

*Revista
Portuguesa
de
Química*

Editada pela
SOCIEDADE
PORTUGUESA
DE QUÍMICA
E FÍSICA

VOL. I

SETEMBRO 1958

N.º 3

Revista Portuguesa de Química

Editada pela
Sociedade Portuguesa de Química e Física
em continuação da
Revista de Química Pura e Aplicada
FUNDADA POR FERREIRA DA SILVA

Director: A. Herculano de Carvalho

Editor: J. Oliveira Cabral

VOL. I

SETEMBRO DE 1958

N.º 3

Índice:

| | |
|--|-----|
| DETECÇÃO DA MASSA DE TOMATE ENCORPORADA NA MASSA DE PIMENTÃO — <i>Eduardo de Sá Lopes Tavares de Castro</i> | 231 |
| SEPARAÇÃO DO TECNÍCIO DE RÉNIO POR ELECTROFORESE E CROMATOGRAPHIA EM PAPEL (II) — <i>R. A. Guedes de Carvalho</i> | 233 |
| CONTRIBUIÇÃO PARA O ESCLARECIMENTO DA ESTRUTURA DO VISNAGANO — <i>A. J. C. Ralha e A. P. Teixeira</i> | 305 |
| LA MÉTHODE ABSORPTIOMÉTRIQUE DANS L'IDENTIFICATION DES BITUMES ASPHALTIQUES — INFLUENCE DE LEURS CONSTITUANTS — <i>A. V. Seabra</i> | 331 |
| ESTUDO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO SISTEMA FERRO III — ÁCIDO LÁCTICO — <i>A. A. S. Pimenta e M. M. Silva Carmo</i> | 345 |

DETECÇÃO DA MASSA DE TOMATE ENCORPORADA NA MASSA DE PIMENTÃO

EDUARDO DE SÁ LOPES TAVARES DE CASTRO

*Inspecção Geral dos Produtos Agrícolas e Industriais
Laboratórios do Porto (1956)*

Porto - Portugal

Princípio

O corante vermelho da massa de pimento é extractível, com relativa facilidade, a frio, com certos dissolventes, enquanto que o da massa de tomate não é, nas mesmas condições, extractível de um modo apreciável.

Dentre os dissolventes experimentados — álcool metílico, álcool etílico a 95°, álcool isopropílico, acetona, éter sulfúrico, tetracloreto de carbono — os que se mostraram mais apropriados foram, já por ordem da qualidade dos resultados obtidos, comodidade de uso e economia, os três primeiros, sendo de notar que, se o álcool metílico se mostrou como o melhor, se obtém excelentes resultados com o álcool etílico a 95° (e mesmo menos).

Operando a quente, torna-se notável o descoramento da massa de tomate.

Técnica

Agita-se um certo peso da massa em estudo num dos dissolventes adequados, a frio, separando-se a solução obtida, preferentemente, por centrifugação.

Procede-se, de idêntico modo, com igual peso de massa de pimentão de pureza reconhecida, empregando o mesmo volume de dissolvente.

O processo é repetido igual número de vezes com a massa em estudo e com a massa padrão de pimentão, até que o resíduo desta fique com um tom apenas levemente amarelado, indicativo de que não é necessário o seu prosseguimento.

O resíduo da massa problema toma, então, cor vermelha de intensidade crescente com a proporção de massa de tomate incorporada (já sensível com 0,5 % e, mesmo menos, de massa de tomate proveniente de tomates em conveniente estado de maturação).

*

Para dadas massas de tomate e de pimentão, seria, mesmo, possível estabelecer as suas proporções relativas, quando em mistura, por exemplo, com certa aproximação, por comparação da cor do resíduo de extracção da mistura com uma escala de cores representativas dessas proporções, ou, então, por extracção do corante vermelho de tal resíduo com um solvente apropriado e sua comparação colorimétrica com um soluto padrão.

SEPARAÇÃO DE TECNÉCIO DE RÊNIO POR ELECTROFORESE E CROMATOGRAFIA EM PAPEL (*)

GUEDES DE CARVALHO, R. A.

Bolseiro da Comissão de Estudos da Energia Nuclear (I. A. C.)

CAPÍTULO 3 Cromatografia em papel

Conforme foi indicado na Introdução a este trabalho, uma das causas determinantes do mesmo foi a tentativa de explicação da separação cromatográfica de rênio e tecnécio obtida pelo autor em 1955 [1] (**).

Porém no trabalho publicado de Lederer-Levi [2], aquele resultado é explicado baseando-se na redução do Tc (VII) pelo CIH de concentração elevada que é indicada por Gerlit [31]. A interpretação parece aceitável e a ela se voltará oportunamente.

O facto de uma explicação ter sido dada para o fenómeno observado em nada afectou o interesse no assunto, mas, pelo contrário, aumentou-o ainda, pois novas possibilidades de investigação se depa-ravam: estudar o comportamento cromatográfico dos diversos estados de oxidação do rênio e do tecnécio. Este estudo prometia não só atingir outros métodos de separação dos dois elementos, mas também conseguir processos de separação das diversas valências destes elementos. Este último problema tem imenso interesse em determinados ramos, nomeadamente em estudos de nutrição vegetal, onde a cromatografia foi utilizada com êxito para a separação de Mo (VI) de Mo (V) [53], a de Mn (VII) de Mn (III) e de Mn (II), bem como a de Cu (I) de Cu (II) [54].

