

Universidade de São Paulo  
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL

SÔBRE A EXTRATIBILIDADE DE  
CIANATO-E CIANO-COMPLEXOS  
DE TRIFENIL-N-PROPIL-FOSFÔNIO E  
TRIFENIL-ISOPROPIL-FOSFÔNIO  
E ALGUMAS APLICAÇÕES ANALÍTICAS

Tese de Doutorado  
Orientador: Prof. Dr. PASCHOAL SENISE

*Ruth Leme de Oliveira*

SÃO PAULO  
1971

BIBLIOTECA  
Instituto de Química  
Universidade de São Paulo

Ao Professor Dr. Paschoal Senise,  
sob cuja orientação foi elaborado o presente trabalho,  
os meus sinceros agradecimentos.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo e à Ford Foundation, pelas bolsas concedidas, à Secretaria de Saúde Pública e Assistência Social e ao Diretor do Instituto Adolfo Lutz, pelo afastamento autorizado, aos colegas da Química Analítica, que, de diferentes maneiras, colaboraram na execução deste trabalho e à srta. Yvone de Abreu, pelos serviços de datilografia, os meus agradecimentos.

## Í N D I C E

	Pág.
INTRODUÇÃO .....	1
1 <sup>a</sup> PARTE	
Extratibilidade em solventes orgânicos dos sais de trifenil-n-propil e trifenil-isopropil-fos- fônio dos cianato-complexos de íons metálicos.	
I - <u>ESTUDO PRELIMINAR</u> .....	2
I.1 - Considerações gerais .....	2
I.2 - Ensaio prévios .....	4
I.3 - Apresentação dos resultados .....	8
II - <u>ESTUDO QUALITATIVO: identificação do Cobalto.</u>	15
II.1 - Considerações gerais .....	15
II.2 - Estudo da sensibilidade .....	18
II.3 - Procedimento .....	19
II.4 - Estudo das interferências .....	19
II.4a - Estudo geral .....	19
II.4b - Técnicas especiais .....	21
III - <u>ESTUDO QUANTITATIVO</u> .....	23
III.1 - Considerações gerais .....	23
III.2 - Estudo das condições de trabalho .....	27
III.3 - Proporcionalidade dos valores - Lei de Beer .....	32

	Pág.
III.4 - Faixa de concentração mais favorável - Ringbon .....	34
III.5 - Coeficiente de extração .....	35
III.6 - Estabilidade do extrato orgânico .....	36
III.7 - Procedimento .....	36
III.8 - Precisão do método .....	37
III.9 - Estudo das interferências .....	39
III.9a - Estudo geral .....	39
III.9b - Técnicas especiais .....	46
 IV - <u>ESTUDO DA SUBSTÂNCIA EXTRAÍDA</u> .....	 49
IV.1 - Preparação e caracterização .....	49
IV.2 - Análise .....	51
 V - <u>APLICAÇÃO DO MÉTODO: análise de liga ferrosa..</u>	 52
VI - <u>CONCLUSÃO</u> .....	53

## 2<sup>a</sup> PARTE

Extratibilidade em solventes orgânicos  
dos sais de trifenil-n-propil e trifenil-isopropil-  
fosfônio dos ciano-complexos de íons metálicos.

I - <u>ESTUDO PRELIMINAR</u> .....	54
I.1 - Ensaio <del>prévios</del> .....	54
I.2 - Apresentação dos resultados .....	56

	Pág.
II - <u>ESTUDO QUANTITATIVO: separação dos íons ferro-</u> <u>ferricianeto. Determinação de ferricianeto..</u>	65
II.1 - Considerações gerais .....	65
II.2 - Estudo das condições de trabalho .....	67
II.3 - Proporcionalidade dos valores - Lei de Beer .....	71
II.4 - Faixa de concentração mais favorável- Ringbon .....	71
II.5 - Coeficiente de extração .....	74
II.6 - Aumento da sensibilidade do método ...	75
II.7 - Influência do ferrocianeto .....	79
II.8 - Estabilidade do extrato orgânico .....	83
II.9 - Procedimento .....	84
II.10 - Precisão do método .....	85
II.11 - Estudo de interferências: Técnicas especiais .....	86
III - <u>CONCLUSÃO</u> .....	89
<u>CONSIDERAÇÕES FINAIS</u> .....	90
<u>DETALHES EXPERIMENTAIS</u> .....	94
<u>SUMÁRIO</u> .....	100
<u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u> .....	102

## I N T R O D U Ç Ã O

Este estudo faz parte de uma linha de trabalho em que se pesquisa, de modo sistemático, a extratibilidade em solventes orgânicos dos sais de tri-fenil-n-propil e trifenil-isopropil fosfônio de halogeno e pseudo-halogeno complexos de íons metálicos, tendo em vista possíveis aplicações analíticas.

Ao se iniciar o presente trabalho já haviam sido estudados, dentro deste esquema, por P. SENISE e colaboradores, a extratibilidade dos cloro, bromo, iodo, tiocianato e azido-complexos de íons metálicos em 25 diferentes solventes (1, 2)

Tais estudos permitiram aplicações analíticas como: a identificação de ouro, em ligas de ouro, e de outros constituintes como o ferro, prata, chumbo e paládio, também presentes em menor quantidade (3), a separação e determinação de platina (4), identificação e diferenciação de haletos de n- e isopropila (5)

Em prosseguimento a essas pesquisas iniciou-se o estudo dos cianato- e ciano-complexos de íons metálicos.

1<sup>a</sup> PARTE

Extratibilidade em solventes orgânicos dos sais de trifenil-n-propil e trifenil-isopropil-fosfônio dos cianato-complexos de íons metálicos.

I - ESTUDO PRELIMINAR

I.1 - Considerações gerais

A existência dos cianatos, de conhecimento bastante antigo, foi posta em destaque em 1828, graças à célebre experiência realizada por WOHLER com o cianato de amônio. Entretanto, os estudos sobre este íons e seus compostos, encontrados na literatura, são pouco numerosos. ERIK SÖDERBACK em 1957 (6) chamou a atenção para este fato constatando o pequeno número de pesquisas sobre os cianatos metálicos em relação aos tiocianatos; até aquela data, permaneciam ainda desconhecidos muitos cianatos simples de metais comuns. O autor atribuiu tal fato principalmente à pequena estabilidade do ácido ciânico em solução aquosa ou alcoólica.

Realmente, até essa época os trabalhos referiam-se com bem maior frequência ao ácido ciânico e cianatos alcalinos, sendo poucos os estudos, então en-

contrados sôbre cianatos de outros metais.

Notou-se também que, de um modo geral, êsses trabalhos tiveram como objetivo a obtenção dos compostos e o esclarecimento de sua natureza.

Assim, foi descrita a preparação de cianato-complexos de vários metais: Hg (II), Ag (I) <sup>(7,8)</sup>, Co(II) <sup>(9,10)</sup>, Mn(II), Ni(II), Zn(II), Cu(II) <sup>(10)</sup>, Cd(II), Fe(III) <sup>(11)</sup> Sn(IV), Pd(II) <sup>(12)</sup>; por exemplo, os sais de potássio dos cianato-complexos de Hg(I), Ag(I), Cd(II), Cu(I), Cu(II); sais de tetraetil-amônio dos cianato-complexos de Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II); sal de trifenil-butil-fosfônio do cianato-complexo de Co(II); sal de tetrafenil-arsônio do cianato-complexo de Fe(III), entre outros.

Outros estudos foram feitos sôbre os cianato-complexos em solução, a fim de se determinar as espécies formadas e as respectivas estabilidades. Foram assim estudados os cianato-complexos de Fe(III) em água <sup>(13)</sup> e o de Cu(II) em acetona <sup>(14)</sup> e em metanol <sup>(15)</sup>.

No campo da Química Analítica, já em 1895, SCHNEIDER <sup>(16)</sup> apresentou um trabalho para a identificação de pequenas quantidades de cianato contido em cianetos alcalinos. Ainda neste campo, entre os anos

de 1926-35, deve-se a RIPAN uma série de estudos sobre cianatos metálicos (17-23)

Em 1967 TRUSELL e col. (24) apresentaram um método de titulação espectrofotométrica do íon cianato com íons Co(II).

No presente trabalho, foi feito um estudo sobre sais de trifenil-n-propil e trifenil-isopropil-fosfônio dos cianato-complexos de alguns íons metálicos, do ponto de vista de sua extratibilidade em solventes orgânicos. O comportamento demonstrado pelo composto de cobalto, nitidamente diferente dos demais, permitiu a elaboração de um método para a determinação de cobalto após prévia extração do meio aquoso e em presença de vários íons estranhos.

#### I.2 - Ensaio prévio

Em testes preliminares foram verificadas as extratibilidades dos sais de fosfônio dos cianato-complexos dos seguintes íons: Co(II), Ni(II), Cu(II), Fe(III), Ag(I), Pd(II), Rh(III), Ru(III), Os(IV), Ir(IV), Pt(IV).

O íon cianato, conforme amplamente citado na literatura, decompõe-se com grande facilidade em solução aquosa, originando amônia e bicarbonato. A umidade do ar já é suficiente para provocar tal decomposi-

ção: o cianato de potássio, mesmo guardado em frasco fechado, apresenta nítido cheiro de amônia se não for conservado em dessecador.

A influência do pH sobre a estabilidade desse íon é muito grande; somente em soluções aproximadamente neutras ou alcalinas consegue-se manter, durante tempo suficiente, a concentração necessária em cianato.

Trabalhos de JENSEN (25) demonstraram que em meio de força iônica 0,2, a 18°C e 0,02 M em cianato, o teor deste íon caiu de 100% após 4.132 min., em pH 4,57, enquanto que, em pH 6,60, a queda foi de cerca de 40%.

Estudos de LODZINSKA e PUZANOWSKA (13) sobre o cianato complexo de Fe(III), em solução aquosa, indicaram ter-se formado em pH compreendido entre 2,7 e 3,2 a espécie  $\text{Fe}(\text{OCN})_2^+$  a qual se manteve estável por 20 minutos formando-se, então, precipitado de hidróxido de ferro.

Em todas as provas realizadas neste trabalho notou-se acentuada diminuição na coloração do íon complexado com o aumento de acidêz do meio. Trabalhou-se, por isso, em pH aproximadamente 8, o qual se obtém pela adição dos próprios reagentes.

As experiências foram realizadas juntando-se, à solução do íon metálico, excesso de cianato de potássio sólido ou em solução, conforme o íon considerado. Somente após a formação do complexo adicionou-se a solução do sal de fosfônio.

No caso dos íons de platina e de prata usou-se o cianato de sódio, em substituição ao correspondente sal de potássio, a fim de se evitar a formação dos sais pouco solúveis, hexacloroplatinato(IV) de potássio e dicianatoargentato (I) de potássio, respectivamente.

Com exceção dos íons de prata, obteve-se em todos os casos solução colorida pela adição do íon cianato à solução aquosa desses íons: íons de cobre e cobalto originam solução azul; íons de rutênio, amarela pardacenta; íons de níquel, verde claro; íons de ferro, avermelhada; íons de ródio, alaranjada e íons de paládio, platina, ósmio e irídio, amarela. No caso do irídio observou-se mudança da cor amarela para esverdeada, após alguns minutos.

Os cianato-complexos de cobalto, cobre, paládio, rutênio, ródio, ósmio, irídio e platina formaram-se facilmente, nas condições da experiência. Com os íons de níquel e ferro a formação do complexo se deu com muita dificuldade tendo sido necessário empre

gar-se o sal sólido. Notou-se, então, o aparecimento das colorações características respectivamente, verde e avermelhada. Entretanto, nos dois casos, notou-se parcial decomposição do complexo com turvação da solução. Após a deposição do precipitado pôde-se utilizar as soluções sobrenadantes cujas colorações mantiveram-se, então, bastante estáveis.

No caso da prata, a adição do cianato de sódio originou um precipitado branco, o qual mostrou-se insolúvel em excesso de reagente, escurecendo rapidamente.

A adição dos sais de fosfônio às soluções aquosas não provocou qualquer mudança de cor; entretanto, com os íons de paládio, ósmio, cobalto e platina, houve formação de precipitado; com o íon de cobre apenas o isômero iso provocou precipitação.

Em todas as provas foi feito, paralelamente, um teste padrão em comparação, em que se substituiu a solução do sal de fosfônio por água destilada.

Foi feita, em cada teste, uma única extração cuja eficiência foi avaliada baseando-se na coloração adquirida pelo solvente após a agitação com a fase aquosa e posterior separação das duas camadas líquidas.

I.3 - Apresentação dos resultados

Os resultados obtidos foram reunidos nas Tabelas 1.1 a 1.7.

TABELA 1.1

Extratibilidade em solventes orgânicos de íons metálicos em solução aquosa contendo íons cianato e cloreto de trifetil-n-propil ou trifetil-isopropil-fosfônio

	Álcool n-butílico		Álcool iso-butílico		Álcool n-pentílico		Álcool iso-pentílico	
	<u>n</u>	<u>iso</u>	<u>n</u>	<u>iso</u>	<u>n</u>	<u>iso</u>	<u>n</u>	<u>iso</u>
Fe(III)	0	0	0	0	0	0	0	0
Co(II)	++	++	++	++	+	+	+	+
Ni(II)	0	0	0	0	0	0	0	0
Cu(II)	0	0	0	0	0	0	0	0
Ru(II)	0	0	0	0	0	0	0	0
Rh(III)	0	0	0	0	0	0	0	0
Pd(IV)	0	0	0	0	0	0	0	0
Os(IV)	0	0	0	0	0	0	0	0
Ir(IV)	0	0	0	0	0	0	0	0
Pt(IV)	0	0	0	0	0	0	0	0

Convenção: +++: boa                    ++: regular                    +: pequena  
tr: traços                    0 : nula                    e: branco é extraído

TABELA 1.2

Extratibilidade em solventes orgânicos de íons metálicos em solução aquosa contendo íons cianato e cloreto de trifetil-n-propil ou trifetil-isopropil-fosfônio

	Ciclo-Hexanol		2-metil ciclo hexanol		Acetato de etila		Acetato de n-propila	
	<u>n</u>	<u>iso</u>	<u>n</u>	<u>iso</u>	<u>n</u>	<u>iso</u>	<u>n</u>	<u>iso</u>
Fe(III)	0	0	0	0	0	0	0	0
Co(II)	+	0	++	tr	+	+	tr	tr
Ni(II)	0	0	0	0	0	0	0	0
Cu(II)	tr	0	tr	0	0	0	0	0
Ru(III)	0	0	0	0	0	0	0	0
Rh(III)	0	0	0	0	0	0	0	0
Pd(IV)	tr	0	tr	0	0	0	0	0
Os(IV)	0	0	0	0	0	0	0	0
Ir(IV)	0	0	+	+	0	0	0	0
Pt(IV)	+	tr	0	0	0	0	0	0

Convenção: +++ bôa                    ++: regular                    +: pequena  
tr: traços                    0 : nula                    0: branco é extraído

TABELA 1.3

Extratibilidade em solventes orgânicos de íons metálicos em solução aquosa contendo íons cianato e cloreto de trifenil-n-propil ou trifenil-isopropil-fosfônio

	Acetato de n-butila		Acetato de isobutila		Acetato de n-pentila		Acetato de isopentila	
	<u>n</u>	<u>iso</u>	<u>n</u>	<u>iso</u>	<u>n</u>	<u>iso</u>	<u>n</u>	<u>iso</u>
Fe(III)	0	0	0	0	0	0	0	0
Co(II)	0	0	0	0	0	0	0	0
Ni(II)	0	0	0	0	0	0	0	0
Cu(II)	0	0	0	0	0	0	0	0
Ru(III)	0	0	0	0	0	0	0	0
Rh(III)	0	0	0	0	0	0	0	0
Pd(IV)	0	0	0	0	0	0	0	0
Os(IV)	0	0	0	0	0	0	0	0
Ir(IV)	0	0	0	0	0	0	0	0
Pt(IV)	0	0	0	0	0	0	0	0

Convenção: +++ boa  
tr: traços

++: regular  
0 : nula

+: pequena  
o: branco é extraído

TABELA 1.4

Extratibilidade em solventes orgânicos de íons metálicos em solução aquosa contendo íons cianato e cloreto de trifetil-n-propil ou trifetil-isopropil-fosfônio

	fosfato de tri-n-butila		Metil-n-propil-cetona		Metil-isopropil-cetona		Metil-n-butil-cetona	
	<u>n</u>	<u>iso</u>	<u>n</u>	<u>iso</u>	<u>n</u>	<u>iso</u>	<u>n</u>	<u>iso</u>
Fe(III)	0	0	0	0	0	0	0	0
Co(II)	0	0	+++	+++	+++	+++	+++	++
Ni(II)	0	0	tr	0	tr	0	0	0
Cu(II)	0	0	+++	+++	+++	++	+++	++
Ru(III)	0	0	+	0	+	0	0	0
Rh(III)	0	0	0	0	0	0	0	0
Pd(IV)	0	0	+	0	++	0	0	0
Os(IV)	0	0	0	0	0	0	0	0
Ir(IV)	0	0	0	0	0	0	0	0
Pt(IV)	0	0	0	0	0	0	0	0

Convenção: +++: boa                    ++: regular                    +: pequena  
tr: traços                    0: nula                    e: branco é extraído

TABELA 1.5

Extratibilidade em solventes orgânicos de íons metálicos em solução aquosa contendo íons cianato e cloreto de trifetil-n-propil ou trifetil-isopropil-fosfônio

	Metil-isobutil-cetona		Metil-n-pentil-cetona		Metil-isopentil-cetona		Metil-hexil-cetona	
	<u>n</u>	<u>iso</u>	<u>n</u>	<u>iso</u>	<u>n</u>	<u>iso</u>	<u>n</u>	<u>iso</u>
Fe(III)	0	0	<sup>o</sup> +	tr	0	0	0	0
Co(II)	++	++	+++	+	++	tr	++	tr
Ni(II)	0	0	0	0	0	0	0	0
Cu(II)	++	++	+++	++	++	+	++	+
Ru(III)	0	0	+	+	tr	0	0	0
Rh(III)	0	0	+	tr	tr	0	0	0
Pd(IV)	0	0	0	0	0	0	0	0
Os(IV)	0	0	0	0	0	0	0	0
Ir(IV)	0	0	0	0	0	0	0	0
Pt(IV)	0	0	0	0	0	0	0	0

