Chem. Soc. 89, 4809 (1967)
- 99 - W.Beck, K.Feldl - Angew. Chem. 77, 458(1965); internat. ed. 4, 439 (1965)
- ~~100~~ - W.Beck, W.P.Fehlhammer, P.Pöhlmann, E.Schuierrer, K.Feldl - Chem. Ber. 100, 2335(1967)
- 101 - C.D.Alonso, L.R.M.Pitombo - comunicação particular
- 102 - A.H.Norbury, A.I.P.Sinha - Inorg. Nucl. Chem. Lett. 3, 355(1967)

- 103- A.H.Norbury, A.I.P.Sinha - *J. Chem. Soc. A* 1598(1968)
- 104- L.M.Dennis, M.L.Nichols - "Gas Analysis", MacMillan, N.York, 1929
- 105- H.Guérin - "Traité de Manipulation et d'Analyse des Gaz", Masson, Paris, 1952
- 106- M.Feldstein - *J. Forensic Sci.* 10, 35(1965)
- 107- G.Ciuhandu, A. Chicu - *Fraes. Z. Anal. Chem.* 255, 35(1971)
- 108- J.L.Lambert, P.A.Hamlin - *Anal. Lett.* 4 745(1971)
- 109- J.L.Lambert, R.R.Tschorn, P.A.Hamlin - *Anal. Chem.* 44 , 1529 (1972)
- 110- J.Lagrange, A.Avy - *Mém. services chim. état (Paris)* 39, 7(1954); citado na referência 60.

INDICE GERAL

Sumário

Introdução - COMPLEXOS MISTOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO COM HALETOS E FOSFINAS, ARSINAS, ESTIBINAS	1
Capítulo I - ESTUDOS PRELIMINARES	6
A - Extratibilidade de Metais de Transição	6
B - Possibilidades Analíticas	9
C - Detalhes Experimentais	10
Capítulo II - IDENTIFICAÇÃO DE MICROQUANTIDADES DE CIAN <u>E</u> TO (PROVA DE TOQUE)	13
A - Introdução	13
B - Papel-Reagente e sua Caracterização	13
C - Elaboração do Procedimento e Estudo das Inter ferências	16
1 - Preparo do Papel-Reagente	16
2 - Procedimento Básico	17
3 - Ânions Estranhos	17
4 - Modificações do Procedimento Básico	18
D - Detalhes Experimentais	18
1 - Espectros	19
2 - Soluções e Reagentes	20
E - Considerações Gerais	20
Capítulo III - EXTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRI CA DE IO <u>DE</u> TO	22
A - Estudo Sistemático e Extração Seletiva de Io- deto	22

B - Condições da Reação. Composto Extraído	23
1 - Espectro da Espécie Extraída	25
2 - Compostos Extraídos a partir de plati- na(II)	27
3 - Influência da concentração de trifenil- estibina na fase orgânica	27
4 - Influência da acidez da fase aquosa	29
5 - Influência da concentração de platina	29
6 - Influência do tempo de equilíbrio en- tre as fases	30
7 - Eficiência da Extração	31
C - Curva Padrão. Faixa de Trabalho e Precisão.	
Interferências	31
1 - Verificação da Lei de Lambert-Beer	31
2 - Gráfico de Ringbom	31
3 - Precisão das Medidas	32
4 - Determinação de Iodeto na presença de íons estranhos	34
D - Execução do Método	35
1 - Procedimento	35
2 - Aplicação	36
E - Detalhes Experimentais	36
1 - Espectros e Medidas Espectrofotométricas	36
2 - Preparação de $PtCl_2$	37
3 - Soluções e Reagentes	37
4 - Agitação Mecânica	37
F - Considerações Gerais	37

Capítulo IV - COLETA E DOSAGEM DE MONÓXIDO DE CARBONO	39
A - Reação	39
B - Caracterização dos Compostos	39
C - Medidas Espectrofotométricas no UV	41
1 - Espectros Diferenciais	41
2 - Curva Padrão	44
3 - Precisão das Medidas	44
D - Procedimento	46
E - Detalhes Experimentais	47
1 - Aparelhagem, Padrões, Técnica de Coleta	47
2 - Preparações	49
3 - Medidas Espectrofotométricas	49
F - Considerações Gerais	50
Resumo	51
Bibliografia	52
Índice Geral	57