Infelizmente porém o problema do rênio e do tecnécio apresentou-se com grandes dificuldades, resultantes do grande número de estados de oxidação que estes elementos podem exhibir e dos conhecimentos restritos que existem actualmente acerca da química destes dois elementos. Se se acrescentar a dificuldade já citada da muito limitada quantidade de tecnécio e do tempo restrito em que o trabalho foi executado, compreender-se-ão melhor certas limitações desta investigação. Como porém todo o trabalho realizado foi original, seleccionaram-se aqueles resultados que, se bem que incompletos por vezes,

(*) A primeira parte deste artigo foi publicado no número 2 deste volume.

(**) A bibliografia acompanhará a terceira parte deste artigo, a publicar no n.º 4 deste volume.

pareceram de utilidade para futuras pesquisas e interpretações neste ramo.

No presente capítulo foram incluídos os resultados das investigações em que se utilizaram paralelamente rénio e tecnécio. Por vezes outros elementos afins foram ensaiados para que, pelo enquadramento de valores e de comportamentos, a interpretação pudesse ser facilitada. Trabalhos houve, contudo, que somente com o rénio puderam ser executados e que foram incluídos no capítulo 4, para uma melhor sistematização.

3.1 — *Antecedentes do problema*

Na alínea 1.5.6.7 foi indicado já que a única separação cromatográfica eficaz de rénio e tecnécio é a que pelo autor foi apresentada [1] usando n-butanol + ClH (12 N). A pequena diferença de R_F entre os dois elementos registada por Lederer [41] com n-butanol + amónia (1,5 N) não é suficiente para uma boa separação.

Até ao momento de se iniciar este trabalho eram estas as duas únicas referências existentes na literatura quanto à separação cromatográfica dos dois elementos.

Mais tarde, no trabalho já citado de Lederer e Levi [2] então em publicação, são determinados os R_F dos dois iões em butanol saturado de amónia (1,5 N), de ácido acético (a 10 %, 20 % e 30 %) e de BrH (0,1 N, 0,3 N e 1,0 N). Porém em caso nenhum se observou uma boa separação dos elementos.

Isoladamente encontram-se na bibliografia os R de ReO_4^- em misturas de n-butanol + BrH de várias concentrações [55] e os de TcO_4^- em misturas de n-butanol + IH de várias concentrações [56].

3.2 — *Plano do trabalho*

Os resultados até agora obtidos vêm confirmar aquilo que seria de esperar dada a grande semelhança no comportamento químico dos dois elementos. Observe-se que dificuldades análogas surgem na separação cromatográfica de outros pares de elementos pertencentes, respectivamente, à segunda e terceira série de transição, tais como ítrio e lantano (terras raras), zircónio e háfnio, etc. Com o molibdénio e volfrâmio pode obter-se uma separação dada a particularidade da insolubilidade do volfrâmio em meio ácido.

Como não parecesse ser provável encontrar um processo de separação de Re (VII) e Tc (VII), e dado o sucesso obtido quando, acidentalmente, se trabalhou com tecnécio num mais baixo estado de valência, foi resolvido encaminhar as investigações para, tal como sucedeu na electroforese, tentar uma redução selectiva que permitisse obter os

QUADRO 1.1
*Propriedades físicas do tecnécio
e elementos adjacentes*

Manganés

N. A. = 25 P. F. = 1.246°C.
M. A. = 54,93 S. M.(γ) = 527×10^{-6} c.g.s.
D. = 7,44 R. A. = 1,291 Å

Polimórfico:

α Mn - sistema cúbico a = 3,894 Å

β Mn - sistema cúbico a = 3,289 Å

γ Mn - sistema tetragonal com:

a = 3,774 Å e c = 3,533 Å

Molibdénio

N. A. = 42 P. F. = 2.622°C.
M. A. = 95,95 S. M.(γ) = $0,25 \times 10^{-6}$ c.g.s.
D. = 10,18 R. A. = 1,36 Å

Cristaliza no sistema cúbico (cubos centra-
dos) com:

a = 3,143 Å

Tecnécio

N. A. = 43 P. F. = 2.140°C.
M. A. = 98,913 S. M.(γ) = 270×10^{-6} c.g.s.
D. = 11,487 R. A. = 1,358 Å

Cristaliza no sistema hexagonal compacto
com:

a = 2,735 Å e c = 4,388 Å

Ruténio

N. A. = 44 P. F. = 1.950°C.
M. A. = 101,7
D. = 12,43 R. A. = 1,322 Å

Cristaliza no sistema hexagonal com:

a = 2,680 Å e c = 4,261 Å

Rénio

N. A. = 75 P. F. = 3.180°C.
M. A. = 186,31 S. M.(γ) = 69×10^{-6} c.g.s.
D. = 20,9 R. A. = 1,373 Å

Cristaliza no sistema hexagonal compacto
com:

a = 2,765 Å e c = 4,470 Å

N. A. = número atómico

M. A. = massa atómica

D. = densidade

P. F. = ponto de fusão

S. M. = susceptibilidade
magnética

R. A. = raio atómico

dois elementos em diferentes estados de oxidação. Com este fim, e para uma maior simplicidade de trabalho e interpretação, seguiu-se em cromatografia um caminho sensivelmente paralelo ao da electroforese.

3.3 — *Técnica experimental*

As técnicas utilizadas neste trabalho não apresentam qualquer inovação e são sobejamente conhecidas para que se descrevam com detalhe.

Em todos os ensaios se empregou papel cromatográfico Whatman n.º 1:

- folhas de 30×26 cm para os ensaios simultâneos de várias manchas;
- tiras de 30×4 cm para os ensaios de uma só mancha pela técnica ascendente;
- tiras de 60×4 cm para os ensaios de uma só mancha pela técnica descendente.