Convenção: +++: boa                    ++: regular                    +: pequena  
tr: traços                    0 : nula                    o: branco é extraído

TABELA 1.6

Extratibilidade em solventes orgânicos de íons metálicos em solução aquosa contendo íons cianato e cloreto de trifenil-n-propil ou trifenil-isopropil-fosfônio

	Di-isobutil cetona		Ciclo-hexa nona		2-Metil-ci- clohexanona		Anisol	
	<u>n</u>	<u>iso</u>	<u>n</u>	<u>iso</u>	<u>n</u>	<u>iso</u>	<u>n</u>	<u>iso</u>
Fe(III)	0	0	<sup>o</sup> ++	++	<sup>o</sup> +++	+++	0	0
Co(II)	0	0	+++	+++	++	+	++	0
Ni(II)	0	0	0	0	0	0	0	0
Cu(II)	tr	0	+++	+++	tr	+	tr	tr
Ru(III)	0	0	+	+	++	++	tr	0
Rh(III)	0	0	0	0	0	0	0	0
Pd(IV)	0	0	+++	+	++	+	+	0
Os(IV)	0	0	+++	0	0	0	0	0
Ir(IV)	0	0	0	0	0	0	0	0
Pt(IV)	0	0	++	tr	0	0	0	0

Convenção: +++: boa                    ++: regular                    +: pequena  
tr: traços                    0: nula                    o: branco é extraído

TABELA 1.7

Extratibilidade em solventes orgânicos de íons metálicos em solução aquosa contendo íons cianato e cloreto de trifetil-n-propil ou trifetil-isopropil-fosfônio

	Fenetol		Benzeno		Tolueno		Clorofórmio	
	<u>n</u>	<u>iso</u>	<u>n</u>	<u>iso</u>	<u>n</u>	<u>iso</u>	<u>n</u>	<u>iso</u>
Fe(III)	0	0	0	0	0	0	0	0
Co(II)	+	0	0	0	0	0	+++	+++
Ni(II)	0	0	0	0	0	0	0	++
Cu(II)	tr	tr	0	0	0	0	tr	tr
Ru(III)	tr	0	0	0	0	0	++	++
Rh(III)	0	0	0	0	0	0	0	0
Pd(IV)	0	0	0	0	0	0	+++	+++
Os(IV)	0	0	0	0	0	0	+++	+++
Ir(IV)	+	+	0	0	0	0	+	+
Pt(IV)	0	0	0	0	0	0	+++	+++

Convenção: +++: boa  
tr: traços

++: regular      +: pequena  
0 : nula      0: branco é extraído

## II - ESTUDO QUALITATIVO - IDENTIFICAÇÃO DO COBALTO

### II.1 - Considerações gerais

Os resultados obtidos nesses primeiros ensaios puzeram em evidência a diferença de comportamento entre os sais de fosfônio dos cianato-complexos de cobalto e os demais cianato-complexos em relação à sua extratibilidade em alguns solventes orgânicos. Pensou-se, então, na possibilidade de se utilizar tal fato na identificação de cobalto em presença de outros íons.

O cianato complexo de cobalto, sob a forma do sal de potássio, foi citado pela primeira vez por BLOMSTRAND <sup>(26)</sup>, em trabalho apresentado em 1871, no qual o autor descreve a formação de líquido azul intenso, de onde se separam gradualmente cristais azuis, quando se misturam solução de cianato de potássio e de acetato de cobalto. Em 1895, SCHNEIDER <sup>(16)</sup> estudou essa reação com fins analíticos, na identificação de pequenas quantidades do íon cianato e também para a separação dos íons cianato e cianeto, baseando-se na diferença de solubilidade dos respectivos sais de cobalto em álcool. O autor constatou a influência da adição de água sobre a coloração azul, a qual desapareceu totalmente por diluição, bem como a importância do sal de cobalto empregado: usando-se o

nitrate de cobalto era necessário ao menos 1g de cianato de potássio em 100 ml de água para a identificação, enquanto que, usando-se o acetato de cobalto, podia-se ainda observar, nitidamente, a coloração azul, com apenas 0,5g/100 ml. Empregando, porém, álcool como solvente o autor conseguiu provar 0,0033 g de cianato de potássio/100 ml.

Em 1929, DORRINGTON e WARD <sup>(27)</sup> observaram a ausência, até àquela data, de qualquer trabalho no qual se usasse o cianato de potássio como reagente para o cobalto. Os autores indicaram o uso de tal reagente como muito vantajoso em relação ao tiocianato por não formar complexos coloridos com o níquel e o ferro (III). Realmente, tais complexos existem sendo, respectivamente, verde claro e avermelhado; formam-se, entretanto, com muita dificuldade em relação ao de cobalto o que talvez explique a afirmação dos autores. ZIEGLER e GLEMSER em, 1956 <sup>(28)</sup>, também empregaram o cianato de potássio, em substituição ao tiocianato, na identificação de cobalto, em presença de tributilamina e posterior extração com álcool amílico. Embora a reação perdesse um pouco em sensibilidade, eles conseguiram, assim, eliminar a interferência do níquel.

Muitos reagentes tem sido propostos na identificação do cobalto em "spot tests" em geral bas

tante sensíveis (29). Entretanto, em presença de íons estranhos, a sensibilidade desses testes cai bastante.

Assim, por exemplo, com 1-nitroso-2-naftol pode-se identificar até 0,05 µg de cobalto, com um limite de diluição de 1:1.000.000; mas a sensibilidade passa a 0,21 µg de cobalto, com limite de diluição de 1:240.000, em presença de 388,5 µg de ferro; 0,25 µg, com limite de diluição de 1:200.000, em presença de 100 µg de íon uranila e 0,2 µg, com limite de diluição de 1:250.000, em presença de 500 µg de cobre.

No caso da ditiooxamida, cobre e níquel interferem e com o ácido 2-nitroso-1-naftol-4-sulfônico, cobre, ferro e níquel dão coloração semelhante.

A reação entre os íons cianato e Co(II), utilizada por GLEMSER e ZIEGLER (28), permite a identificação de até 1 µg de cobalto com limite de diluição de 1:1.000.000. Os autores conseguiram identificar o cobalto também em presença de Ni(II), Mn(II), Cr(III),  $UO_2^{2+}$ , Fe(III), Bi(III) e  $WO_4^{2-}$ . Trata-se de método bastante elaborado.

Considerando-se as condições de trabalho em que se desenvolveram os primeiros ensaios, nesta pesquisa, pensou-se na possibilidade de se utilizar a mesma reação na identificação do cobalto de maneira

bastante simplificada em relação ao trabalho anterior e obtendo-se, eventualmente, maior sensibilidade.

## II.2 - Estudo da sensibilidade

Iniciando-se este estudo procedeu-se a "spot tests" adicionando-se, à solução de cobalto, uma gota de solução de cloreto de trifenil-n-propil-fosfônio, aproximadamente 5%, saturada com cianato de potássio. Obteve-se nítida coloração azulada em presença de até 0,5 µg de cobalto com um limite de diluição de 1:500.000.

Pôde-se aumentar a sensibilidade do teste aquecendo-se, após a adição dos reagentes, durante cerca de 30 segundos, até a separação de gotículas oleosas as quais mostraram-se nitidamente azuladas em presença de até 0,1 µg de cobalto.

Foi feito também um estudo utilizando-se a extração com solvente. Neste caso, adicionou-se, à solução de cobalto, uma gota da solução dos reagentes extraíndo-se com metil-isopropil-cetona. Após a separação das 2 fases a camada orgânica apresentou-se nitidamente azulada em presença de até 0,25 µg de Co com um limite de diluição de 1:2.000.000. Em todos esses testes foi feito, paralelamente, um teste padrão de comparação no qual a solução de cobalto foi substi-

tuida por água destilada.

Com base nessas provas preliminares estabeleceu-se o procedimento seguinte:

### II.3 - Procedimento

Adicionam-se, em um microtubo, a solução de cobalto e uma gota da solução dos reagentes (5% em cloreto de trifenil-n-propil-fosfônio, saturada com cianato de potássio) e extrae-se com duas gotas de metil-isopropil-cetona. Após a separação das camadas, uma coloração azul na fase orgânica indica a presença de cobalto.

### II.4 - Estudo das interferências

#### II.4a - Estudo geral

Passou-se então ao estudo de identificação de cobalto, em presença de íons estranhos. O trabalho foi executado da maneira descrita no procedimento, excetuando-se os casos de íons estranhos interferentes; foram, então, introduzidas algumas modificações na técnica usual as quais se encontram descritas adiante.

Os resultados obtidos foram reunidos na tabela 2.

TABELA 2

Estudo da influência de íons estranhos na  
identificação de íons Co(II)

íon estranho presente,      µg		Cobalto identificado, µg
Ni (II)	500	0,25
* Fe (III)	500	0,25
Al (III)	500	0,25
Mg (II)	500	0,25
Ba (II)	500	0,25
NH <sub>4</sub> (I)	500	0,25
Rh (IV)	500	0,25
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	500	0,25
Cr (III)	500	0,5
Pb (II)	500	0,5
Hg (I)	500	0,5
Mn (II)	500	0,5
Cd (II)	500	0,5
Ag (I)	500	0,5
Sn (II)	500	0,5
* Cu (II)	500	0,5
* Pd (II)	500	0,5
* Pt (IV)	500	0,5
* Os (IV)	500	0,5

-continua-

Íon estranho presente, $\mu\text{g}$		Cobalto identificado, $\mu\text{g}$
ZrO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	500	0,5
* Ru(III)	500	0,5
Hg(II)	1.000	0,5
* Ir(IV)	1.000	0,5
Zn(II)	100	0,25
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	500	0,25
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.000	0,25
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.500	0,25
UO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	500	0,25
WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	500	0,25
HAsO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	500	0,25
* Íon interferente		

#### II.4b - Técnicas especiais

Em presença de íons estranhos interferentes foram usadas técnicas especiais de trabalho.

#### Íons de Fe(III)

Em presença de íons de Fe(III) adicionou-se à solução de cobalto, diretamente no microtubo, pequenas porções de carbonato de bário sólido, até total precipitação de hidróxido. Juntou-se, então, o reagente, prosseguindo-se de maneira usual.

Íons de Pd(II), Ir(IV), Os(IV) e Ru(III)

Como nos casos precedentes, aqui também juntou-se diretamente ao microtubo contendo a solução de cobalto pequenas porções do reagente sólido, neste caso, ácido ascórbico. Em presença de íons Pd(II) foi necessário agitar até a separação do paládio metálico. Em presença de íons Ru(III) aqueceu-se em banho maria durante cerca de 5 minutos. No caso dos íons Ir(IV) e Os(IV), a ação do ácido ascórbico se deu diretamente. Procedeu-se a seguir da maneira usual.

Íons de Cu(II)

Quanto ao íon Cu(II), foi previamente precipitado com solução de tiosulfato de sódio (10%), no próprio microtubo, tendo-se aquecido durante cerca de 10 minutos em banho maria até precipitação total do cobre. O líquido sobrenadante foi, então, transferido para outro microtubo, com o auxílio de pipeta, seguindo-se a técnica usual.

Íons de Pt(IV)

Neste caso procedeu-se como no do Fe(III), apenas substituindo-se o carbonato de bário por cloreto de potássio.

### III - ESTUDO QUANTITATIVO

#### III.1 - Considerações gerais

Em prosseguimento passou-se ao estudo quantitativo, tentando-se o aproveitamento dos dados anteriores na separação e determinação do cobalto.

ZIEGLER e RITTNER (30) utilizaram pela primeira vez, em 1957, a reação entre o cianato de potássio e íons de cobalto (II) na separação quantitativa do níquel e cobalto, através de resina de troca iônica, bem como na determinação espectrofotométrica do cobalto, após a separação. O trabalho, entretanto, não se refere à possível interferência de outros íons presentes.

Em 1967 TRUSELL e colaboradores (24), usaram esta reação na titulação espectrofotométrica do íon cianato.

Outros trabalhos sobre o cianato-complexo de cobalto foram apresentados, porém sem finalidade analítica. COTTON e GOODGAME em 1961 (9) descreveram a preparação dos sais de potássio e trifenil-butilfosfônio dos cianato-complexos de vários íons metálicos entre os quais os de cobalto. A análise química indicou uma proporção  $\text{Co:OCN}^-$  igual a 1:4. Esse re-

sultado foi confirmado em 1964 por FORSTER e GOODGAME<sup>(10)</sup> em determinações de estrutura desses compostos através de estudos dos espectros eletrônicos. Esses autores encontraram para esses complexos uma configuração tetraédrica, onde a ligação cobalto-ligante é feita através do átomo de nitrogênio.

Com relação aos métodos de determinação do cobalto são bem numerosos os trabalhos encontrados na literatura. Os métodos comumente usados, sejam gravimétricos, eletrolíticos, volumétricos ou colorimétricos (31 - 37), são bastante trabalhosos exigindo, em geral, a separação prévia de elementos interferentes como ferro, cobre, níquel, cromo e outros.

Inúmeros trabalhos recentemente publicados propõem o uso de novos reagentes, em geral substâncias bastante complexas. Alguns desses trabalhos, entretanto, não estudam a ação de íons estranhos possivelmente interferentes; outros o fazem de maneira limitada. Os reagentes propostos são em geral bastante sensíveis mas não apresentam seletividade satisfatória exigindo, também, com frequência, separações prévias por precipitação, troca iônica, extração com solvente, etc.

Pode-se citar, entre outros: 2,3-ditioiquinoxalina<sup>(38)</sup>: Pd e Pt interferem e Cu e Fe são eliminados por extração; cloreto de S-2(3-mercapto-quinoxalina)

linil-tiouronio<sup>(39)</sup>: Ag, Cu, Pt, Hg(II), Bi(III), Sn(II), devem ser removidos; verde de monocromio S<sup>(40)</sup>: Ni(II), interfere sempre; 2,2'-dipiridil-cetoxima<sup>(41)</sup>: Cu interfere; 2,3 quinoxalinaditiol<sup>(42, 43)</sup>: Fe, Pt e Pd interferem bastante; "eriochrome Blue Black T"<sup>(44)</sup>: a ação de íons estranhos não é mencionada; 8-quinolinol<sup>(45)</sup>: Fe e Cr devem ser separados prêviamente; tiocianato de tricaprilmetil-amônio e cloreto de trifeniltetrazólio<sup>(46, 47)</sup>: o estudo das interferências é muito limitado; 2-tenoil-trifluoroacetona<sup>(48-49)</sup>: o Cu(II) interfere; o ácido 1,2-diamino-ciclohexanotetracético<sup>(50)</sup>: Cr(III), Ni(II) e Cu(II) interferem, havendo necessidade de se usar um branco com igual concentração dos referidos íons; ácido tioglicólico e furildioxima<sup>(51, 52)</sup>: o cobalto deve ser extraído prêviamente com ditizona para se evitar a interferência de Fe(III), Ni(II), Cu(II), Ag(I) entre outros; 1,2,3-ciclohexanotriona-trioxima<sup>(53)</sup>; Ni, Cu e Fe interferem; 2.2'dipiridilmonoxima<sup>(54)</sup>: o cobre deve ser prêviamente extraído; ácido oximidobenzotetrônico<sup>(55)</sup>: a influência do manganês não é citada embora seja importante, pois êle é encontrado freqüentemente junto ao cobalto, quer em ligas metálicas, quer em produtos naturais. Quanto à interferência do íon de Fe(III) o trabalho não indica qual a maneira apropriada de reduzi-lo a Fe(II). Em trabalho anterior, em que os mesmos autores<sup>(56)</sup> determinaram Fe(II) com êste reagente, êles partiram diretamente do sal ferroso; 2.6 diâmimo-3,3'-azopiridina<sup>(57)</sup> e 1(2-piri-

dilazo)resorcinol (58): os metais do grupo da platina não foram estudados.

PODGORNOVA e colaboradores (59) propuzeram, em 1969, um novo reagente, N-metilanabasina- $\alpha$ -azodiaminopirídina, o qual, segundo os autores, é altamente seletivo, podendo-se determinar cobalto em presença de qualquer íon estranho. Infelizmente não foi possível ter-se o trabalho original e o resumo não relaciona os interferentes pesquisados, referindo-se, de modo específico, apenas ao ferro, níquel e cobre.

Nesta pesquisa, não se teve naturalmente a pretensão de se solucionar todos os problemas que possam aparecer na determinação do cobalto. Procurou-se, entretanto, estabelecer um método simples de trabalho, no qual o cobalto pudesse ser determinado facilmente em presença de teores elevados de níquel, bem como de grande número de íons estranhos e evitando-se, principalmente, a necessidade de separação prévia dos íons interferentes.

Visandó tal objetivo iniciou-se um estudo detalhado das condições experimentais mais favoráveis à extratibilidade do cobalto.

### III.2 - Estudo das condições de trabalho

Nas experiências preliminares, quatro, entre os 28 solventes usados, mostraram-se mais eficientes na extração do cianato-complexo de cobalto: metil-n-propil-cetona, metil-isopropil-cetona, ciclohexanona e clorofórmio. A ciclohexanona, entretanto, foi excluída de início, pois, embora em muito pequena escala, extraiu o cianato-complexo de cobalto mesmo em ausência do sal de fosfônio. O clorofórmio mostrou-se menos seletivo em relação às cetonas, além de que, sendo mais denso que a água, exige técnica de separação mais trabalhosa. Quanto aos 2 isômeros da metil-propilcetona mostraram-se igualmente eficientes na extração, podendo-se trabalhar indiferentemente com qualquer delas. Durante esta pesquisa, porém, foi usado o isômero iso, por não se dispôr do isômero normal em quantidade suficiente.

Quanto ao sal de fosfônio, observou-se que a sua adição, à solução azul do cianato-complexo de cobalto, provoca a formação de precipitado também azul, quer se trate de isômero normal quer se trate do iso. A extratibilidade nos dois casos é igualmente satisfatória.