Para a técnica ascendente foram utilizados frascos de boca larga de cerca de 6 litros de capacidade para os ensaios com folhas, ou provetas de 500 ou 1.000 ml para os ensaios com tiras. Os solventes eram preparados e lançados nos frascos ou provetas que se tapavam com vidros de relógio ou rolhas de cortiça, e eram assim mantidos pelo menos 4 horas antes de o papel ser introduzido.

Nas folhas ou tiras marcam-se a 3 cm do bordo inferior os pontos onde devem ser colocadas as gotas das soluções a ensaiar. Estas são colocadas por meio de um capilar cheio da solução que se encosta ao papel no ponto marcado, deixando que a solução se difunda de modo a formar um círculo com cerca de 6 a 8 mm de diâmetro. Seca-se ao ar ou debaixo da lâmpada infra-vermelha e em seguida introduz-se no vaso cromatográfico. Se for folha, esta é enrolada de maneira a formar um cilindro fixando para isso os dois vértices superiores um ao outro por meio de um «clip» e este cilindro é pousado sobre o fundo do reservatório que se fecha logo em seguida. Se for uma tira, esta é fixada à rolha de cortiça que tapa a proveta e introduzida nesta de modo que a extremidade inferior da tira mergulhe 1 a 2 cm no líquido. A fixação faz-se ou por uma ranhura na face inferior da rolha onde a tira seria introduzida, ou por meio de um gancho de vidro fixo à rolha e onde se dependura a tira.

Após o desenvolvimento desejado a folha ou tira é retirada, a frente do solvente marcada imediatamente e deixada secar em seguida ao ar, ou melhor ainda, com o auxílio de um secador de ar quente. Este último processo deve ser usado quando se querem evitar deslocações

durante a secagem que sucedem frequentemente e que são especialmente notórias com certos solventes de secagem lenta.

Depois de secas procede-se à revelação que no presente caso foi feita exclusivamente por pulverização do revelador sobre a folha, seguindo-se imediatamente a marcação das manchas reveladas, pois se se marcarem estas após a secagem a sua posição pode ser ligeiramente diferente. Finalmente procede-se à determinação dos R_F referentes ao centro da mancha, indicando também os R_F limites, isto é, os R_F dos extremos superior e inferior da mancha. Esta indicação dos limites tem um interesse restrito pois é função do tamanho e concentração da gota inicial. Porém o seu conhecimento permite verificar se a mancha final é alongada ou achatada, e se uma separação completa de outra mancha cujos R_F limites sejam também conhecidos, é possível ou não.

Os reveladores usados foram os mesmos que se indicaram para a electroforese: pulverização com solução de SCNK, secagem e pulverização com solução recente de Cl_2Sn em CIH (1:1) e o contador Geiger para o tecnécio.

Todos os valores apresentados são a média de, pelo menos, dois ensaios, pois sempre que se trabalhou com folhas colocaram-se duas ou mais gotas da mesma solução em posições diferentes. Os resultados mais interessantes foram sempre confirmados em ensaios duplicados ou mesmo triplicados.

Sempre que se faça referência a soluções de perrenato e de pertecnato sem outra indicação, entende-se que são as soluções que se utilizaram nas experiências de electroforese, isto é, uma solução aquosa saturada de ReO_4K (0,038 M/l) e uma solução aquosa a 0,2 % de TcO_4NH_4 (0,011 M/l).

3.4 — Resultados

3.4.1 — HIDRAZINA — Antes de iniciar os estudos com a hidrazina como um dos componentes do eluente em cromatografia, foram efectuados alguns ensaios preliminares usando como eluentes somente etanol, *n*-butanol e acetona, e depois estes mesmos misturados com amónia e água, para se determinar a influência da alcalinidade e da concentração de água nos valores dos R_F . Só depois disto se começou a experimentar a hidrazina, quer sob a forma de sulfato, quer como hidrato.

Em todos estes ensaios se utilizaram simultaneamente gotas de ReO_4K , TcO_4NH_4 e $MoO_4(NH_4)_2$, pois assim se colhem também elementos relativos ao comportamento do molibdato em idênticas circunstâncias.

No registo dos valores encontrados seguiram-se as seguintes convenções:

- a) Quando há uma cauda junto de uma mancha, indica-se o R da mancha principal e depois o R_F do extremo da cauda, ligando-os por uma seta que parte sempre da mancha mais importante.

Exemplos:

$0 \rightarrow 0,20 \pm 0,02$ significa que a mancha mais importante está na origem e há uma cauda até uma mancha centrada em 0,20 e que vai de 0,18 a 0,22.

$0 \leftarrow 0,32 \pm 0,04$ significa que a mancha mais importante está a 0,32 ocupando o intervalo 0,28 a 0,36 e tem uma cauda até à origem.

- b) Se a cauda ou ligação entre manchas é muito ligeira, ou até duvidosa, a seta é tracejada, podendo em certos casos não se indicar o R_F do extremo da cauda quando esse limite é difuso.
- c) No caso de manchas múltiplas sem ligação entre si, indicar-se-ão os valores de R_F sucessivos. Por exemplo: $0,10 \pm 0,02$ e $0,35 \pm 0,03$ e $0,67 \pm 0,01$. Se houver ligações entre as manchas colocar-se-ão setas respeitando a convenção do sentido da alínea a).
- d) Quando houver manchas múltiplas sublinhar-se-ão as mais concentradas com um traço a cheio. Se houver uma mancha muito ténue sublinhar-se-á a tracejado. Se houver três intensidades diferentes a mais intensa será sublinhada com dois traços e a seguinte com um só traço.

Exemplos:

$$0,30 \pm 0,02 \text{ e } \underline{0,65 \pm 0,03}$$

$$0 \text{ e } \underline{0,40 \pm 0,05}$$

$$0 \text{ e } \underline{\underline{0,22 \pm 0,03}} \text{ e } \underline{\underline{0,70 \pm 0,05}}$$

- e) No caso de uma mancha contínua entre dois pontos, isto é, no caso de manchas muito alongadas, em que não haja indicação de maior concentração num dos extremos, indicar-se-ão os R_F dos extremos ligados entre si por um travessão. Por exemplo: $0,36 - 0,80$.

f) Partindo de manchas iniciais de cerca de 1 cm de diâmetro após difusão máxima, pode considerar-se o seguinte:

$R_F \pm 0,01$ a $R_F \pm 0,03$ — mancha achatada

$R_F \pm 0,04$ a $R_F \pm 0,06$ — mancha normal, sensivelmente circular ou pouco alongada

$R_F \pm 0,07$ a $R_F \pm 0,10$ — mancha alongada

Acima de 0,10 de limite de R_F indicam-se somente os dois valores extremos: R'_F — R''_F , e já não se considera *mancha* mas sim *zona*.

| Ensaio | Composição do eluente | MoO_4^{2-} |
|----------|---|--------------------|
| C.1 | Acetona | 0 |
| C.2 | Etanol | 0 → 0,08 |
| C.3 | n-butanol | 0 |
| C.4 | 90 ml acetona + 10 ml $OHNH_4$ (1 M) | 0 |
| C.5 | 70 ml acetona + 30 ml $OHNH_4$ (0,25M) | 0 ← 0,22 ± 0,09 |
| C.6 | 50 ml etanol + 50 ml $OHNH_4$ (2 M) | 0 e 0,71 ± 0,08 |
| C.7 | n-butanol saturado de $OHNH_4$ (1 M) | 0 |
| C.8 | 90 ml acetona + 10 ml N_2H_4 (0,04 M) | 0 |
| C.9 | 50 ml acetona + 40 ml $SO_4H_2N_2H_4$ (0,2M) + 10 ml $OHNH_4$ (11 M) | ← 0,43 — 0,67 |
| C.10 | 50 ml etanol + 40 ml $SO_4H_2N_2H_4$ (0,2M) + 10 ml $OHNH_4$ (11 M) | 0,48 — 0,72 |
| C.11 | 10 ml $OHNH_4$ (11 M) + 90 ml água | 0,97 ± 0,03 |
| C.12 (1) | 10 ml $OHNH_4$ (11 M) + 90 ml $SO_4H_2N_2H_4$ (0,2 M) ... | 0,89 ± 0,08 |
| C.13 | 40 ml $OHNH_4$ (11 M) + 60 ml $SO_4H_2N_2H_4$ (0,3 M) ... | 0,93 ± 0,06 |
| C.14 | $SO_4H_2N_2H_4$ (0,2 M) pH = 1,30 | 0 — 0,88 |
| C.15 | S. III (ver pág. 48), pH = 6,57 | 0,70 — 0,92 |
| C.16 | S. VII (ver pág. 48), pH = 8,95 | 0,71 ← 0,93 ± 0,03 |
| C.17 | S. IX (ver pág. 48), pH = 10,44 | 0,93 ± 0,03 |
| C.18 | 50 ml $N_2H_4OH_2$ + 50 ml água, pH = 11,0 | 0,99 ± 0,01 |
| C.19 (2) | Etanol | 0 → |
| C.20 (2) | Acetona | 0 → |

(1) Fez-se um ensaio idêntico a este em que, após a colocação das gotas no papel, eluente, secas, novamente tratadas com mais uma gota e novamente secas. A mancha toda na origem após a cromatografia, embora pareça haver ainda uma tênue cauda, veram-se os mesmos.

(2) Estas cromatografias foram executadas usando bandas de papel impregnadas de: C.19 - solução VII (ver pág. 48) (pH = 8,95) e C.20 - solução

Após impregnação o papel foi seco ao ar e só então usado na cromatografia.

QUADRO 3.1

Cromatografia com eluentes contendo hidrazina

Valores de R_F

| TcO_4^- | ReO_4^- |
|----------------------------------|----------------------------------|
| 0 — 1,0 | 0 — 1,0 |
| $0,46 \pm 0,07$ | $0,54 \pm 0,09$ |
| 0 → 0,75 | 0 → 0,75 |
| $0,93 \rightarrow 1,0$ | $0,85 \pm 0,05 \rightarrow 1,0$ |
| $0,93 \rightarrow 1,0$ | 0,88 — 1,0 |
| $0,79 \pm 0,05$ | $0,83 \pm 0,09$ |
| $0,27 \pm 0,03 \rightarrow 0,40$ | $0,29 \pm 0,07 \rightarrow 0,46$ |
| $0,86 \rightarrow 0,97$ | $0,74 \pm 0,05 \rightarrow 0,97$ |
| 0,98 — 1,0 | 0,96 — 1,0 |
| $0,86 \pm 0,06$ | $0,84 \pm 0,07$ |
| — | $0,87 \pm 0,03$ |
| 0,05 — 0,55 | $0,66 \pm 0,07$ |
| 0,07 — 0,74 | $0,71 \pm 0,05$ |
| $0,63 \pm 0,05$ | $0,68 \pm 0,06$ |
| 0 — 0,72 | $0,66 \pm 0,06$ |
| 0 — 0,60 | $0,71 \pm 0,05$ |
| $\leftarrow 0,91$ | $0,33 \leftarrow 0,82 \pm 0,04$ |
| $0,86 \pm 0,06$ | $0,92 \pm 0,05$ |
| 0 → | $0,64 \pm 0,05 \rightarrow 0,82$ |
| 0 → | 0 — 1,0 |

estas foram tratadas com uma gota do de tecnécio escureceu e permaneceu quase Os R_F do molibdênio e do rênio manti-