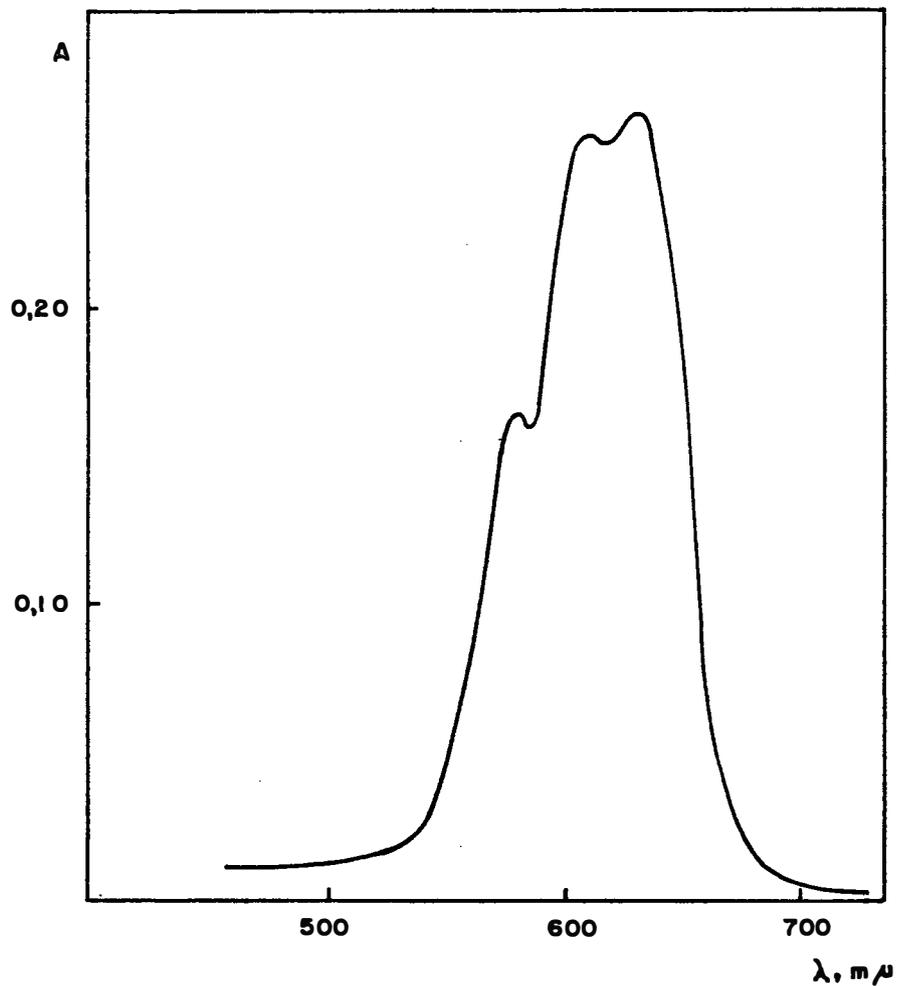
Escolheu-se, inicialmente, o isômero normal em vista de sua maior solubilidade em relação ao isômero iso além de ser, também, mais facilmente preparado.

Entretanto, pesquisas posteriores, nas quais se estudava a ação de possíveis interferentes, mostraram que o uso do isômero iso tornava o método mais seletivo, o que decidiu a favor do seu emprego.

O espectro de absorção do extrato orgânico apresentou 3 picos com um máximo em 630 m $\mu$  (Gráf.1).

A proporção entre os reagentes foi determinada em experiências em que se variou, respectivamente, a quantidade de cianato e a do sal de fosfônio, de aproximadamente 5 a 30 vezes e de 1 a 5 vezes, em relação à quantidade teoricamente necessária.

Os resultados obtidos encontram-se nas tabelas 3 e 4.



Gráf. 1 - Espectro de absorção do extrato orgânico obtido de soluções aquosas contendo íons cobalto(II), cianato, cloreto e trifenil-isopropil-fosfônio, pela extração com metil-isopropil-cetona.

TABELA 3

Estudo da variação de concentração do íon  $\text{OCN}^-$ .  
Extração de 300  $\mu\text{g}$  de cobalto em presença de 3.600  $\mu\text{g}$   
de cloreto de trifenil-isopropil-fosfônio

$\text{OCN}^-$ presente ( $\mu\text{g}$ )	A
5.000	0,798
10.000	0,815
20.000	0,813
30.000	0,813

TABELA 4

Estudo de variação de concentração do sal de fosfônio.  
Extração de 300  $\mu\text{g}$  de cobalto em presença de 10.000  $\mu\text{g}$   
de  $\text{OCN}^-$

sal de fosfônio ( $\mu\text{g}$ )	A
3.600	0,815
7.200	0,815
10.800	0,818
14.400	0,813
18.000	0,810

Foi feito, também, um estudo das quantidades relativas dos íons cianato e fosfônio. Verificou-se que um excesso do sal de fosfônio, em relação ao íon  $\text{OCN}^-$ , resulta em extração não quantitativa, ficando o resíduo aquoso, após a extração, ainda, nitidamente azulado. Deve-se, pois, manter sempre um excesso de cianato, em relação ao fosfônio, para se evitar este efeito competitivo.

Estudou-se também a influência da variação de volume da fase aquosa em experiências em que se variou este volume, até cerca de 6 vezes, em relação ao volume usual. Manteve-se constante a concentração dos reagentes e o volume do solvente, tendo-se, entretanto, saturado previamente a fase aquosa com o solvente. Os resultados obtidos (Tabela 5) mostram não ser crítica, nesta determinação, a variação do volume.

TABELA 5

Influência da variação de volume da fase aquosa.  
Extração de 100 µg de cobalto

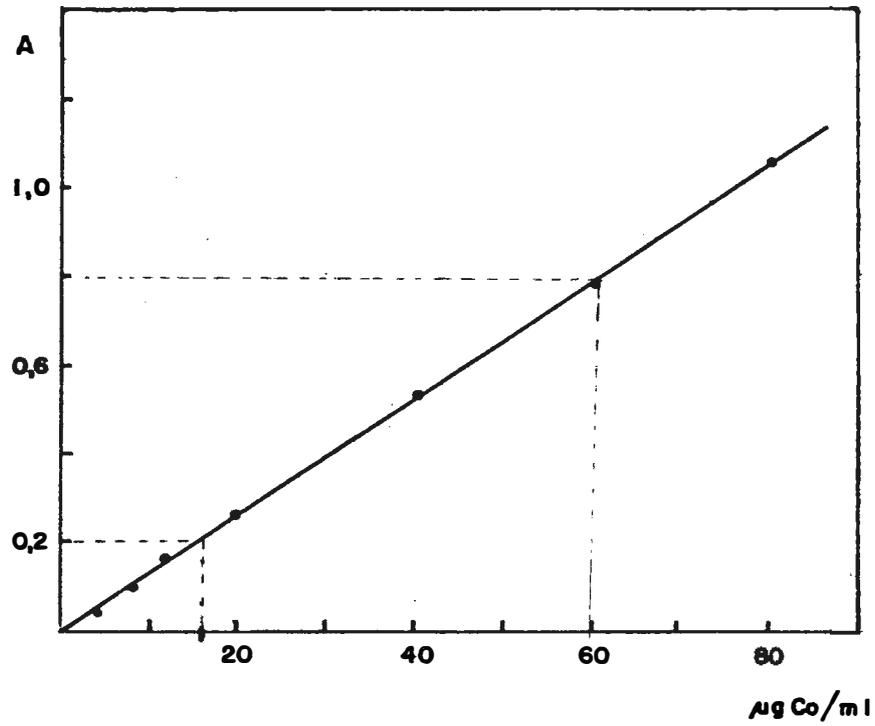
Volume (ml)	A: 630 mµ
1,5	0,262
3,0	0,265
4,5	0,263
6,0	0,265
7,5	0,264
9,0	0,262

Quanto a influência de temperatura, todos os testes foram realizados entre 18° e 28,5°C; dentro dessa faixa de temperatura obteve-se resultados concordantes.

III.3 - Proporcionalidade dos valores

Lei de Beer

Num intervalo de concentração de até 80 µg/ml de cobalto observou-se a obediência do sistema à lei de Beer. (Gráfico 2).



Gráf. 2 - Determinação de Co: verificação da lei de Beer.  $\lambda = 630 \text{ m}\mu$ . Solvente metil-isopropil-cetona.

III.4 - Faixa de concentração mais favorável

Ringbon

A região de concentração mais favorável para a determinação do cobalto de acordo com o método anteriormente descrito, foi determinada pelo processo de Ringbon (60). Está compreendida entre 16 e 60  $\mu\text{g}$  Co/ml. (Gráfico 3).

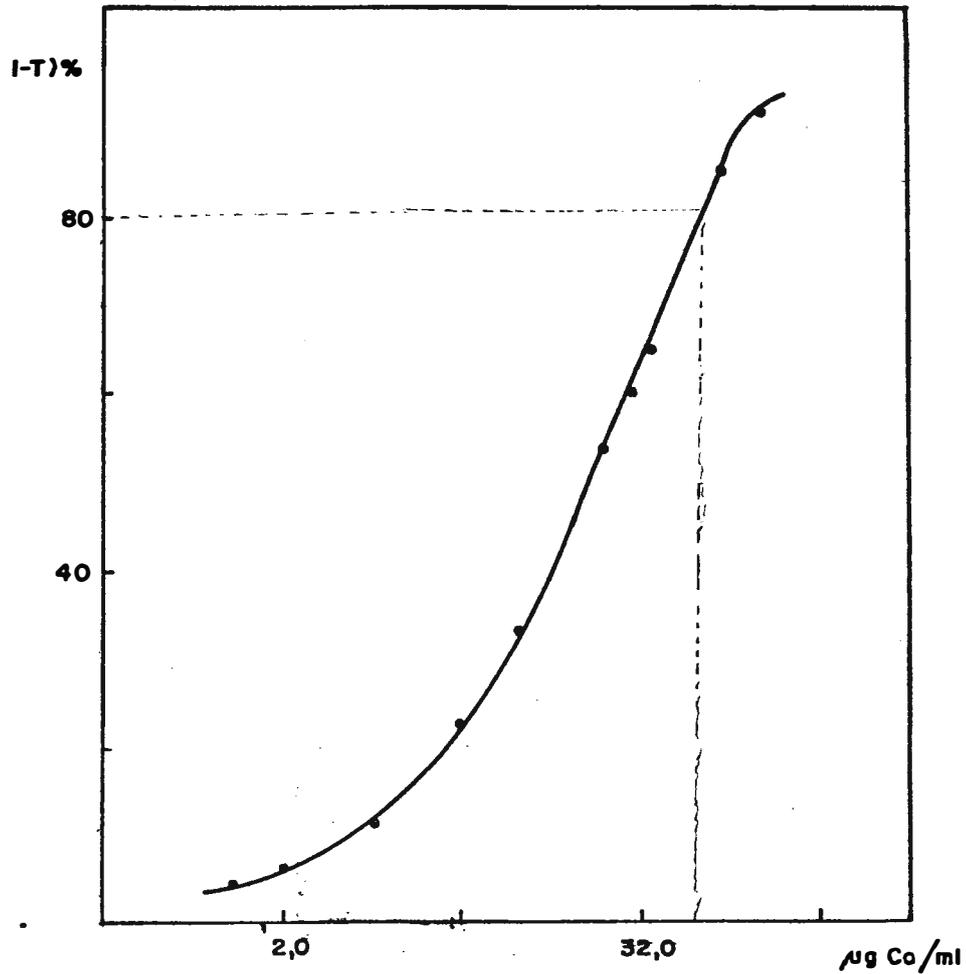


Gráfico 3 - Curva padrão traçada segundo Ringbon  
 $\lambda$ : 635  $\text{m}\mu$ .

III.5 - Coefficiente de extração

O coeficiente de extração foi determinado extraíndo-se teores de cobalto variando de 20 a 300µg. Foram usados volumes iguais da fase orgânica e aquosa e feita uma única extração, conforme técnica usual. O cobalto restante na fase aquosa foi determinado usando-se cobalto marcado\*. Pode-se verificar, pelos dados da Tabela 6, que o coeficiente de extração se mantém ao redor de 99,3% na faixa de concentração da experiência.

TABELA 6

Coefficiente de Extração

Extração de íons de Co(II) com metil-isopropil-cetona de solução aquosa contendo íons  $OCN^-$  e cloreto de trifenil-isopropil-fosfônio

(1,5 ml da fase aquosa + 1,5 ml da fase orgânica)

<u>µg Co(II)</u>	<u>% extraída</u>
20,0	99,51
40,0	99,30
60,0	99,03
100,0	99,58
200,0	99,40
300,0	99,02

\* Agradeço a gentileza de Elisa K. Tomida e do Dr. Alcídio Abrão, do Instituto de Energia Atômica, que tornaram possível as determinações com o cobalto marcado.

O coeficiente de extração foi ainda comprovado, por via espectrofotométrica, pela comparação com provas em que se pretendeu extrair, totalmente, o cobalto do meio aquoso. Foram feitas nessas provas, três extrações com o solvente. Obteve-se sempre valores de absorbância concordantes com os obtidos quando se efetuou uma única extração.

### III.6 - Estabilidade da cor do extrato orgânico

Neste estudo verificou-se ser importante o uso de solvente isento de peróxidos.

Nos extratos orgânicos obtidos com solvente recém-destilado, após prévio tratamento para a eliminação de peróxidos, a cor se manteve estável, em ausência de luz, durante 4 dias.

Entretanto, em outras experiências, em que se usou solvente comum, não previamente tratado, os valores da absorbância do extrato orgânico se mantiveram inalterados somente durante cerca de quatro horas.

Com base nos dados obtidos nas experiências anteriores estabeleceu-se o seguinte procedimento analítico:

### III.7 - Procedimento analítico

Pipeta-se, em tubo de extração, uma alíquota da amostra contendo de 20 a 300  $\mu\text{g}$  de cobalto

(pH = 6). Juntam-se, a seguir, cerca de 20 mg de cianato de potássio sólido e 0,2 ml de solução 5% de cloreto de trifenil-isopropil-fosfônio. Agita-se, durante cerca de 20 segundos, com aproximadamente 1,5 ml de metil-isopropil-cetona. Centrifuga-se, separa-se a camada orgânica e lava-se 2 vezes com cerca de 1 ml do solvente. O extrato orgânico, azul, é diluído em balão volumétrico a 5 ml, com o próprio solvente, e faz-se a medida em espectrofotômetro, em 630 m $\mu$ . Nos casos em que a solução a ser analisada apresenta caráter ácido mais pronunciado convém neutralizar previamente o meio, adicionando-se pequenas porções de carbonato de bário ou de cálcio.

#### III.8 - Precisão do método

Foram feitas 2 séries de determinações, independentes, para se avaliar a precisão do método. Os resultados estão reunidos na Tabela 7.

Fazendo-se a conversão da média e dos correspondentes limites de confiança em termos de microgramas de cobalto encontradas na amostra, obtém-se o valor de  $40 \pm 0,4 \mu\text{g}$  e  $100 \pm 0,5 \mu\text{g}$ .

TABELA 7.

Estudo da precisão do método (A: 630 m l).

Extração de 40 µg de cobalto				
0,105	0,109	0,109	0,109	0,106
0,107	0,108	0,109	0,108	0,108
0,105	0,107	0,107	0,103	0,105
0,103	0,109	0,107	0,109	0,108
Média: 0,106				
Desvio médio: 0,0019				
Estimativa do desvio padrão (S): 0,0022				
L.C. 0,95: 0,0010				
Extração de 100 µg de cobalto				
0,264	0,270	0,265	0,270	0,270
0,265	0,264	0,269	0,268	0,265
0,269	0,265	0,267	0,264	0,264
0,261	0,264	0,262	0,261	0,261
Média: 0,265				
Desvio médio: 0,0024				
Estimativa do desvio padrão (S): 0,0032				
L.C. 95: 0,0014				

### III.9 - Estudo das interferências

#### III.9a - Estudo geral

Foi feita uma série de determinações em que, antes de se executar a extração, foram adicionados, à solução aquosa dos íons de cobalto (II), íons estranhos, possivelmente interferentes.

A influência desses íons foi estudada, respectivamente, sobre 40 e 100 µg de cobalto. As determinações foram realizadas de acordo com o método usual, descrito anteriormente. Em geral, ao se adicionar os reagentes, notou-se formação de quantidade maior de precipitado, o qual, em alguns casos, conservou-se ligeiramente azulado após a extração feita pela maneira usual. Entretanto, essa dificuldade foi removida aumentando-se o tempo de agitação ou, se necessário, procedendo-se uma segunda extração após prévia adição de mais algumas gotas da solução do sal de fosfônio.

Freqüentemente, notou-se também um consumo de cianato pelo íon interferente. Neste caso, adicionou-se, à solução aquosa, pequenas porções de cianato de potássio sólido, até obter-se coloração azulada estável, seguindo-se então a técnica usual. Em outros casos, notou-se consumo do sal de fosfônio pelo íon presente; aqui, observou-se, após a adição dos

reagentes, coloração ainda azulada na solução aquosa, indicando precipitação incompleta do complexo de cobalto. Adicionou-se, então, solução do sal de fosfônio até obter-se solução perfeitamente incolor. Em certos casos, o próprio íon interferente apresenta coloração, o que dificulta ou mesmo impede a avaliação segura sobre a precipitação, quantitativa ou não, do cobalto. Então, após proceder-se à primeira extração e lavagem, adicionou-se 1 a 2 gotas do reagente de fosfônio e agitou-se levemente, observando-se a cor do resíduo orgânico; este acusa nítida intensificação da coloração azul, quando a extração do complexo de cobalto não tiver sido quantitativa. Neste caso, faz-se nova extração.

Para alguns íons, entretanto, êsses cuidados de ordem geral não foram suficientes e a interferência por êles provocada só pôde ser removida com técnicas especiais, as quais estão descritas adiante.

A influência do íon de níquel, sendo especialmente importante na determinação do cobalto, foi estudada de modo mais pormenorizado.

Os resultados obtidos estão reunidos nas tabelas 8.1 e 8.2.

TABELA 8.1

Estudo das interferências: influência do Ni(II)

Níquel adicionado ( $\mu\text{g}$ )	Cobalto presente ( $\mu\text{g}$ )	Cobalto encontrado ( $\mu\text{g}$ )
1.174	40,0	39,4 - 40,7
2.348	40,0	39,7
2.935	40,0	40,6
3.500	40,0	40,0 - 40,0
10.000	40,0	40,0 - 39,3
50	100,0	100,0
100	100,0	100,3
2.348	100,0	99,7
2.935	100,0	101,0 - 98,5
3.500	100,0	98,9 - 99,6
4.700	100,0	100,4
5.870	100,0	99,6
6.980	100,0	99,0
7.000	100,0	100,0
8.805	100,0	98,2
9.200	100,0	95,5
10.000	100,0	100,0
50.000	100,0	99,3

TABELA 8.2

Estudo das interferências

Íon estranho adicionado, $\mu\text{g}$	Cobalto presente, $\mu\text{g}$	Cobalto encontrado, $\mu\text{g}$
Mg(II)	4.000	40,0
Ba(II)	4.000	40,0
Ca(II)	4.000	40,0
* Al(III)	4.000	40,0
* Cr(III)	4.000	39,6
* Fe(III)	4.000	39,2
* Cd(II)	4.000	39,6
Hg(I)	4.000	39,4
Hg(II)	4.000	39,7
Pb(II)	4.000	39,2
* Ag(I)	4.000	40,0
* Ru(IV)	4.000	39,2
* Os(IV)	4.000	40,7
Rh(III)	4.000	39,3
* Ir(IV)	4.000	39,2
* Pt(IV)	4.000	40,0
* Pd(II)	4.000	39,4
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4.000	40,3
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4.000	40,0
* CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	4.000	39,8

-continua-

Íon estranho adicionado, $\mu\text{g}$	Cobalto presente, $\mu\text{g}$	Cobalto encontrado, $\mu\text{g}$
$\text{Ac}^-$ 4.000	40,0	40,0
$\text{IO}_3^-$ 4.000	40,0	40,0
$\text{I}^-$ 4.000	40,0	40,0
$\text{BrO}_3^-$ 4.000	40,0	39,6
$\text{MoO}_4^{2-}$ 4.000	40,0	40,3
$\text{HASO}_4^-$ 4.000	40,0	40,0
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 4.000	40,0	39,6
$\text{WO}_4^{2-}$ 4.000	40,0	40,0
$\text{ClO}_3^-$ 4.000	40,0	39,4
$\text{N}_3^-$ 4.000	40,0	40,0
$\text{CrO}_4^{2-}$ 4.000	40,0	40,2
$\text{HPO}_4^{2-}$ 4.000	40,0	40,0
$\text{H}_2\text{PO}_2^-$ 4.000	40,0	40,0
Mg(II) 10.000	100,0	99,3
Ba(II) 10.000	100,0	101,4
Ca(II) 10.000	100,0	99,9
* Al(III) 10.000	100,0	100,0
* Zn(II) 10.000	100,0	100,0
Mn(II) 2.000	100,0	100,0
* Cr(III) 10.000	100,0	99,7
* Fe(III) 10.000	100,0	99,7
* Al(III) 6.000	100,0	100,0
* Fe(III) 6.000		
* Cr(III) 6.000		

-continua-

Íon estranho	Cobalto	Cobalto
adicionado      µg	presente, µg	encontrado µg
* Cd(II)      10.000	100,0	100,0
Hg(I)      10.000	100,0	100,0
Hg(II)      10.000	100,0	99,0
Pb(II)      10.000	100,0	100,0
* Ag(I)      10.000	100,0	99,7
* Ru(III)      10.000	100,0	100,0
* Os(IV)      10.000	100,0	100,3
Rh(III)      10.000	100,0	99,7
* Ir(IV)      10.000	100,0	100,6
* Pt(IV)      10.000	100,0	99,7
* Pd(II)      10.000	100,0	99,7
* Pt(II)      3.600	100,0	99,3
* Os(IV)      3.000		
Rh(III)      3.000		
* Ir(IV)      3.000		
* Ru(III)      3.000		
* Pd(II)      3.000		
* Cu(II)      5.000	100,0	99,2
10.000	100,0	100,4
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 10.000	100,0	100,0
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 10.000	100,0	100,0
* CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 10.000	100,0	99,6
Ac <sup>-</sup> 10.000	100,0	100,4

-continua-

íon estranho adicionado, $\mu\text{g}$		Cobalto presente, $\mu\text{g}$	Cobalto encontrado, $\mu\text{g}$
$\text{IO}_3^-$	10.000	100,0	100,0
$\text{I}^-$	10.000	100,0	100,0
$\text{BrO}_3^-$	10.000	100,0	100,7
$\text{MoO}_4^{2-}$	10.000	100,0	100,7
$\text{HAsO}_4^{2-}$	10.000	100,0	101,0
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	10.000	100,0	99,7
$\text{WO}_4^{2-}$	10.000	100,0	99,0
$\text{ClO}_3^-$	10.000	100,0	99,3
$\text{N}_3^-$	10.000	100,0	99,8
$\text{CrO}_4^{2-}$	10.000	100,0	100,3
$\text{HPO}_4^-$	10.000	100,0	101,0
* íon interferente			

### III.9b - Técnicas especiais

Foram introduzidas algumas modificações na técnica usual no caso de íons interferentes.

#### Íons de Fe(III), Cr(III) e Al(III)

Em presença destes íons adicionou-se à amostra a ser analisada, diretamente no tubo de extração, pequenas porções de carbonato de bário ou de cálcio sólidos, agitando-se até a completa precipitação dos respectivos hidróxidos. Seguiu-se então a técnica geral, anteriormente indicada, quando se tem íons estranhos presentes. O uso de carbonato de cálcio é mais indicado, em presença de íons sulfato.

#### Íons de Ag(I) e Pt(IV)

Esses íons, quando presentes na amostra, foram previamente precipitados, no próprio tubo de extração, pela adição de cloreto de potássio sólido, seguindo-se, então, a técnica geral de extração como no caso anterior.

#### Íons de Ir(IV), Pd(II), Os(IV) e Ru(III)

A interferência desses íons foi eliminada com o emprego de ácido ascórbico, o qual foi também adicionado diretamente no tubo de extração. O irídio (IV) é reduzido, rapidamente, a irídio (III) quando se

junta o reagente, observando-se, então, total descoloramento da solução. O Pd é reduzido ao estado metálico, devendo-se, entretanto, agitar alguns minutos até observar-se a deposição de paládio metálico. Quanto ao Os(IV), a adição de ácido ascórbico evita a formação de precipitado amarelo quando se junta o reagente de fosfônio, precipitado esse, que, embora não seja extraído, dificulta a extração quantitativa do cobalto.

No caso do Ru(III) deve-se aquecer em banho maria, durante cerca de 5 minutos, após a adição do ácido ascórbico. Nota-se nítida diminuição na intensidade da cor marron-avermelhada, da solução de Ru(III), ao se juntar este reagente. Entretanto, após o aquecimento, em banho maria, a tonalidade muda para verde pardacento.

#### Íons de Cd(II)

Em presença destes íons, adicionou-se à amostra, diretamente no tubo de extração, algumas gotas de tiosulfato de sódio (20%) e mergulhou-se o tubo em água fervente, durante cerca de 15 minutos, até a precipitação do sulfeto de cádmio. Após resfriamento seguiu-se a técnica usual.

Íons de Cu(II) e Zn(II)

A interferência dos íons Cu(II) e Zn(II) pôde ser removida adicionando-se algumas gotas de solução de tiosulfato de sódio (20%) e de solução de nitrato mercurioso (20.000 µg Hg/ml) e mergulhando-se o tubo em banho maria durante cerca de 15 minutos até total precipitação dos sulfetos. Se o precipitado apresentar-se avermelhado deve-se juntar mais tiosulfato até obter-se precipitado preto. Após resfriamento, segue-se a técnica usual.

Íons de  $\text{CO}_3^{2-}$

Estes íons foram removidos pela adição, gota a gota, de ácido clorídrico, até não se observar mais efervescência. O excesso de ácido clorídrico foi neutralizado com carbonato de cálcio prosseguindo-se então da maneira usual.

#### IV- ESTUDO DA SUBSTÂNCIA EXTRAÍDA

##### IV.1 - Preparação e caracterização

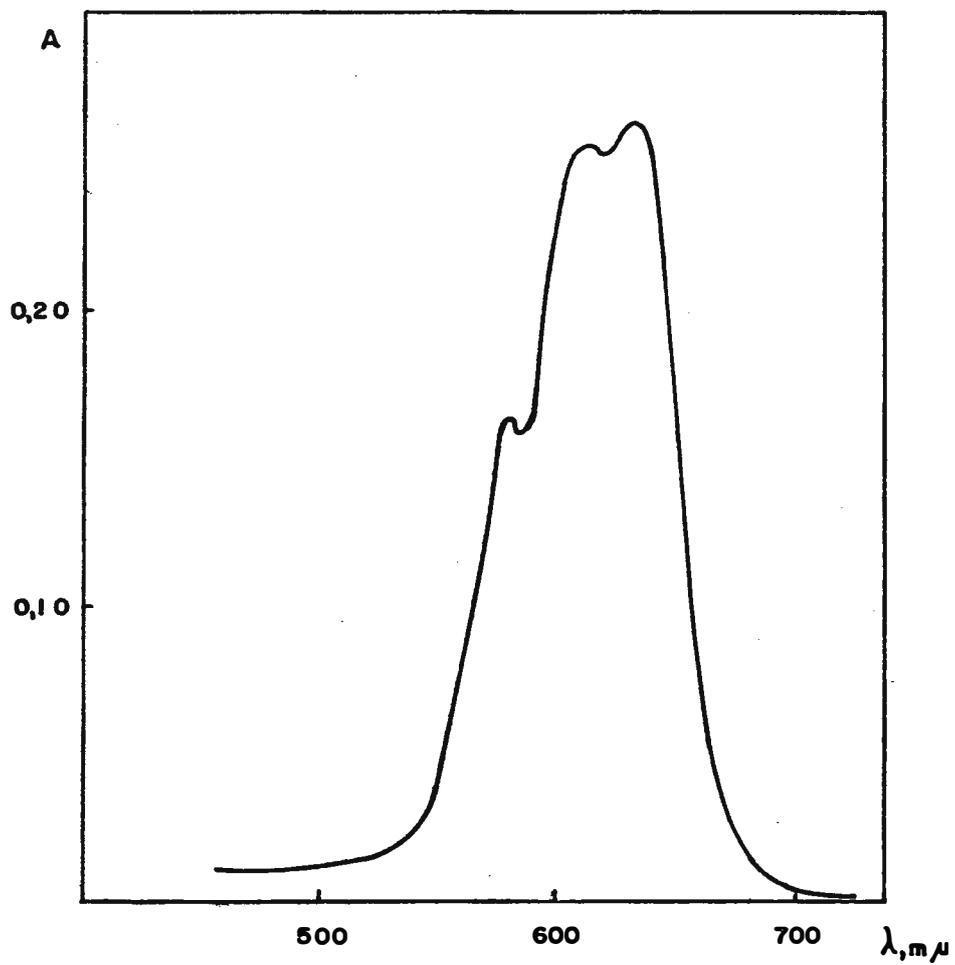
Pela adição de íons cianato e trifenil-isopropil-fosfônio, diretamente à solução aquosa do íon Co(II), formou-se um precipitado azul, o qual, após filtração e lavagem com éter etílico, foi recristalizado por dissolução em acetona e posterior adição de éter etílico. Obteve-se assim uma substância azul de aspecto pulverulento. Examinada ao raios X, constatou-se ser amorfa.

O seu espectro, obtido de solução em metil-isopropil-cetona saturada com os reagentes (Gráfico 4), mostrou-se idêntico ao obtido do extrato orgânico, indicando tratar-se da mesma espécie extraída como se pode verificar comparando-se com o gráfico 1.

O composto apresentou um intervalo de fusão compreendido entre  $120^{\circ}$  e  $124^{\circ}\text{C}$ . Examinado ao raio X\*, após a fusão, revelou estrutura cristalina e apresentou um intervalo de fusão compreendido entre  $130^{\circ}$  e  $131^{\circ}\text{C}$ . Entretanto, em solução cetônica, apresentou espectro idêntico ao da substância original, sem fusão prévia.

---

\* Os exames de raios X foram feitos pelo Dr. J.V. Valarelli, do Instituto de Geo-ciências e Astronomia, cuja gentileza agradeço.



Gráf. 4 - Espectro de absorção do composto preparado, em metil-isopropil-cetona.  $\lambda$ : 630 mμ.

#### IV.2 - Análise

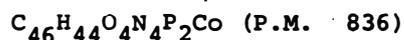
O composto foi analisado em relação ao seu teor em cobalto e em fósforo.

O cobalto foi determinado gravimetricamente com o reagente  $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naftol <sup>(61)</sup>, após prévia destruição do composto com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. e ácido perclórico. Foi feita também uma determinação espectrofotométrica de acordo com o método elaborado neste trabalho.

O fósforo foi determinado sob a forma de pirofosfato de magnésio após separação prévia da solução com mistura nitromolibdica <sup>(62)</sup>.

O resultado da análise revelou composição correspondente à fórmula bruta C<sub>46</sub>H<sub>44</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Co (P.M. = 836), a qual corresponde a uma relação Co: OCN<sup>-</sup> de 1:4,0 que permite atribuir ao composto a fórmula  $(\text{O}_3\text{-P-1C}_3\text{H}_7)_2 [\text{Co}(\text{OCN})_4]$ , de acordo, pois, com os dados encontrados na literatura.

Os resultados são os seguintes:



<u>Calculado (%)</u>	<u>Encontrado (%)</u>
P = 7,41	7,34
Co = 7,04	7,25*
	7,09**

\* :  $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naftol

\*\* : extração

V - APLICAÇÃO DO MÉTODO: análise de liga ferrosa

A fim de se testar a eficiência do método, procedeu-se a análise de uma liga ferrosa cuja composição, conforme análise realizada no Instituto de Pesquisas Tecnológicas, de acordo com técnica indicada no ASTM (36) era a seguinte:

C: 0,92%	P: 0,011%	Mo: 0,12%
Si: 0,23%	Co: 4,66 %	V: 2,38%
Mn: 0,42%	Cr: 4,65 %	W: 15,0 %
S: traços		

Após o ataque da liga com água régia filtrou-se o resíduo insolúvel e diluiu-se o filtrado, em balão volumétrico de 100 ml; sobre uma alíquota de 1 ml, fez-se a determinação do cobalto de acordo com o método elaborado neste trabalho. Os resultados obtidos em duas determinações distintas foram: 4,65 e 4,72%, mostrando-se pois concordantes com o resultado acima indicado.

## VI - CONCLUSÃO

A diferença de extratibilidade em metil-isopropil-cetona do sal de trifenil-isopropil-fosfônio do cianato-complexo de cobalto e o correspondente composto de níquel, permitiu o aproveitamento analítico na separação, identificação e determinação do cobalto.

O método de identificação deste íon, feito sem extração, permite a detecção de até 0,1 µg, com limite de diluição de 1:500.000, para soluções isentas de íons estranhos.

O método desenvolvido utilizando-se a extratibilidade do composto de cobalto em metil-isopropil-cetona, permite identificar 0,25 - 0,5 µg de cobalto, com limite de diluição de 1:2.000.000, em presença de íons estranhos.

Quanto ao procedimento quantitativo, aplica-se a soluções com um teor em cobalto dentro de uma faixa de concentração de 4 - 60 µg/ml, na diluição final.

O método não é o mais sensível, mas permite a determinação de cobalto de maneira bastante simples, uma vez que esta extração pode ser feita em presença de muitos íons estranhos, sem necessidade de separação prévia.

2ª PARTE

Extratibilidade em solventes orgânicos dos sais de trifenil-n-propil e trifenil-isopropil-fosfônio dos ciano-complexos de íons metálicos.

I - ESTUDO PRELIMINAR

I.1 - Ensaio prévios

Em prosseguimento ao plano geral de pesquisa, passou-se ao estudo da extratibilidade em solventes orgânicos dos sais de trifenil-n-propil e trifenil-isopropil-fosfônio dos ciano-complexos de íons metálicos.

Foram realizadas experiências qualitativas com os seguintes íons: Co(II), Ni(II), Cu(II), Ag(I), Pd(II), Rh(III), Ru(III), Os(IV), Ir(IV), Pt(IV), Fe(II) e Fe(III).

Nestes testes, adicionou-se à solução aquosa do íon metálico, excesso de íons cianeto e, após a formação do complexo, solução do sal de fosfônio. Somente no caso dos íons de Fe(II) e Fe(III), partiu-se diretamente dos respectivos sais de potássio do ferro e ferricianeto.

As extratibilidades foram verificadas em

meio ácido (pH = 2), pela adição de ácido sulfúrico e, em meio alcalino, adicionando-se apenas os reagentes (pH = 12).

A adição de cianeto, à solução aquosa desses íons, originou soluções incolores no caso do cobre, paládio, prata e platina; amarelas para o irídio, ósmio, níquel e cobalto e verde pardacenta para o rutênio. Com o ródio obteve-se sempre precipitado amarelo, insolúvel em excesso do reagente.

Em todas as provas a reação se deu com facilidade, excetuando-se as realizadas com a platina em que a descoloração da solução original foi bastante lenta, podendo ser apressada por aquecimento.

Quanto aos íons Fe(II) e Fe(III), a formação dos respectivos ciano-complexos não é quantitativa nas condições de trabalho, notando-se sempre a precipitação parcial desses íons sob a forma de hidróxido e sendo o líquido sobrenadante, respectivamente, branco amarelado e amarelo.

Pela adição dos sais de fosfônio observou-se a formação de precipitado nas provas realizadas com os ciano-complexos de paládio, platina, ósmio e níquel; com os correspondentes compostos de cobre e prata notou-se precipitação somente ao se adicionar o isômero iso.

Em tôdas as provas fêz-se, paralelamente, um teste padrão de comparação no qual se substituiu a solução do sal de fosfônio por água destilada.

Em cada teste foi feita uma única extração, cuja eficiência foi avaliada pela observação da dissolução do precipitado, pela coloração adquirida pelo solvente após a extração e, quando necessário, pela adição de reagente apropriado ao resíduo obtido após separação e secagem da fase orgânica: Íons de Fe(II) e Fe(III) para o ferri- e ferrocianeto, respectivamente, tiocianato de amônio para o cobalto, dimetilglioxima para o níquel e ditiooxamida para o cobre; no caso da prata adicionou-se solução de sulfeto de sódio diretamente ao extrato.

## I.2 - Apresentação dos resultados

Os resultados obtidos encontram-se reunidos nas Tabelas 9.1 a 9.7.