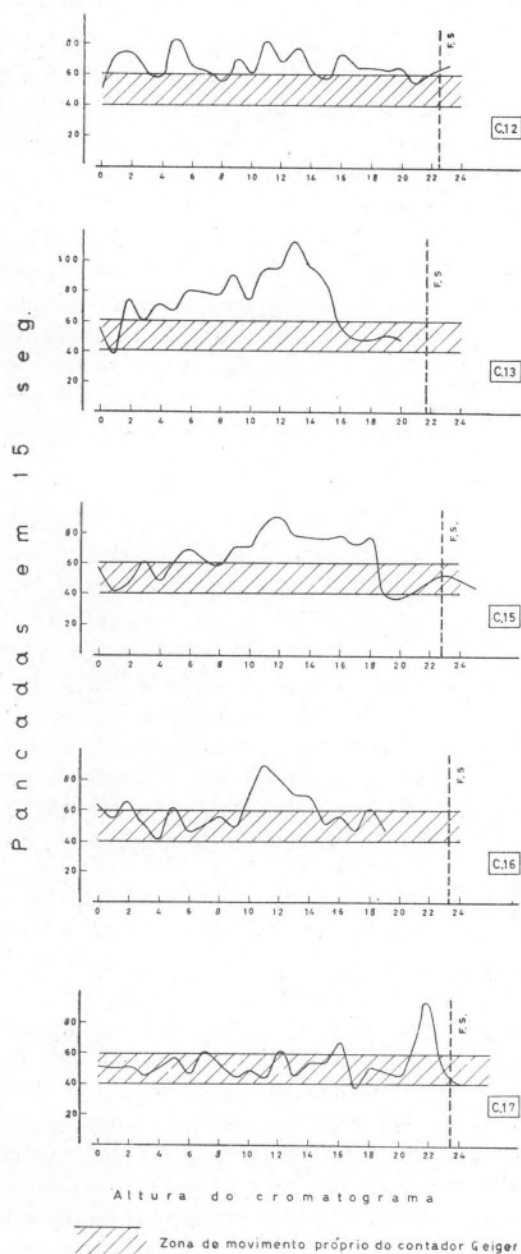


FIG. 3.1 - Radiocromatogramas de tecnécio referentes ao Quadro 3.1.

VIII (ver pág. 48) (pH=9,67)

Os resultados encontrados e registados no quadro anterior, permitem tirar algumas conclusões que passam a expor-se:

- Os ensaios C.1 a C.3 mostram que há necessidade de um solvente aquoso (etanol) para provocar a deslocação das manchas. Esta é notável com o tecnécio e o rénio, e quase nula com o molibdénio, o que proporciona um excelente processo de separação deste elemento dos outros dois.
- Os ensaios C.4 a C.9 permitem ver a grande influência que tem no R_F do MoO_4^{-2} a quantidade de água presente no solvente. Os ensaios C.4 e C.5 mostram que a alcalinidade e a concentração de água não têm influência nos R_F do ReO_4^- e TcO_4^- . Com C. 6 nota-se uma inversão ligeira passando o R_F do TcO_4^- a ser menor que o do ReO_4^- enquanto que nos dois ensaios anteriores era maior que o deste. Não se sabe a que atribuir esta diferença: solvente orgânico diferente, alcalinidade ou água.

As condições de C.4, C.5 e C.7 são boas para uma separação de molibdénio de rénio e tecnécio.

- Os ensaios C.8 a C.10 destinam-se a ver a influência da presença de hidrazina no eluente. Não se notam diferenças importantes entre estes e os ensaios similares anteriores.

Continua a observar-se a influência da água no R_F do MoO_4^{-2} , e a notar-se a baixa de R_F do ReO_4^- e TcO_4^- quando se troca a acetona pelo etanol.

- Nos eluentes dos ensaios C.11 a C.13 não se empregou nenhum solvente orgânico. Devido à elevada quantidade de água o MoO_4^{-2} sobe quase na frente do solvente, independentemente da concentração de amónia ou da presença de hidrazina.

Quanto ao rénio vê-se bem a influência da hidrazina comparando o ensaio C.11 com os C.12 e C.13, observando-se nestes um facto curioso e ainda não observado por outros autores, que é o rénio apresentar um R_F inferior ao do molibdénio.

O tecnécio reduz-se, pois alguns minutos após o eluente ter passado sobre a mancha, esta escurece. Por isso foi executado o ensaio C.12 que permitiu uma melhor redução e fixação na origem. Nota-se um arrastamento ao longo do papel de forma que no fim há uma mancha irregular (conforme revelam os radiocromatogramas) de cor acastanhada, que não dá reacção com o $\text{SCN}^- + \text{Sn}^{+2}$. Existem duas interpretações: ou se vai dando uma redução à medida que o TcO_4^- vai subindo e o TcO_2 se vai fixando, ou se dá uma redução logo de início e o produto obtido (provavelmente TcO_2), insolúvel, tende a fixar-se, mas como quase não é carregado positivamente (como se viu nos ensaios de electroforese) é arrastado parcialmente pelo eluente.

É mesmo possível que se verifiquem simultâneamente os dois fenómenos. A melhor fixação do tecnécio no ensaio C.12 parece confirmar a primeira hipótese.

O facto de em C.13 se notar uma maior subida e concentração superior do tecnécio como se nota no radiocromatograma, poderia confirmar a hipótese do arrastamento, pois na electroforese neste meio viu-se que à medida que aumentava o pH a mancha reduzida de tecnécio ia apresentando menos tendências catiónicas e portanto seria mais apta a ser arrastada pelo eluente.

As condições do ensaio C.12 fornecem um processo de separação possível dos três elementos.

Observe-se ainda que a presença de solventes orgânicos no eluente não permite a separação que se nota nestes ensaios, como pode depreender-se da comparação do grupo C.8 a C.10 com o C.11 a C.13.

— Nos ensaios C.14 a C.18 faz-se um estudo da influência do pH em eluentes com hidrazina. Observa-se que com o molibdénio há uma forte influência do pH, como aliás seria de esperar de acordo com um trabalho do autor [57], enquanto que no rénio há pouca influência (exceptuando um começo de redução a pH = 10) e no tecnécio se nota a banda de redução já citada para pH de 6,5 a 9. Porém, para pH mais elevados, já há um arrastamento quase total.

As condições do ensaio C.16 talvez permitam uma separação de rénio de tecnécio.

— Nos ensaios C.19 e C.20, em que se empregou papel impregnado com as soluções de hidrazina, conseguiu-se uma interessante separação de rénio de tecnécio eluindo com etanol.

3.4.2 — HIDROXILAMINA — Seguindo uma ordem semelhante à do capítulo 2, fizeram-se alguns ensaios de exploração com hidroxilamina, registando no quadro seguinte os resultados obtidos.

QUADRO 3.2

Cromatografias com eluentes contendo hidroxilamina

| Ensaio | Composição do eluente | Valores de R_f | | |
|--|---|------------------|-----------------|-----------------|
| | | MoO_4^{-2} | TcO_4^{-} | ReO_4^{-} |
| reduzidas com Cl_2Sn e desenvolvidos com n -butanol + ClH (1, 2, 4, 6, 8, 10, e 12 N). | | | | |
| C.21 | Sulfato de hidroxilamina (0,2 M) | 0 — 0,34 | $0,55 \pm 0,04$ | $0,65 \pm 0,07$ |
| C.22 | Sulfato de hidroxilamina (0,2 M) + $+ OHNH_4$ (1 M) | $0,92 \pm 0,05$ | $0,56 \pm 0,04$ | $0,66 \pm 0,06$ |
| C.23 | Sulfato de hidroxilamina (0,2 M) + $+ SO_4H_2$ (0,5 M) | $0,83 \pm 0,05$ | $0,59 \pm 0,06$ | $0,62 \pm 0,05$ |

Como se tivesse verificado na alínea anterior que a presença de solventes orgânicos fazia aumentar os R_F do rénio e tecnécio igualando-os com os do molibdénio, preferiu-se ensaiar simplesmente os eluentes aquosos.

Continua a notar-se a influência do pH no R_F do molibdénio, com R_F altos em meios nitidamente ácidos e alcalinos e baixos em meios neutros como se tinha já observado no citado trabalho [57].

Quanto ao rénio e tecnécio continua a notar-se a independência dos seus R_F do pH do meio, mantendo-se, como na hidrazina, os R_F pela ordem decrescente Mo - Re - Tc. Não se observa qualquer redução do tecnécio, pois a sua revelação com SCNK + Cl₂Sn decorre normalmente.

As condições de C.21 ou C.22 permitem uma boa separação de molibdénio e uma aceitável separação de rénio e tecnécio.

3.4.3 - TIOCIANATO, HIPOFOSFITO E ÁCIDO ASCÓRBICO — Reuniram-se numa só alínea os resultados referentes aos ensaios com eluentes contendo estes três produtos, pois constituem simples ensaios exploratórios que não forneceram resultados animadores de prosseguimento de investigação.

QUADRO 3.3

Cromatografias com eluentes contendo tiocianato, hipofosfito ou ácido ascórbico

| Ensaio | Composição do eluente | Valores de R_F | | |
|--------|--|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | | MoO ₄ ⁻² | TcO ₄ ⁻ | ReO ₄ ⁻ |
| C.24 | SCNNH ₄ (0,2M) + OHNH ₄ (1,0M) | 0,98 ± 0,02 | 0,78 ± 0,04 | 0,82 ± 0,06 |
| C.25 | SCNNH ₄ (0,2M) + OHNH ₄ (1,0M) + SO ₄ H ₂ N ₂ H ₄ (0,2 M) | 0,93 ± 0,04 | 0 — 0,76 | 0,78 ± 0,05 |
| C.26 | PO ₂ H ₂ Na (0,2 M) + SO ₄ H ₂ (1,5 M) | 0 e 0,84 ± 0,04 | 0,55 ± 0,04 | 0,65 ± 0,07 |
| C.27 | n-butanol sat. de C.26 | 0,14 — 0,55 | 0,50 ± 0,02 | 0,50 ± 0,03 |
| C.28 | Ácido ascórbico (0,2 M) + SO ₄ H ₂ (1,5 M) | 0 e 0,66 — 0,90 | 0,54 ± 0,05 | 0,66 ± 0,06 |
| C.29 | n-butanol sat. de C.28 | 0,22 — 0,44 | 0,56 ± 0,02 | 0,56 ± 0,03 |

Comparando C.24 com C.11 nota-se que a presença de SCN⁻ em nada influenciou o comportamento cromatográfico dos iões em questão, o que seria lícito esperar dado que não há formação de complexos conhecidos entre o SCN⁻ e Mo (VI), Re (VII) e Tc (VII).