TABELA 9.1

Extratibilidade em solventes orgânicos de íons metálicos em solução aquosa contendo íons cianeto e cloreto de trifenil-n-propil ou trifenil-isopropil-fosfônio

	pH	Álcool n-butílico		Álcool iso-butílico		Álcool n-pentílico		Álcool iso-pentílico	
		<u>n</u>	<u>iso</u>	<u>n</u>	<u>iso</u>	<u>n</u>	<u>iso</u>	<u>n</u>	<u>iso</u>
Co(II)	12	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	tr	0	tr	0	tr	0	tr	0
Ni(II)	12	+++	+++	+++	++	++	++	++	++
	2	+++	++	+++	++	+	+	+	tr
Cu(II)	12	0	tr	0	0	+	tr	0	0
	2	+	++	tr	+	tr	0	++	tr
Ag(I)	12	tr	tr	tr	tr	0	tr	0	0
	2	tr	tr	tr	tr	+	0	0	0
Pd(II)	12	+++	0	++	0	+	0	0	0
	2	+++	0	++	0	++	0	0	0
Pt(IV)	12	+++	++	+++	++	++	tr	++	tr
	2	+++	++	+++	++	++	tr	++	tr
Os(IV)	12	tr	0	+	0	tr	0	+	0
	2	tr	tr	++	tr	tr	0	++	0
Ir(IV)	12	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	tr	+	+++	++	+	++	++	+
Ru(III)	12	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	0	0	0	0	0	0	0	0
Fe(II)	6	tr	tr	tr	tr	0	0	0	0
Fe(III)	6	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++

Convenção: +++: boa      ++: regular      +: pequena  
tr: traços      0 : nula      0: branco é extraído

TABELA 9.2

Extratibilidade em solventes orgânicos de íons metálicos em solução aquosa contendo íons cianeto e cloreto de trifenil-n-propil ou trifenil-isopropil-fosfônio

	pH	Ciclo-Hexanol		2-metil ciclo hexanol		Acetato de etila		Acetato de n-propila	
		<u>n</u>	<u>iso</u>	<u>n</u>	<u>iso</u>	<u>n</u>	<u>iso</u>	<u>n</u>	<u>iso</u>
Co(II)	12	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	0	0	0	0	0	0	0	0
Ni(II)	12	+++	++	tr	0	0	0	0	0
	2	+	tr	0	0	0	0	0	0
Cu(II)	12	++	++	0	0	0	0	0	0
	2	++	tr	0	0	0	0	0	0
Ag(I)	12	++	++	+++	tr	0	0	0	0
	2	+++	+++	+++	+++	0	0	0	0
Pd(II)	12	++	0	0	0	0	0	0	0
	2	++	0	0	0	0	0	0	0
Pt(IV)	12	+++	+++	+	0	++	tr	++	tr
	2	+	+	+	tr	++	tr	+	tr
Os(IV)	12	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	0	0	0	0	tr	0	0	0
Ir(IV)	12	++	0	0	0	0	0	0	0
	2	+++	0	++	0	0	0	0	0
Ru(III)	12	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	0	0	0	0	0	0	0	0
Fe(II)	6	tr	tr	0	0	0	0	0	0
Fe(III)	6	++	++	0	0	0	0	0	0

Convenção: +++: boa      ++: regular      +: pequena  
tr: traços      0 : nula      0: branco é extraído

TABELA 9.3

Extratibilidade em solventes orgânicos de íons metálicos em solução aquosa contendo íons cianeto e cloreto de trifenil-n-propil ou trifenil-isopropil-fosfônio

	pH	Acetato de n-butila		Acetato de isobutila		Acetato de n-pentila		Acetato de isopentila	
		n	iso	n	iso	n	iso	n	iso
Co(II)	12	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	0	0	0	0	0	0	0	0
Ni(II)	12	0	0	0	0	++	++	0	0
	2	0	0	0	0	+	+	0	0
Cu(II)	12	0	0	0	0	<sup>o</sup> +	tr	<sup>o</sup> tr	0
	2	0	0	0	0	<sup>o</sup> tr	tr	0	0
Ag(I)	12	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	0	0	0	0	0	0	0	0
Pd(II)	12	0	0	0	0	0	tr	0	+
	2	0	0	0	0	0	0	0	0
Pt(IV)	12	++	tr	++	tr	++	tr	++	0
	2	+	tr	+	tr	+	tr	+	0
Os(IV)	12	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	0	0	0	0	0	0	0	0
Ir(IV)	12	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	0	0	0	0	0	0	0	0
Ru(III)	12	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	0	0	0	0	0	0	0	0
Fe(II)	6	0	0	0	0	0	0	0	0
Fe(III)	6	0	0	0	0	++	++	0	0

Convenção: +++: boa  
tr: traços

++: regular  
0 : nula

+: pequena  
e: branco é extraído

TABELA 9.4

Extratibilidade em solventes orgânicos de íons metálicos em solução aquosa contendo íons cianeto e cloreto de trifetil-n-propil ou trifetil-isopropil-fosfônio

	pH	fosfato de		Metil-n-pro		Metil-isopro		Metil-n-bu	
		tri-n-butila	iso	il-cetona	iso	il-cetona	iso	il-cetona	
		n	iso	n	iso	n	iso	n	iso
Co(II)	12	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	0	0	0	0	0	0	0	0
Ni(II)	12	0	0	0	0	+++	++	0	0
	2	0	0	0	0	++	++	0	0
Cu(II)	12	o+	+	++	tr	++	0	0	0
	2	o+	+	tr	tr	0	0	0	0
Ag(I)	12	0	0	tr	tr	+	tr	tr	tr
	2	0	0	++	++	+++	+++	++	+
Pd(II)	12	0	0	++	0	++	0	0	0
	2	tr	0	+	0	+++	+	0	0
Pt(IV)	12	+	0	++	+	++	tr	++	tr
	2	+	0	++	+	++	tr	+	tr
Os(IV)	12	0	0	+++	0	+++	0	0	0
	2	0	0	+++	0	+++	0	0	0
Ir(IV)	12	0	0	0	0	+++	+++	0	0
	2	0	0	tr	0	+++	+++	0	0
Ru(III)	12	0	0	0	0	+	+	tr	+
	2	0	0	0	0	0	0	tr	tr
Fe(II)	6	0	0	0	0	0	0	0	0
Fe(III)	6	0	0	0	0	0	0	0	0

Convenção: +++: boa      ++: regular      +: pequena  
tr: traços      0 : nula      o: branco é extraído

TABELA 9.5

Extratibilidade em solventes orgânicos de íons metálicos em solução aquosa contendo íons cianeto e cloreto de trifetil-n-propil ou trifetil-isopropil-fosfônio

	pH	Metil-isobutil-cetona		Metil-n-pentil-cetona		Metil-isopentil-cetona		Metil-hexil-cetona	
		<u>n</u>	<u>iso</u>	<u>n</u>	<u>iso</u>	<u>n</u>	<u>iso</u>	<u>n</u>	<u>iso</u>
Co(II)	12	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	0	0	0	0	0	0	0	0
Ni(II)	12	0	0	0	tr	0	0	0	0
	2	0	0	0	0	0	0	0	0
Cu(II)	12	0	0	++	0	+++	++	0	0
	2	0	0	0	0	+	++	0	0
Ag(I)	12	0	0	+	+	+	tr	0	0
	2	0	0	tr	+	tr	+	0	0
Pd(II)	12	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	0	tr	0	0	0	0	0	0
Pt(IV)	12	+	tr	++	tr	++	tr	+	0
	2	+	tr	+	tr	+	tr	+	0
Os(IV)	12	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	0	0	0	0	0	0	0	0
Ir(IV)	12	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	0	0	0	0	0	0	0	0
Ru(III)	12	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	0	0	0	0	0	0	0	0
Fe(II)	6	0	0	0	0	0	0	0	0
Fe(III)	6	0	0	0	0	0	0	0	0

Convenção: +++: boa

++: regular

+: pequena

tr: traços

0 : nula

e: branco é extraído

TABELA 9.6

Extratibilidade em solventes orgânicos de íons metálicos em solução aquosa contendo íons cianeto e cloreto de trifenil-n-propil ou trifenil-isopropil-fosfônio

	pH	Di-isobutil cetona		Ciclo-hexanona		2-Metil-ciclohexanona		Anisol	
		<u>n</u>	<u>iso</u>	<u>n</u>	<u>iso</u>	<u>n</u>	<u>iso</u>	<u>n</u>	<u>iso</u>
Co(II)	12	0	0	+	tr	tr	tr	0	0
	2	0	0	tr	tr	0	0	0	0
Ni(II)	12	0	0	+++	++	+	+	tr	0
	2	0	0	+++	++	0	0	+	tr
Cu(II)	12	0	0	+	+	+++	+++	0	0
	2	0	0	+	+	tr	tr	0	0
Ag(I)	12	0	0	⊙+++	+	+++	+++	0	0
	2	0	0	++	++	+++	+++	0	0
Pd(II)	12	0	0	++	++	tr	0	0	0
	2	0	0	++	+	tr	0	0	0
Pt(IV)	12	++	0	++	tr	++	0	+++	0
	2	++	0	++	tr	+	0	++	0
Os(IV)	12	0	0	+++	0	+++	0	++	0
	2	0	0	+++	0	+++	0	+++	0
Ir(IV)	12	0	0	+++	+++	+++	+++	0	0
	2	0	0	+++	+++	+++	+++	0	0
Ru(III)	12	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	0	0	0	0	0	0	0	0
Fe(II)	6	0	0	0	0	0	0	0	0
Fe(III)	6	0	0	+	0	0	0	tr	tr

Convenção: +++: boa                    ++: regular                    +: pequena  
tr: traços                    0 : nula                    ⊙: branco é extraído

TABELA 9.7

Extratibilidade em solventes orgânicos de íons metálicos em solução aquosa contendo íons cianeto e cloreto de trifetil-n-propil ou trifetil-isopropil-fosfônio

	pH	Fenetol		Benzeno		Tolueno		Clorofórmio	
		<u>n</u>	<u>iso</u>	<u>n</u>	<u>iso</u>	<u>n</u>	<u>iso</u>	<u>n</u>	<u>iso</u>
Co(II)	12	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	0	0	0	0	0	0	0	0
Ni(II)	12	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	0	0	0	0	0	0	0	0
Cu(II)	12	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	0	0	0	0	0	0	0	0
Ag(I)	12	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	0	0	0	0	0	0	0	0
Pd(II)	12	0	0	0	0	0	0	++	tr
	2	0	0	0	0	0	0	0	0
Pt(IV)	12	++	0	++	0	++	0	+++	+++
	2	+	0	+	0	+	0	+++	+++
Os(IV)	12	tr	0	0	0	0	0	+++	+++
	2	0	0	0	0	0	0	+++	+++
Ir(IV)	12	0	0	0	0	0	0	++	+
	2	0	0	0	0	0	0	+++	++
Ru(III)	12	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	0	0	0	0	0	0	0	0
Fe(II)	6	0	0	0	0	0	0	+++	++
Fe(III)	6	0	0	0	0	0	0	0	0

Convenção: +++: boa      ++: regular      +: pequena  
tr: traços      0 : nula      0: branco é extraído

O exame comparativo dessas tabelas evidenciou os diferentes comportamentos dos sais de fosfônio dos ciano-complexos dos íons considerados em relação à sua extratibilidade em alguns solventes orgânicos.

Entre outras, chamou a atenção a marcante diferença existente entre os correspondentes compostos de Fe(II) e Fe(III), o que sugeriu a possibilidade de uma separação analítica quantitativa dos íons ferro- e ferricianeto bem como de determinação deste.

Iniciou-se, pois, um estudo mais detalhado sobre a extratibilidade das referidas espécies.

## II - ESTUDO QUANTITATIVO: separação dos íons ferro- ferricianeto; determinação de ferricianeto

### II.1 - Considerações gerais

O conhecimento dos hexaciano-complexos de Fe(II) e Fe(III) é bastante antigo tendo sido o azul da Prússia o primeiro composto de coordenação conhecido; foi preparado em 1704 por Diesbach (63), que, em prosseguimento, isolou o ferrocianeto de potássio. Entretanto, somente após mais de um século, foram isolados os ácidos correspondentes: o ácido ferrocianídrico foi descoberto em 1816 por Porret e o ferricianídrico em 1822 por Gmelin (64).

Numerosos trabalhos sobre os hexaciano-ferratos (II) e (III) têm sido publicados: estudos sobre estrutura (65 - 69), estabilidade (70 - 76), potencial de óxido-redução (77, 78), entre outros.

No setor da química analítica, muitos reagentes têm sido propostos quer na identificação (79-90) quer na determinação (91 - 104) desses compostos. Entretanto, a maioria dos métodos, indicados para a determinação do anion ferricianeto, são volumétricos, aplicáveis, portanto, a amostras com teor relativamente elevado; acresce serem esses métodos, em geral, baseados no caráter oxidante do íon ferricianeto o que os torna pouco seletivos.

Determinações espectrofotométricas são muito raras. Em 1947, Kuper <sup>(105)</sup> propôs um método para determinar ferricianeto em água, baseado no desenvolvimento da cor azul de Turnbull pela adição de íons Fe(II) diretamente à amostra. O trabalho não se refere a ação de íons estranhos. Em 1968, Roberts e Wilson <sup>(106)</sup> também propuseram um método espectrofotométrico baseado na formação do azul de Turnbull para a determinação, em conjunto, de ferro- e ferricianeto em cloreto de sódio comercial; não se trata pois de método seletivo. Em 1960, Frumina <sup>(107)</sup> propôs o composto N.N'-bis(o-carboxifenil)-tolidina como reagente na determinação espectrofotométrica de substâncias oxidantes, tendo estabelecido um método de dosagem para o ferricianeto válido para uma faixa de concentração de 2 - 20 µg/ml. Entretanto, a cor desenvolvida é pouco estável, mantendo-se apenas durante 5 minutos.

Nota-se pois uma carência de métodos para a determinação de ferricianeto em escala microanalítica.

Observou-se também escassês de estudos sobre a extratibilidade desses anions. Bryan e colaboradores <sup>(108)</sup>, em 1963, fizeram um estudo sistemático, sobre a extratibilidade de ciano-complexos de ferro (II) e (III), entre outros, em presença de alquilaminas de cadeia longa. Kozakow <sup>(109)</sup>, em 1970, apresen

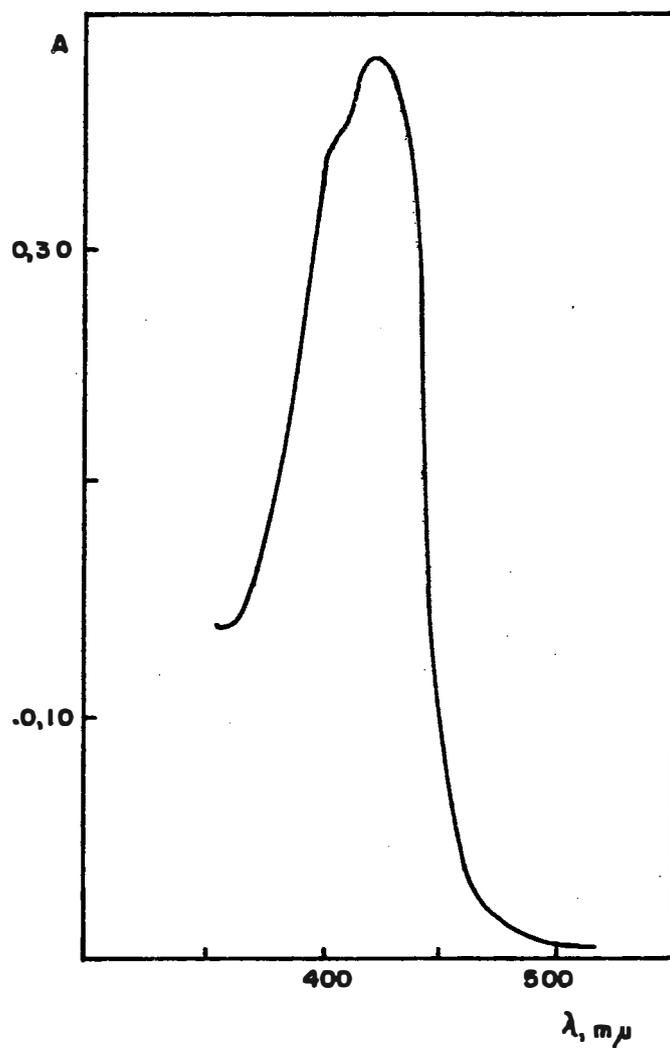
tou um trabalho no qual estudou a extratibilidade de metais de transição em presença de amins como agente de extração e usando ácido ferrocianídrico ou ferrocianetos alcalinos para aumentar a seletividade.

A visão geral desses dados bibliográficos justifica, pois, plenamente, um estudo a ser desenvolvido tentando-se encontrar condições que possibilitem a separação quantitativa desses anions, bem como a elaboração de um método que permita a determinação de ferricianeto em escala microanalítica, tendo em vista a boa extratibilidade apresentada pelos sais de fosfônio dos hexaciano-complexos de Fe(III) em alguns solventes.

#### II.2 - Estudo das condições de trabalho

Tanto os álcoois butílicos como os pentílicos mostraram-se bastante eficientes na extração dos sais de fosfônio do íon ferricianeto. Escolheu-se, entretanto, o álcool pentílico devido à extratibilidade embora pequena, demonstrada pelos correspondentes compostos do ferrocianeto em relação ao álcool butílico.

O extrato orgânico, amarelo, obtido pela extração dos sais de fosfônio do ferricianeto (isômero n ou iso) apresentou um espectro de absorvância com um máximo em 420 m $\mu$  (Gráfico 5).



Gráf. 5 - Espectro de absorção do extrato orgânico obtido de soluções aquosas contendo íons ferricianeto e cloreto de  $\phi_3$ -n-propil-fosfônio pela extração com álcool n-pentílico.

O pH das soluções com as quais se trabalhou nos ensaios preliminares, quando apenas os reagentes foram adicionados, foi de aproximadamente 6. A fim de se verificar a eficiência da extração, em outras regiões de pH, foram feitas determinações nas quais trabalhou-se em presença de tampão. Variou-se, assim, o pH das soluções de 1,4 a 10 com intervalos de aproximadamente 1 unidade, segundo Clark e Lubs (110).

Foram feitas três extrações com álcool-n-pentílico, tendo-se obtido extração mais eficiente nas provas em que se usou tampão com pH 9,0.

Ainda, nesta série de determinações, foram adicionadas à solução contendo 200 µg do íon ferricianeto, 2.000 µg do íon ferrocianeto, procedendo-se então as extrações como anteriormente.

Os valores de absorbância, aqui obtidos, mostraram-se concordantes com os encontrados em ausência de ferrocianeto, indicando, pois, a não interferência deste íon nessas condições de trabalho.