A comparação de C.25 com C.12 mostra um comportamento semelhante, mas com uma descida menos acentuada dos R_f do rénio e tecnécio, o que é desfavorável para a separação. Parece portanto que a presença de SCN^- favorece, neste caso, a subida das manchas dos iões em estudo.

O ensaio C.26 permite uma apreciável separação dos três elementos, enquanto o ensaio C.28 fornecendo uma melhor separação de rénio e tecnécio, não permite uma separação de molibdénio que ficará misturado com o rénio.

De notar o facto já registado noutro trabalho [57] da retenção parcial de molibdénio na origem em soluções fortemente sulfúricas, que poderia talvez explicar-se por uma parcial precipitação de MoO_3 .

Os ensaios C.27 e C.29 destinavam-se a verificar a influência de um solvente orgânico no eluente. Nota-se uma subida pequena e em mancha alongada do molibdénio, característica da insuficiência de água no eluente, enquanto que o rénio e o tecnécio caminham igualmente na frente do solvente orgânico, não permitindo assim qualquer separação.

3.4.4 – HIDRÁCIDOS

3.4.4.1 – *Ácido clorídrico* — O já citado trabalho do autor [1] e a confirmação de Lederer e Levi [2], fornecem um método de separação do rénio do tecnécio em meio clorídrico.

3.4.4.2 – *Ácido bromídrico* — Lederer e Levi [2] examinaram o comportamento de ReO_4^- e TcO_4^- cromatografados com butanol saturado de BrH , respectivamente 0,1 N, 0,3 N e 1,0 N, concluindo que não há separação e que as manchas caminham sempre na frente aquosa do solvente. Kertes e Lederer (*loc. cit.*) atingem idênticos resultados com ReO_4^- e soluções ainda mais concentradas em BrH .

Como porém pelos resultados conseguidos nos ensaios de electroforese (2.5.10.4) do presente trabalho se verifica que o tratamento das gotas de TcO_4^- com BrH concentrado provoca a redução do Tc (VII), parece que seria interessante repetir alguns dos ensaios realizados por outros experimentadores, mas em lugar de colocar sobre o papel as gotas de soluções aquosas de ReO_4K e de TcO_4NH_4 , colocar gotas daquelas soluções tratadas previamente com BrH concentrado, pois assim haveria possibilidade de separação entre o tecnécio que estava reduzido e o rénio que não se reduz.

QUADRO 3.4

Cromatografias com n-butanol + BrH

| Ensaio | Composição do eluente | Valores de R_F | |
|--------|--|------------------|-----------------|
| | | TcO_4^- | ReO_4^- |
| C.30 | n-butanol sat. BrH (0,1 M) | 0,66 | $0,66 \pm 0,02$ |
| C.31 | n-butanol sat. BrH (1,0 M) | 0,70 | $0,70 \pm 0,02$ |
| C.32 | 50 ml n-butanol + 25 ml BrH conc. + 25 ml OH_2 | 1,0 | 1,0 |
| C.33 | 50 ml n-butanol + 50 ml BrH conc.... | 1,0 | 1,0 |

Não se observa qualquer separação dos dois elementos e parece não haver redução do tecnécio, ou melhor, parece que durante a cromatografia houve uma reoxidação. Talvez que um pouco de bromo livre existente no BrH e que se dissolve no butanol seja o causador da oxidação do tecnécio. Esta ou qualquer outra que seja a causa, impede que se obtenha em meio bromídrico uma separação análoga à obtida em meio clorídrico e à obtida por electroforese em meio bromídrico.

3.4.4.3 - *Ácido iodídrico* — Kertes, num trabalho a publicar, efectuou determinações de R_F de vários iões em misturas de n-butanol e ácido iodídrico. Teve porém que trabalhar numa atmosfera redutora de modo que impedisse a oxidação $2I^- \rightleftharpoons I_2 + 2e^-$ provocada pelo oxigénio do ar, pois nos primeiros ensaios verificou que na presença de ar, ao fim de algum tempo grande parte do IH se tinha oxidado, e, como o butanol presente dissolve o iodo formado destruindo o equilíbrio, a

| Ensaio | Composição do eluente | Valores de R_F | |
|--------|---|---------------------------------|---|
| | | TcO_4^- | ReO_4^- |
| C.34 | n-butanol sat. de IH (0,1 M) | $0,58 \pm 0,02$ | 0,30 — 0,56 (A) e 0,56 — 0,82 (B) |
| C.35 | n-butanol sat. de IH (1,0 M) | 0,19 — 0,69 | ? |
| C.36 | 50 ml n-butanol + 25 ml IH conc. + 25 ml OH_2 | $0,22 \leftarrow 0,94 \pm 0,05$ | $0,30 \leftarrow 0,95 \pm 0,05$ |
| C.37 | 50 ml n-butanol + 50 ml IH con. | $0 \rightarrow 0,08$ | $0 \rightarrow 0,10$ |

oxidação é quase total em pouco tempo. Kertes utilizou um frasco hermético onde introduziu anidrido sulfuroso antes da admissão do eluente. Nos ensaios realizados no presente trabalho foi utilizado o mesmo dispositivo idealizado por aquele autor.