Entretanto, em todas essas provas, embora se houvesse obtido reprodutibilidade das medidas, constatou-se que a adição de íons de Fe(II) ao resíduo aquoso provocava o aparecimento de cor levemente azulada indicando extração incompleta do íon ferricianeto.

Passou-se, por isso, a estudar novamente a reação em meio ácido, substituindo-se a mistura, cloreto-ácido clorídrico, por ácido sulfúrico. As experiências mostraram que os baixos resultados, obtidos anteriormente em meio ácido, eram devidos à interferência de íons cloreto, presentes em teor elevado na solução. Usando-se apenas ácido sulfúrico a extratibilidade aumentou consideravelmente, tendo-se conseguido extração mais eficiente nas provas em que se partiu de soluções com pH compreendido entre 1,5 e 2,5.

Nestes casos, não se conseguiu mais provar o íon ferricianeto no resíduo aquoso pela adição de íons Fe(II), sendo, pois, a extração quantitativa nessas condições de trabalho.

A fim de se verificar a influência de variação de volume da fase aquosa foram feitas extrações em que se variou este volume de 1,5 a 9 ml, mantendo-se constante a concentração do sal de fosfônio e o volume do solvente.

Os resultados obtidos (Tabela 10), indicaram que uma variação de até 2 vezes o volume normalmente usado não prejudica a extração; para volumes maiores, notou-se queda na eficiência desta.

TABELA 10

Estudo da influência da variação de volume da  
fase aquosa

Extração de 20µg de Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>

Volume (ml)	A <sub>420</sub>
1,5	0,153
3,0	0,152
4,5	0,149
9,0	0,146

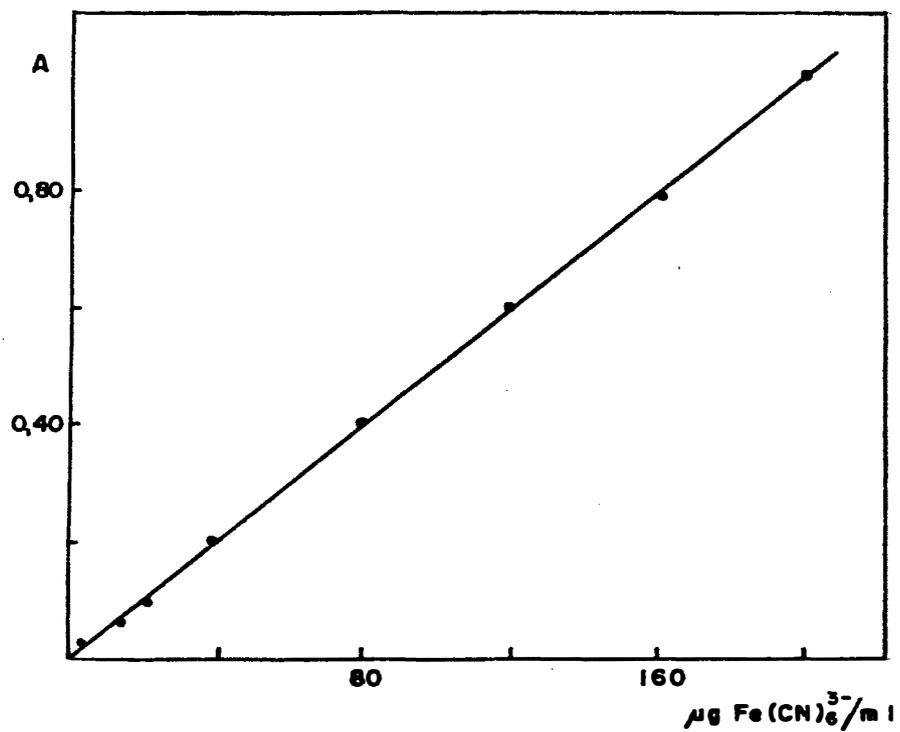
II.3 - Proporcionalidade dos valores - Lei de Beer

O sistema mostrou seguir a lei de Beer num intervalo de concentração até 200 µg/ml (Gráfico 6).

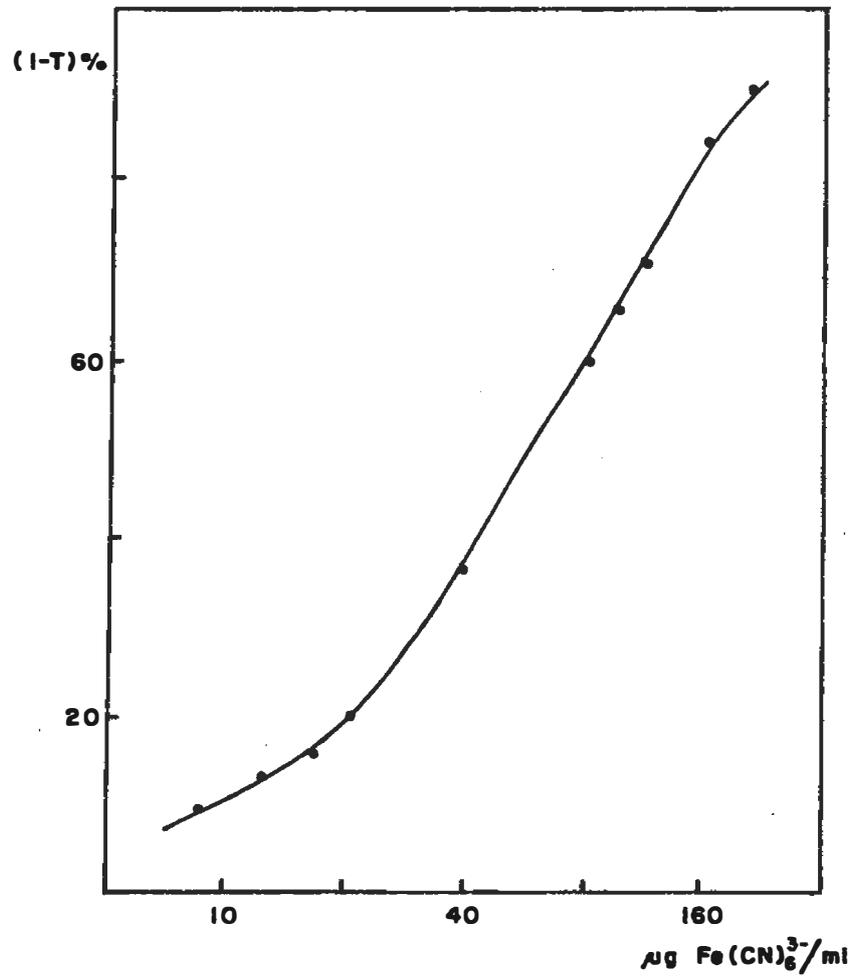
II.4 - Faixa de concentração mais favorável

Ringbon

Foi determinada a faixa de concentração mais favorável pelo método de Ringbon; está compreendida entre 40,0 e 160,0 µg/ml na diluição final. (Gráfico 7).



Gráf. 6 - Determinação de ferricianeto: verificação da lei de Beer.  $\lambda$ : 420 m $\mu$ . Solvente: álcool n-pentílico



Gráf. 7 - Determinação de ferricianeto: curva padrão traçada segundo Ringbon. Solvente: álcool n-pentílico.  $\lambda$ : 420 m $\mu$ .

### II.5 - Coeficiente de extração

Foi determinado pela maneira usual, tomando-se volumes iguais da fase aquosa e da fase orgânica e procedendo-se a uma única extração. Foram extraídos teores, em ferricianeto, variando de 100 a 1.000 µg. Os resultados obtidos (Tabela 11) foram calculados, espectrofotometricamente, pela comparação com provas em que se pretendeu extrair totalmente o ferricianeto da fase aquosa.

TABELA 11

Extração de íons  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  com álcool n-pentílico de solução aquosa contendo cloreto de trifetil-n-propil fosfônio

(2 ml da fase aquosa + 2 ml da fase orgânica)

$\mu\text{g Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	% extraída
100	98,0
200	97,2
500	97,4
1.000	97,5

Na faixa de concentração estudada o coeficiente de extração manteve-se, pois, ao redor de 97,5%.

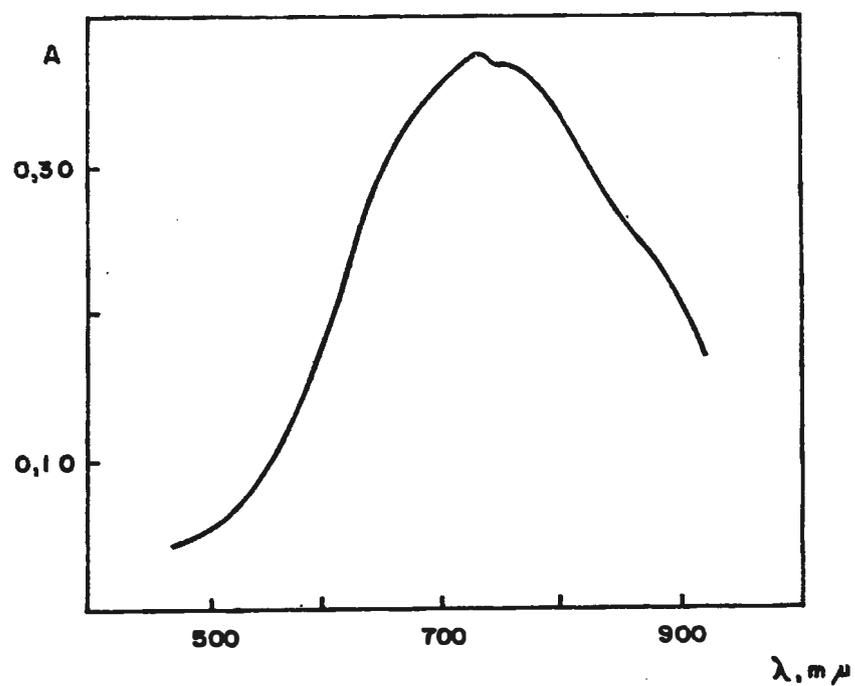
## II.6 - Aumento da sensibilidade do método

Procurou-se, a seguir, aumentar a sensibilidade do método utilizando-se a reação entre o anion ferricianeto e o íon Fe(II), para a formação do azul de Turnbull, diretamente, no extrato orgânico. Este apresentou um espectro de absorção com um máximo de 720 m $\mu$  (Gráfico 8).

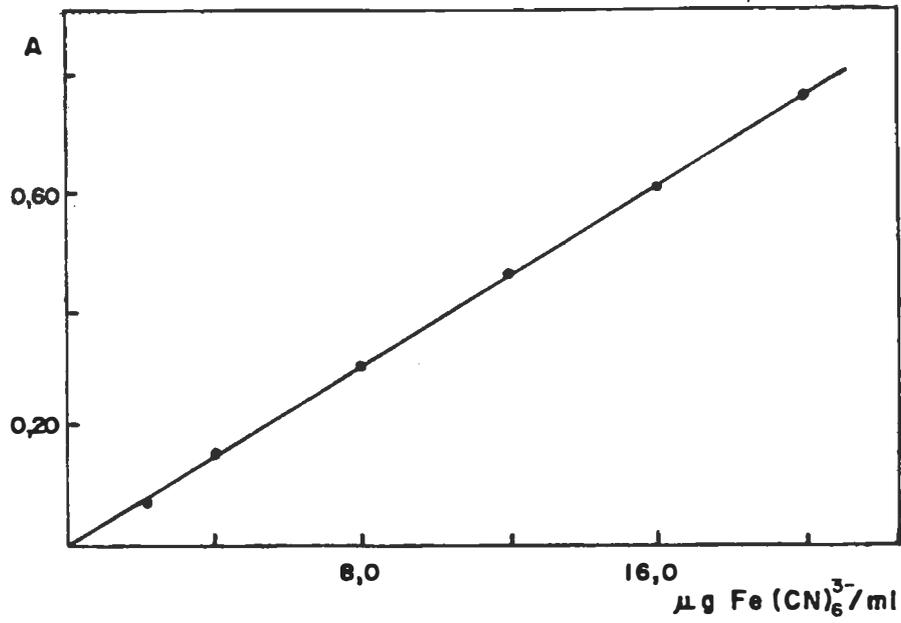
O novo sistema mostrou obediência à lei de Beer, num intervalo de concentração até 18,0 $\mu$ g/ml (Gráfico 9).

A melhor faixa de concentração, foi determinada pelo método de Ringbon, estando compreendida entre 4 e 18  $\mu$ g/ml (Gráfico 10).

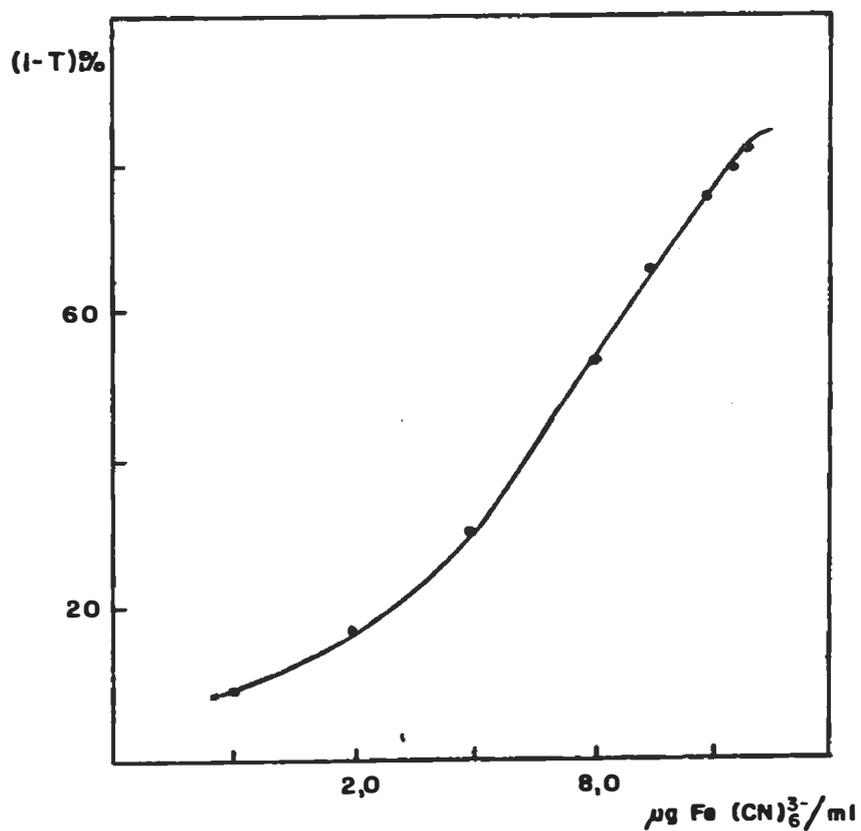
Conseguiu-se aumentar, assim, cerca de oito vezes, a sensibilidade da determinação conseguindo-se extrair, com resultados reprodutíveis, até 5  $\mu$ g de ferricianeto. Neste caso, entretanto, adicionou-se, ao extrato orgânico, quantidade conhecida de ferricianeto para que as medidas espectralométricas caíssem em região favorável de leitura.



Gráf. 8 - Reação de ferricianeto de trifenil-n-propil-fosfônio com sulfato de ferro (II), em álcool n-pentílico. Espectro de absorção.



Gráf. 9 - Reação de ferricianeto de trifetil-n-propil-fosfônio com sulfato de ferro(II), em álcool n-pentílico e etilenoglicol. Verificação da lei de Beer.  $\lambda$ : 720 m $\mu$ .



Gráf. 10 - Reação de ferricianeto de trifenil-n-propil-fosfônio com sulfato de ferro(II), em álcool n-pentílico e etilenoglicol. Curva padrão segundo Ringbon.  $\lambda$ : 720 m $\mu$ .

## II.7 - Influência do ferrocianeto

Experimentou-se, a seguir, a extratibilidade do ferrocianeto de trifenil-n-propil-fosfônio, em presença de ácido sulfúrico. Verificou-se, porém, que, em tal meio, ocorre rápida oxidação parcial a ferricianeto, podendo-se observar nítido aumento na intensidade da cor amarelada da solução. Comprovou-se posteriormente a presença de ferricianeto no extrato orgânico, com a determinação do espectro de absorção.

Tendo em vista ser a extração do ferricianeto quantitativa, apenas em meio ácido, procurou-se encontrar condições que anulassem a interferência do ferricianeto ao se trabalhar nesse meio.

Tentou-se a substituição do ácido sulfúrico por tampão de oxalato (pH 1,4), pelos ácidos cítrico e tartárico; em todos os casos observou-se ainda ligeira oxidação do ferrocianeto. Experimentou-se também a adição de substâncias que pudessem impedir essa oxidação, tendo-se usado o ácido ascórbico e sulfato de hidrazina, sem alcançar êxito.

Procurou-se, então, reter o íon ferrocianeto na fase aquosa pela adição de íons de tório. O uso do sulfato de tório mostrou-se eficiente, mas pôs em evidência outro fato: embora o precipitado branco de ferrocianeto de tório se mostrasse resistente à oxida

ção, durante todo o procedimento, obtinham-se, sempre, valores de absorvância mais altos que os teoricamente previstos. Observou-se, entretanto, serem essas diferenças proporcionais ao teor em ferricianeto tomado, o que sugeriu a possibilidade de tal fato se dever à presença de ferricianeto na solução, proveniente de alguma impureza do próprio ferrocianeto usado ou de eventual transformação sofrida pelo ferrocianeto em solução aquosa.

A fim de se eliminar a possibilidade de qualquer influência do sal de fosfônio, ou do solvente fez-se a precipitação do ferrocianeto com íons de tório, de soluções aquosas recentemente preparadas e isentas de qualquer íon estranho. Após centrifugação do precipitado e separação do líquido sobrenadante, adicionou-se, a este, íons de Fe(III); a solução permaneceu incolor, indicando ter sido quantitativa a precipitação do ferrocianeto. Entretanto, quando se adicionaram íons de Fe(II) notou-se o aparecimento de coloração levemente azulada, indicando a presença do íon ferricianeto. A mesma experiência foi, também, realizada em meio isento de ar, tendo-se dissolvido o ferrocianeto em água destilada tratada previamente com corrente de nitrogênio. Ainda neste caso pôde-se identificar íons ferricianeto no líquido sobrenadante, após precipitação do ferrocianeto com íons de tório.

Foram feitas também experiências em que se determinou o teor em ferricianeto de solução de ferrocianeto, em intervalos crescentes de tempo, tendo-se mantido a solução em luz difusa. A fim de se ter medidas em região favorável de leitura, foi adicionado ao extrato orgânico quantidade padrão de ferricianeto. Verificou-se um aumento progressivo do teor em ferricianeto nessas soluções. (Tabela 12).

TABELA 12

Determinação de ferricianeto no extrato orgânico obtido de solução aquosa contendo 10.000  $\mu$ g de ferrocianeto e cloreto de trifenil-n-propil-fosfônio, em função do tempo:  $\lambda$ : 720  $m\mu$

Tempo (horas)	Ferricianeto encontrado ( $\mu$ g)	%
0,0	5,5	0,055
0,30	6,5	0,065
1,00	7,5	0,075
1,30	8,0	0,080
2,30	10,5	0,10
	10,5	0,10
18,00	24,0	0,24
	25,5	0,25

Esses resultados indicam serem as soluções aquosas de ferrocianeto pouco estáveis, o que está de acôrdo com a literatura.

Bryan e colaboradores <sup>(108)</sup>, em trabalho sôbre a extratibilidade de hexaciano-complexos de íons metálicos em presença de amins de cadeia longa, chamam a atenção para êste fato, expondo a grande dificuldade encontrada nesse estudo com relação ao anion ferrocianeto, devido à grande rapidês com que êle se oxidava, principalmente em presença de amins quaternárias.

Já, em 1922, Treadwell e Chevet <sup>(111)</sup> atribuíram a côr amarelada das soluções deste anion à presença de impureza de ferricianeto. Pela passagem dessas soluções através de coluna de alumínio granulado os autores conseguiram soluções incolores.

Em 1925, Baur <sup>(71)</sup> usou a mesma técnica para a purificação de solução de ferrocianeto, tendo obtido soluções quasi incolores.

Ašperger <sup>(73)</sup> em 1952 afirmou serem estas soluções estáveis no escuro e em luz difusa.

Entretanto, no presente trabalho, observou-se nítido aumento na intensidade da côr amarela das soluções de ferrocianeto, após algumas horas, mesmo em ausência de luz.

Rosin (112) recomenda a adição de carbonato de sódio (0,2%) a essas soluções a fim de se estabilizarem. Isto está de acordo com a não interferência do ferrocianeto nos primeiros ensaios, nos quais se trabalhou em meio alcalino ( $\text{pH} = 9$ ).

Pode-se, entretanto, concluir que o íon ferrocianeto, após precipitado com íons de Th(IV), torna-se resistente à oxidação, nas condições de trabalho, não interferindo, pois, na extração do ferricianeto.

#### II.8 - Estabilidade do extrato orgânico

O extrato orgânico amarelo mostrou-se estável, ao menos durante uma semana, independentemente do teor em ferricianeto, numa faixa de concentração de 20 a 200  $\mu\text{g}/\text{ml}$  e em ausência de luz.

Entretanto, a estabilidade do extrato, no qual se desenvolveu a cor azul, mostrou-se dependente deste valor, notando-se uma diminuição na estabilidade com aumento de concentração. Contudo, mesmo para as concentrações mais elevadas o extrato manteve-se estável durante cerca de 1,30 h (Tabela 13), notando-se, então, separação de partículas azues.

TABELA 13

Estudo da estabilidade do extrato orgânico

Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> presente µg/ml	Valores da A <sub>720 mµ</sub> com o tempo				
	-	10min.	30min.	1 h	1,30h
2,0	0,076	0,077	0,077	0,077	0,077
8,0	0,306	0,306	0,309	0,306	0,306
16,0	0,611	0,613	0,616	0,613	0,613

II.9 - Procedimento

O procedimento analítico, estabelecido com base nas experiências anteriores, é o seguinte: pipeta-se, em um tubo de extração, uma alíquota da amostra, contendo cerca de 10 a 90 µg de ferricianeto. Adiciona-se a seguir, gota a gota, solução de sulfato de tório (2%) até não se observar mais a formação de precipitado. Juntam-se, então, 0,1 ml de ácido sulfúrico 1N e 0,5 ml de solução de cloreto de trifenil-n-propil-fosfônio. Extrae-se com 1,5 ml de álcool-n-pentílico, agitando-se durante cerca de 30 segundos. Centrifuga-se, separa-se a camada orgânica e faz-se nova extração com cerca de 0,8 ml do solvente, após prévia adição de mais 0,1ml do reagente de fosfônio(10%). Lava-se o resíduo com cerca de 0,8 ml do solvente. Adiciona-se, en-

tão, ao extrato amílico, 2 gotas de solução de  $\text{FeSO}_4$  (5%) em ácido sulfúrico 0,1N, e completa-se o volume a 5 ml, em balão volumétrico, com etilenoglicol. Mede-se a cor azul desenvolvida em 720 m $\mu$ . Em ausência de ferrocianeto não é necessária a adição do sulfato de tório.

#### II.10 - Precisão do método

A precisão do método foi determinada sobre uma série de 20 determinações, independentes, cujos resultados foram reunidos na Tabela 14.

TABELA 14

Estudo da precisão do método (A: 720 m $\mu$ )

Extração de 20 m $\mu$ de ferricianeto				
0,155	0,154	0,150	0,152	0,155
0,154	0,154	0,153	0,154	0,152
0,154	0,155	0,153	0,155	0,154
0,153	0,154	0,150	0,153	0,153
Média: 0,153				
Desvio médio: 0,0011				
Estimativa do desvio padrão: 0,0015				
L.C. 0,95: 0,0007				

Fazendo-se a conversão da média e dos correspondentes limites de confiança, em termos de microgra-

mas de ferricianeto encontrados na amostra, obtem-se o valor de  $20 \pm 0,09 \mu\text{g}$ .

#### II.11 - Estudo de interferências. Técnicas especiais

Pesquisou-se, em prosseguimento, a influência de outros íons possivelmente presentes na solução. Estudou-se, de início, a influência de anions. Usou-se, aqui, a técnica comum de extração, tendo-se apenas empregado quantidade dobrada do sal de fosfônio, a fim de se compensar a ação competitiva do anion estranho presente. Apenas para íons oxalato, permanganato e sulfato foi necessário o uso de procedimentos especiais, os quais se encontram descritos adiante.

Os resultados obtidos encontram-se reunidos na tabela 15.

Não se conseguiu eliminar a interferência negativa dos anions cromato, wolframato, vanadato e fosfito, os quais, entretanto, oferecem pouco interesse na aplicação a casos reais.

##### Técnicas especiais:

A interferência do anion  $\text{MnO}_4^-$  foi eliminada pela adição cuidadosa de solução de tiocianato de sódio, no próprio tubo de extração, seguindo-se então a técnica normal.

TABELA 15

Estudo das interferências de anions  
Extração de 20 µg de Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>  
(1 ml fosfônio 10%)

Anion presente, µg	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> encontrado, µg
Ac <sup>-</sup> 10.000	19,92
Cl <sup>-</sup> 3.000	19,71
Br <sup>-</sup> 4.000	20,00
I <sup>-</sup> 4.000	19,96
CNS <sup>-</sup> 3.000	19,96
N <sub>3</sub> <sup>-</sup> 2.000	20,00
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 3.000	19,86
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 1.000	20,18
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 4.000	20,07
IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 4.000	20,00
AsO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 1.000	19,55
AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> 4.000	20,07
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 10.000	19,96
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> 3.000	19,94
IO <sub>4</sub> <sup>-</sup> 2.000	20,14
ReO <sub>4</sub> <sup>-</sup> 1.500	20,00
MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 1.000	19,79
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 4.000	19,90
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 2.000	19,93
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 2.000	20,13
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> 3.000	19,93

Quanto aos anions  $C_2O_4^{2-}$  e  $SO_3^{2-}$ , adicionou-se cerca de 0,1 ml de  $H_2SO_4$  1 N, gotejando-se, então, solução de  $KMnO_4$  (500  $\mu g$ /gota). O excesso de permanganato foi eliminado, de maneira semelhante à anterior, com tiocianato de sódio.

Em prosseguimento, passou-se a estudar a interferência de cátions. Os resultados obtidos foram reunidos na Tabela 17.

TABELA 17  
Estudo de interferência de cátions  
Extração de 20  $\mu g$  de  $Fe(CN)_6^{3-}$

Cátion	$\mu g$ presente	$Fe(CN)_6^{3-}$ encontrado, ( $\mu g$ )
$Mg^{2+}$	2.000	19,85
$Ca^{2+}$	2.000	20,00
$Sr^{2+}$	2.000	20,00
$Ba^{2+}$	1.000	20,00
$Pb^{2+}$	2.000	20,14
$Cr^{2+}$	1.000	20,00
$Fe^{2+}$	1.000	20,00
$Al^{2+}$	1.000	20,00

Cátions que nas condições de trabalho formam precipitados com o anion ferricianeto como  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , devem estar ausentes.

### III - CONCLUSÃO

Foi possível a separação e determinação do íon ferricianeto utilizando-se a diferente extratibilidade, em álcool n-pentílico, demonstrada pelo respectivo sal de trifenil-n-propil-fosfônio, em relação ao sal correspondente do íon ferrocianeto.

A extração é quantitativa em pH aproximadamente 2.

A própria cor amarela do ferricianeto pode ser utilizada na determinação espectrofotométrica deste íon; entretanto, a adição de íons Fe(II), diretamente ao extrato amílico, originando a cor azul de Turnbull, aumenta a sensibilidade do método cerca de 8 vezes o que permite trabalhar numa faixa de concentração de 4 - 18 µg/ml, na diluição final.

O íon ferrocianeto, quando presente, é precipitado com íons Th(IV) a fim de se evitar sua oxidação durante o processo.

O método pode ser empregado na presença de vários íons estranhos, em quantidade de 50 a 500 vezes maior que o teor em ferricianeto.

### CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os estudos sistemáticos, anteriores, a respeito da extratibilidade em solventes orgânicos, de cloro, bromo, iôdo, tiocianato e azido-complexos de sais de trifenil-n-propil e trifenil-isopropil-fosfônio, puderam em evidência diferenças de comportamento dependente da natureza do íon metálico, do complexante usado, do solvente escolhido, bem como da isomeria, normal-iso, do radical propila, sempre para as mesmas condições de trabalho.<sup>(1,2,3)</sup>

Tais diferenças podem propiciar seletividade, aproveitável para fins-analíticos.

Relativamente aos cianato-complexos, estudados no presente trabalho, pôde-se verificar que a diversidade de comportamento, na maioria dos casos, quando não inexistente, é pouco acentuada. Assim, considerando os vinte e oito solventes empregados, muito poucos são os que extraem os sais dos elementos metálicos estudados, surgindo, porém, quasi como exceção o cobalto. Na verdade, a não ser no caso de cetonas e, em particular as cíclicas, bem como o clorofórmio, pode-se dizer que apenas o cobalto pode ser retirado do meio aquoso com eficiência, tendo sido essa a razão, aliás, que levou a estudar o aproveitamento analítico do fenômeno.

Quanto à diferença devida à isomeria mencionada, normal-iso, e que nos estudos anteriores, quando constatada, apresentou predominância de extratibilidade do composto normal-propila sobre o correspondente composto iso, foi também, em parte, aqui, observada nesse mesmo sentido, embora, na maioria dos casos, pareça pouco sensível. Maior evidência aparece, ainda, na extração dos compostos de cobalto, com três cetônas e anisól, conforme se depreende das tabelas 1.5 e 1.6 e com o Os(IV) ao se empregar ciclo-hexanona.

Deve-se ponderar que essas considerações foram feitas com base em dados qualitativos; assim, no estudo da separação Co-Ni bons resultados foram obtidos somente com o emprêgo do íon trifenil-isopropil-fosfônio, não se conseguindo separar, de maneira quantitativa, os dois íons metálicos ao se utilizar o isômero normal. Tal fato revela ligeira extração do composto de níquel no segundo caso.

No que diz respeito ao estudo com os ciano-complexos, a influência do pH do meio, como seria de se esperar, mostrou-se bastante grande. Torna-se, pois, mais difícil fazer comparações com os dados relativos aos casos anteriormente investigados, sem definir precisamente as condições de trabalho.

Não obstante, pelo exame das tabelas 9.1 a 9.7, percebe-se que se pode alcançar seletividade e,

consequentemente, algumas separações, de interêsse analítico, poderão ser investigadas.

Na verdade, além do estudo levado a efeito com ferro- e ferricianeto, foi dada atenção à diferença marcante de extratibilidade entre Pt(IV) e Pd(II) em anisol, para uma larga faixa de pH. Procurou-se, por isso, estudar a separação Pt-Pd, tendo-se, porém, verificado certo grau de coextração do paládio que impediu a obtenção de resultados quantitativos. O assunto, todavia, poderá ser retomado para melhor estudo das condições de trabalho, juntamente com eventuais tentativas referentes à separação e determinação de outros íons metálicos.

No tocante à maior facilidade de extração, muitas vezes constatada, a respeito do composto contendo o radical n-propila, em oposição ao correspondente com o grupo isopropila, para um mesmo íon metálico, também se pôde notar a incidência do fenômeno, embora em poucos casos e feita a ressalva da definição das condições do meio. As tabelas 9.1 a 9.7 mostram que a tendência nesse sentido foi observada mais frequentemente com os compostos de platina, seguidos dos de ósmio (IV) e, em alguns poucos casos, com os de paládio.

Bastante significativa pareceu a nítida diferença de comportamento observada entre os íons ferroc

aneto e ferricianeto.

Neste caso, cabe assinalar que a isomeria do radical propila nenhuma influência parece exercer na extratibilidade, sendo esta dependente apenas da natureza do solvente e, sob o aspecto quantitativo, em grau apreciável do pH do meio.

A escolha do íon trifenil-n-propil-fosfônio, em lugar do correspondente composto iso, como reagente, deveu-se apenas a motivos de ordem prática e, principalmente, à maior solubilidade do respectivo cloreto.

O estudo do método de separação e determinação contribuiu para deixar plenamente confirmada e esclarecida a grande facilidade à oxidação do íon ferrocianeto, em meio ácido, objeto de consideração por parte de vários autores (71, 73, 108, 111).

## DETALHES EXPERIMENTAIS

### Aparelhagem

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

As determinações foram feitas usando-se tubos de vidro com rolha esmerilhada, com cêrca de 10 cm de comprimento e capacidade de aproximadamente 6 ml, exce- tuando-se aquelas realizadas no estudo da influência da variação do volume da fase aquosa; neste caso, foram utilizados tubos com cêrca de 15 ml de capacidade. A remoção da fase orgânica foi feita, sempre, com pipeta de extração do tipo descrito por Carlton (113).

### Solventes e Reagentes

A metil-isopropil-cetona empregada foi o pro- duto comercial do laboratório "BDH" e da "Eastman Or- ganic Chemicals". O solvente foi prêviamente tratado a fim de se eliminar os peróxidos. Para isso, foi agi- tado, em funil de separação, com solução saturada de sulfato ferroso até não haver mais alteração na côr da fase aquosa. Separada a cetona, foi posta a secar com carbonato de potássio anidro e depois destilada. O pro- duto destilou a 92°C. As destilações foram realizadas

ao abrigo da luz, a fim de se evitar a influência desta na formação de peróxidos.

Quanto ao álcool n-pentílico, foi usado o produto p.a. da "Merck". Todos os reagentes empregados eram p.a. e foram usados sem purificação. Apenas no caso do cianato de potássio, quando necessário, procedeu-se a purificação segundo o método citado em "Inorganic Syntheses" (114).

#### Solução padrão de cobalto

Foi preparada solução concentrada, contendo 5,410 mg Co/ml, pela dissolução do sulfato de cobalto hepta hidratado em água destilada. A solução foi padronizada por gravimetria com o emprego do reagente  $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naftol (61). As soluções usadas durante o decorrer do trabalho foram obtidos pela diluição da solução padrão.

#### Solução padrão de ferricianeto

Preparou-se uma solução concentrada contendo 0,987 mg  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  /ml pela dissolução do correspondente sal de potássio em água destilada. Padronizou-se a solução, iodometricamente, pela redução dos íons ferricianeto com íons iodeto, em presença de íons de zinco,

titulando-se o iodo libertado com tiosulfato (115).  
As soluções usadas durante o trabalho foram obtidas por diluição da solução padrão. Todas as soluções de ferriciano foram conservadas ao abrigo da luz.

#### Sais de fosfônio

Os cloretos de trifenil-n-propil e trifenil-isopropil-fosfônio foram preparados segundo o método indicado por P. Senise e Pitombo (1).

#### Soluções usadas no estudo das interferências

Foram preparadas soluções contendo 20 mg/ml do íon a ser estudado. No estudo das interferências de cátions, os sais usados foram os cloretos, sulfatos ou nitratos; no caso de anions, foram usados sais de sódio ou potássio, com exceção do rutênio, ósmio e irídio, em cujo estudo empregou-se os sais de amônio dos respectivos cloro-complexos e da platina, em que se empregou o ácido cloro-platínico.

#### Ensaio preliminar

Para o estudo da extratibilidade dos cianato-complexos usou-se cerca de 0,05 ml da solução do íon metálico à qual se adicionou, aproximadamente, 0,1 ml da solução de cianato de potássio (25%) e 0,1 ml da solução (2,5%) dosal de fosfônio, n ou iso. As extrações

foram feitas usando-se cêrca de 0,25 ml do solvente. O teor do íon metálico variou conforme a intensidade da coloração obtida: cobalto, cobre, platina e rutênio: 50 µg; ferro e irídio: 100 µg; paládio: 150 µg e níquel: 500 µg.

No estudo qualitativo da extratibilidade dos ciano-complexos de ferro (II) e (III), usou-se cêrca de 0,1 ml de solução do sal de potássio dos respectivos ciano-complexos, contendo 500 µg/ml em ferro- ou ferricia<sub>n</sub>eto e cêrca de 0,1 ml da solução do sal de fosfônio, n ou iso. Fêz-se a extração com, aproximadamente, 0,25 ml do solvente.

Para os ciano-complexos dos outros metais adicionou-se, a cêrca de 0,05 ml da solução aquosa do íon metálico, contendo 1.000 µg/ml do metal, aproximada<sub>m</sub>ente 0,05 ml da solução de cianeto de sódio (5%) e 0,15 ml da solução do sal de fosfônio, normal ou iso (2,5%). Juntou-se, então, 0,05 ml de ácido sulfúrico 1N, nas provas em que se trabalhou em pH - 2, ou de água destilada, nas provas em que se trabalhou em meio alcalino.

Fêz-se a extração usando-se cêrca de 0,30ml do solvente.

Análise do composto preparado

As amostras foram pesadas em balança sensível a décimo de miligrama, tratadas com cerca de 20 ml de mistura ácido sulfúrico-ácido perclórico (20:1) e aquecidas em chapa elétrica. Durante o aquecimento adicionou-se, periodicamente, cerca de 0,5 ml de ácido perclórico, até total destruição da parte orgânica.

Na determinação do fósforo este aquecimento foi feito sob refluxo a fim de se evitar a perda desse elemento.

Na determinação gravimétrica do cobalto, a solução, obtida após o tratamento anterior, foi evaporada quasi até secagem para se eliminar, em parte, o excesso de ácido sulfúrico. A seguir diluiu-se com água destilada a cerca de 30 ml e determinou-se o cobalto com  $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naftol (61).

Na determinação espectrofotométrica do cobalto, segundo o método desenvolvido neste trabalho, tratou-se o composto com ácido clorídrico concentrado até a dissolução total e diluiu-se com água destilada em balão volumétrico de 100 ml. Determinou-se o cobalto sobre uma alíquota de 1 ml.

Na determinação do fósforo, transferiu-se a solução, obtida após a destruição do composto, para um

bêquer, diluiu-se a cerca de 50 ml com água destilada e, a seguir, determinou-se o fósforo por precipitação prévia com íon molibdato, em meio ácido nítrico, e finalmente com mistura magnésiana. O fósforo foi pesado como pirofosfato de magnésio (62).

### Resultados

#### 1. Determinação gravimétrica do cobalto:

	<u>Co encontrado (g)</u>	<u>% Co</u>
Amostra 1: 0,3212 g	0,0233	7,25
Amostra 2: 0,3057 g	0,0221	7,25

#### 2. Determinação espectrofotométrica do cobalto:

	<u>V. usado</u>	<u>V. final</u>	<u>A<sub>630</sub></u>	<u>% Co</u>
Amostra: 0,1420 g	1 ml	5 ml	261	7,09
Padrão: 100 µg Co/ml	1 ml	5 ml	259	

#### 3. Determinação do fósforo

	<u>P encontrado (g)</u>	<u>% P</u>
Amostra: 0,3873	0,0284	7,34

SUMÁRIO

O estudo sistemático da extratibilidade de cianato e ciano-complexos de trifenil-n-propil e trifenil-isopropil-fosfônio, proporcionou a possibilidade de se efetuar, com eficiência, separações bem como de elaborar prova de identificação e métodos de determinação de interesse analítico.

Mediante o emprêgo de íons cianato e de trifenil-isopropil-fosfônio, pôde-se estabelecer condições que permitiram extrair, do meio aquoso, íons de cobalto com 99,3% de eficiência (coeficiente de extração), em metil-isopropil-cetona. Conseguiu-se, dessa maneira, separar baixos teores de cobalto de grandes quantidades de níquel.

Pôde-se, assim, elaborar prova para a identificação de cobalto até 0,25 µg, com limite de diluição de 1:2.000.000. A prova pode ser executada na presença de grande número de íons estranhos.

O método quantitativo elaborado, além de possibilitar a separação dos íons Co(II) e Ni(II), permitiu determinar cobalto na faixa de concentração de 4 a 60 µg/ml, diretamente no extrato orgânico, por via espectrofotométrica, em 630 mµ.

BIBLIOTECA  
Instituto de Química  
3652

Isolou-se um composto correspondente à fórmula  $(\phi_3\text{-P-C}_3\text{H}_7)_2 [\text{Co}(\text{OCN})_4]$  que se provou ser a espécie extraída no procedimento analítico.

A marcante diferença de comportamento observada entre o ferrocianeto de trifenil-n-propil ou trifenil-isopropil-fosfônio e o correspondente ferricianeto, permitiu a elaboração de método para a separação quantitativa desses anions, mediante extração, em álcool pentílico, do ferricianeto de trifenil-n-propil-fosfônio, sendo o coeficiente de extração 97,5%.

A medida espectrofotométrica, direta, do ferricianeto extraído, em 420 m $\mu$ , permite determinar 20 a 200  $\mu\text{g/ml}$ . Entretanto, após reação, na própria fase orgânica, com íons Fe(II), a coloração azul obtida tornou o método cerca de oito vezes mais sensível e aplicável na faixa de 2 a 18  $\mu\text{g/ml}$ , sendo a medida espectrofotométrica efetuada em 720 m $\mu$ .

BIBLIOGRAFIA

1. P. Senise, L.R.M. Pitombo, Anais Assoc. Brasil. Quím., 20, 93 (1961).
2. P. Senise, Anal. Chem., 34, 171 (1962).
3. P. Senise, L.R.M. Pitombo, Anal. Chim. Acta, 26, 89 (1962).
4. P. Senise, L.R.M. Pitombo, Talanta, 11, 1185 (1964).
5. P. Senise, L.R.M. Pitombo, Anal. Chim. Acta, 26, 85 (1962).
6. E. Soderback, Acta Chim. Scand., 11, 1622 (1935).
7. L. Birckenbach, H. Kolbe, Ber., 68, 895 (1935).
8. G.V. Tsintsadze, A. Yu. Tswadze, Ts. L. Makhatadze, Soobslich. Akad. Nauk. Grunz. SSR, 56, 301 (1969); C.A. 72, 94805 (1970).
9. F.A. Cotton, M. Goodgame, J. Am. Chem. Soc., 83, 1777 (1961).
10. D. Forster, D.M.L. Goodgame, J.Chem.Soc., 2790 (1964).
11. D. Forster, D.M.L. Goodgame, J.Chem.Soc., 262 (1965).
12. D. Forster, D.M.L. Goodgame, J.Chem.Soc., 1286 (1965).
13. A.Lodzinska, H. Puzanowska, Roczniki Chem., 40, 1965 (1966); C.A. 66, 89040w (1967).
14. M. Quastlerova, Z. Valtr, Chem. Zvesti, 20, 795 (1966); C.A. 66, 71991x (1967).

15. M. Quastlerova, Z. Valtr, Chem. Zvesti, 21, 894 (1967);  
C.A. 68, 83934k (1968).
16. E.A. Schneider, Ber. 38, 1540 (1895).
17. R. Ripan, Bull. soc. stiinte Cluj, 3, 176 (1926); C.  
A. 22, 1740 (1928).
18. R. Ripan, Bull. soc. stiinte Cluj, 4, 28 (1928); C.  
A. 22, 3104 (1928).
19. R. Ripan, Bull. soc. stiinte Cluj, 4, 144 (1928); C.  
A. 23, 2905 (1929).
20. R. Ripan, Bull. Univ. Cluj (Roumania), 3, 311 (1927);  
C.A. 25, 3271 (1931).
21. R. Ripan, Tilici, Z. anal. Chem., 98, 23 (1934);  
C.A. 28, 6085<sup>5</sup> (1934).
22. R. Ripan, Tilici, Z. anal. Chem., 99, 415 (1934); C.A.  
29, 1361<sup>1</sup> (1935).
23. R. Ripan, Tilici, Z. anal. Chem., 102, 32 (1935); C.  
A. 29, 7221 (1935).
24. F. Trusell, P.A. Argabright, W.F. MC Kenzie, Anal.  
Chem., 39, 1025 (1967).
25. M.B. Jensen, Acta Chim. Scand., 12, 1657 (1958).
26. Blomstrand, J. Prakt. Chem., 2, 221 (1871); Ber. 38,  
1540 (1895).
27. B.J.F. Dorrington, A.M. Ward, Analyst, 54, 327 (1929).

28. M. Ziegler, O. Glemser, Z. anal. Chem., 152, 241 (1956).
29. F. Feigl, "Spot Tests in Inorganic Analysis", Elsevier Publishin Co., Amsterdam, 5<sup>a</sup> ed., 1958 p.143-149.
30. M. Ziegler, W. Rittner, Z. anal.Chem., 165, 197 (1957).
31. W.W. Scott, "Scott's Standard Methods of Chemical Analysis", D. Van Nostrand Co., Princeton, 5<sup>o</sup> ed., 1939, vol. I e II.
32. F.J. Welcher, "Standard Methods of Chemical Analysis", D. Van Nostrand Co., New York, 6<sup>o</sup> ed., 1966, vol. IIA, IIIB e IIIA.
33. F.J. Welcher, "Organic Analytical Reagents", D. Van Nostrand Co., New York, 3<sup>o</sup> ed., 1953, vol. I, II, III e IV.
34. F.D. Snell, C.T. Snell, "Colorimetrics Methods of Analysis". D. Van Nostrand Co., New York, 3<sup>o</sup> ed., 1951, vol. II, IIA.
35. I. Mellan, "Organic Reagents in Inorganic Analysis". The Blakiston Co., Philadelphia, 1941.
36. American Society for Testing Materials, Chemical Analysis of Metals; Sampling and Analysis of Metal Bearing Ores. Philadelphia, 1968, Part 32, E 30 - 56, p.54.
37. E.B. Sandell, "Colorimetric determination of traces of metals". Interscience Publishers Ltd., London, 2<sup>o</sup> ed. 1950, p. 271 - 288.

38. R. W. Burke, J.H. Yoe, *Anal. Chem.*, 34,1378,(1962).
39. J.A. Dalziel, A.K. Slawinski, *Talanta*,15,367 (1968).
40. V.V. Bagrew, Yu. A. Zolotov, *Talanta*, 15,988 (1968).
41. W.J. Holland, J. Bozic, *Talanta*, 15, 843 (1968).
42. R.W. Burke, E.R. Deardorff, *Talanta*, 17,255 (1970).
43. G.H. Ayres, R.R. Annand, *Anal. Chem.*, 35, 33 (1963).
44. D.W. Rogers, *Anal. Chem.*, 34, 1657 (1962).
45. A.J. Mukhedkar, N.V. Deshpande, *Anal. Chem.*, 35, 47  
(1963).
46. A.M. Wilson, O.K. Mc Farland, *Anal. Chem.* 35, 302  
(1963).
47. A.Aleksandrov, P.V. Aleksandrova, E. Kovacheva,  
*Mikrochim. Acta*, 3, 579 (1967).
48. A.K. De, S.K. Majundar, *Anal. Chim. Acta*, 27, 153  
(1962).
49. A.K. De, M.S. Rahaman, *Anal. Chim. Acta*,34, 233 (1966).
50. E. Jacobson, A.R. Selmer Olsen, *Anal. Chim. Acta*,25,  
476 (1961)
51. V.D. Anand, G.S. Deshmukli, T.M. Pandey, *Anal. Chem.*,  
33, 1933 (1961).
52. J.L. Jones, J. Gastfield, *Anal. Chim. Acta*, 51, 130  
(1970).
53. W.J. Frierson, N. Patterson, H. Harrill, *Anal. Chim.  
Acta*, 33, 1096 (1961).

54. S. Stupavsky, W.J. Holland, *Mikrochim. Acta*, 1, 115 (1970).
55. G.S. Manku, A.N. Bhat, B.D. Jain, *Talanta*, 16, 1431 (1969).
56. G.S. Manku, A.N. Bhat, B.D. Jain, *Anal. Chim. Acta*, 25, 343 (1961).
57. Sh. T. Talipov, V.S. Podgornova, S.N. Kosolapova, *Zh. Anal. Khim.*, 24, 409 (1969); *C.A.* 71, 27099s (1969).
58. A.I. Busev, V.M. Ivanov, *Zh. Anal. Khim.*, 18, 208 (1963); *C.A.* 58, 13118f (1963).
59. V.S. Podgornova, S.N. Kosolapova, Sh. T. Talipov, *Zh. Anal. Khim.*, 24, 945 (1969); *C.A.* 71, 67041y (1969).
60. A. Ringbom, *Z. Anal. Chem.*, 115, 385 (1939).
61. F.J. Welcher, "Organic Analytical Reagents", D. Van Nostrand Co., New York, 1953, vol. III p. 303.
62. F.P. Treadwell, W.T. Hall, *Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., N.York, 9<sup>th</sup> ed., 1945, vol II, p. 373.
63. W.P. Griffith, *Quart. Rev. (London)*, 16, 188 (1962).
64. P. Pascal, "Nouveau traité de chimie minérale".  
Masson et Cie., Paris, 1959, vol. XVIII, p. 178, 181.
65. J.F. Keggin, F.D. Miles, *Nature (London)*, 137, 57 (1936); *C.A.* 30, 3738<sup>7</sup> (1936).

66. R. Rigamonti, Gazz. chim. ital. 68, 803 (1938); C. A. 33, 4152<sup>5</sup> (1939).
67. G. Emschwiller, Compt. rend., 238, 1414 (1954); C.A. 48, 8049<sup>9</sup> (1954).
68. G.B. Bonino, G. Fabbri, Atti. accad. nazl. Lincei, Rend, Classe Sci. fis. mat. e nat., 25, 410 (1958); C.A. 55, 2273h (1961).
69. L.D. Hansen, W.M. Litchman, G.H. Darb, J. Chem. Educ. 46, 46 (1969).
70. O. Baudisch, L.W. Bass, Ber. 55, 2698 (1922).
71. E. Baur, Helv. Chim. Acta, 8, 403 (1925).
72. G. Rossi, C. Bocchi, Gazz. chim. ital., 55, 876 (1925).
73. S. Ašperger, Trans. Faraday Soc., 48, 617 (1952).
74. A.G. Mac Diarmid, N.F. Hall, J. Am. Chem. Soc., 75, 5204 (1953).
75. J.F. Wet, Z. anorg. allgem. Chemie, 336, 96 (1965).
76. L. Moggi, F. Bolleta, V. Balzani, F. Scandola, J. Inorg. Nuclear Chem., 28, 2589 (1966).
77. G.N. Lewis, L.W. Sargent, J. Am. Chem. Soc., 31, 355 (1909).
78. I.M. Kolthoff, Z. anorg. Chem., 110, 147 (1920).
79. P.E. Browning, H.E. Palmer, Am. J. Sci., 23, 448 (1907) C.A. 2, 43<sup>9</sup> (1908).

80. F. Feigl, Chem. Ztg. 38, 1265 (1914); C.A. 9, 1018<sup>5</sup> (1915).
81. T. Pavolini, Ann. chim. applicata, 19, 561 (1921); C.A. 24, 2691<sup>3</sup> (1930).
82. E. Storfer, Mikrochimie, 17, 170 (1935); C.A. 29, 5379<sup>9</sup> (1935).
83. I.M. Korenman, Z. anal. Chem., 101, 417 (1935).
84. A.G. Kniga, J. Applied Chem. (USSR), 10, 946 (1937); C.A. 31, 7000<sup>1</sup> (1937).
85. N.S. Poluektov, V.A. Nazarenko, J. Applied Chem. (USSR), 10, 2105 (1937); C.A. 32, 5333<sup>1</sup> (1938).
86. I.M. Korenman, Sammelband, 86, 7 (1939); C. A. 35, 7317<sup>8</sup> (1941).
87. E.W. Blank, J. Chem. Educ., 19, 321 (1942).
88. J.M. Kruse, W.W. Brandt, Anal. Chem., 24, 1306 (1952).
89. F.R. Haba, C.L. Wilson, Talanta, 11, 21 (1964).
90. D.T. Haworth, R.M. Ziegert, J. Chromatogr., 38, 544 (1968).
91. E. Müller, O. Diefenthaler, Z. anorg. Chem., 67, 418; C.A. 4, 2783<sup>3</sup> (1910).
92. P.R. Ray, H.K. Sen, Z. anorg. Chem., 76, 380; C.A. 6, 3071<sup>1</sup> (1912).
93. I.M. Kolthoff, Pharm. Weekblad, 56, 1618 (1919); C.A. 14, 504<sup>9</sup> (1920).

94. I.M. Kolthoff, *Rec. trav. chim.*, 41, 343 (1922); C. A. 16, 3281<sup>7</sup> (1922).
95. I.M. Kolthoff, *Z. anal. Chem.*, 61, 369 (1922); C.A. 16, 3599<sup>6</sup> (1922).
96. I.M. Kolthoff, *Z. anal. Chem.*, 61, 229 (1922); C.A. 16, 24594 (1922).
97. I.M. Kolthoff, *Z. anal. Chem.*, 61, 332 (1922); C.A. 16, 2817<sup>9</sup> (1922).
98. W.M. Cumming, *J. Chem. Soc.*, 125, 240 (1924).
99. A.J. Berry, *Analyst*, 54, 461 (1929).
100. I.M. Korenman, *Mikrochem.*, 18, 31 (1935).
101. A. Castiglioni, *Z. anal. Chem.*, 126, 61 (1943).
102. B. Miller, D.N. Hume, *Anal. Chem.*, 32, 524 (1960).
103. M. Wronski, *Talanta*, 12, 593 (1965).
104. D.K. Kidby, *Anal. Biochem.*, 28, 230 (1969).
105. A.I. Kuper, *Gigiena i Sanit.*, 12, 11 (1947); C.A. 43, 1506i (1949).
106. R.F. Roberts, R.H. Wilson, *Analyst*, 93, 237 (1968).
107. N.S. Frumina, *Inst. Geokhim. i Anal. Khim.*, 11, 120 (1960); C.A. 55, 8154d (1961).
108. S.E. Bryan, M.L. Good, G.J. Maus, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 25, 595 (1963).
109. E.V. Kazakov, *Tovarnye Znaki*, 47, 25 (1970); C.A. 74, 46286d (1971).

110. F.P. Treadwell, W.T. Hall, "Analytical Chemistry",  
J. Wiley & Sons, Inc., N.York, 9<sup>th</sup> ed., 1945,  
vol. II, p. 465.
111. W.D. Treadwell, D. Chevet, Helv. Chim. Acta, 5,  
633 (1922).
112. J. Rosin, "Reagents Chemicals and Standards".D. Van  
Nostrand Company, Inc., 5<sup>th</sup> ed., 1967, p. 379.
113. J. K. Carlton, Anal. Chem., 22, 1072 (1950).
114. W.C. Fernelius, Inorganic Synthesis. Mc Graw-Hill  
Book Company, Inc., 1946, vol.II, p. 87.
115. A.I. Vogel, "Quantitative Inorganic Analysis",  
Longmans, Green and Co. Ltd., London, 3<sup>rd</sup> ed.  
1961, p. 371.