Verifica-se que o rênio sobe sempre com a frente aquosa do solvente, excepto no ensaio C.37 em que além da diminuição de R_f há uma cauda que indica, provavelmente, um começo de redução. Nos ensaios em que a gota de ReO_4^- era tratada previamente com IH (1 M), nota-se diferença somente no ensaio C.37 em que há uma retenção original acentuada, que vem favorecer a hipótese da redução.

Com o tecnécio nota-se sempre grande diferença entre os ensaios em que a solução de TcO_4^- era tratada previamente com IH e aqueles

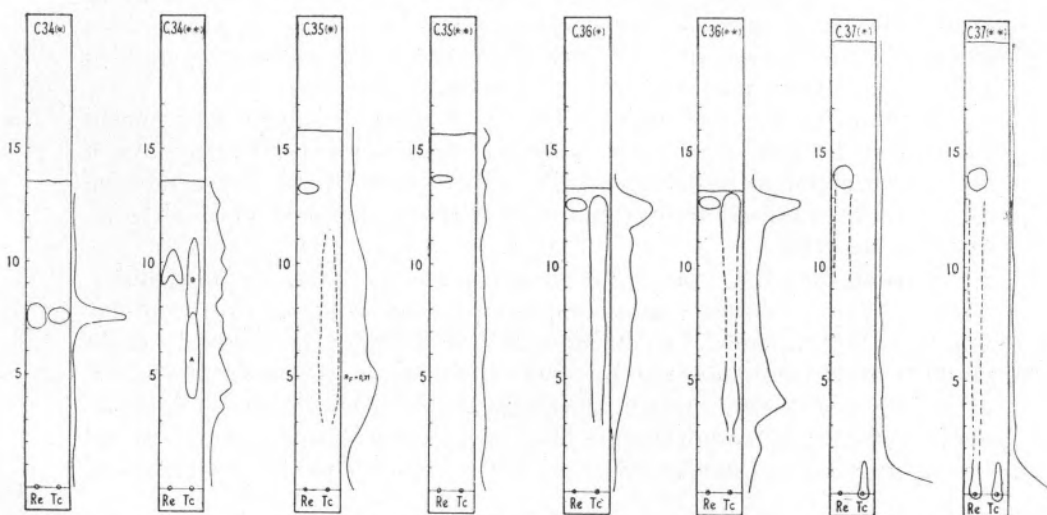


FIG. 3.2 - Cromatogramas e radiocromatogramas referentes ao Quadro 3.5.

| de R_f | |
|-----------------------------|---------------------|
| ReO_4^- | |
| * | ** |
| $0,56 \pm 0,05$ | $0,70 \pm 0,06$ |
| $0,83 \pm 0,02$ | $0,86 \pm 0,02$ |
| $0,94 \pm 0,04$ | $0,95 \pm 0,04$ |
| $\leftarrow -0,70 \pm 0,04$ | $0 - 0,70 \pm 0,04$ |

QUADRO 3.5

Cromatografias com n-butanol + IH

(*) Gotas de soluções aquosas.

(**) Gotas tratadas previamente com IH (1 M).

em que se usava a solução aquosa. Em todos os que a solução era iodídrica nota-se sempre uma cauda que nos indica uma redução.

No ensaio C.34 (**) observam-se duas manchas (*A* e *B*) que se notam ser diferentes, pois enquanto *A* dá a cor rosa com o tiocianato, *B* não dá cor com este reagente e só com a acção de Cl_2Sn passa a amarela. Segundo interpretações apresentadas já anteriormente, a mancha *A* seria uma forma reduzida de tecnécio.

No ensaio C.35 consegue-se uma separação entre rénio e tecnécio, pois este último parece ter sido todo reduzido, talvez a um estado catiónico a avaliar pelo baixo valor de *R* e pelos resultados obtidos na electroforese. A cauda para a frente que se manifesta neste ensaio irá acentuar-se imenso no ensaio C.36. A explicação deste facto não se apresenta muito clara, mas talvez que o aumento brusco da concentração de I^- (recorde-se que enquanto o eluente de C.35 tinha duas fases, o de C.36 tem uma só fase), favoreça a formação do complexo I_6Tc^{-2} que subirá próximo da frente do solvente.

Curioso notar ainda que em C.36 (**), onde a redução do tecnécio foi efectuada previamente, se observa uma maior tendência para a fixação da mancha inferior, a qual porém, como parece deprender-se da forma do radiocromatograma, se vai transformando na espécie da mancha superior.

Nos ensaios C.37, talvez devido à grande concentração do redutor, observa-se uma fixação quase completa na origem o que deverá indicar uma espécie catiónica. No ensaio C.37 (*) o limite da cauda do rénio não é bem determinado, não havendo a certeza se atinge ou não a origem. Mesmo que não a atinja, a separação que se consegue dos dois elementos tem interesse puramente teórico, pois que o papel se torna de tal forma quebradiço, que não existe qualquer interesse prático no processo.

3.4.5 - CLORETO (OU BROMETO) ESTANOSO — Finalmente fizeram-se reduções de soluções de Re (VII), Tc (VII) e Mo (VI) em meio clorídrico (ou bromídrico) com um excesso de Cl_2Sn (ou Br_2Sn), efectuando-se em seguida as cromatografias respectivas com butanol + ClH (ou BrH) como eluente. Os resultados obtidos não permitiram qualquer separação entre rénio e tecnécio, mas como forneceram cromatogramas complicados de manchas múltiplas, os quais pareciam permitir a separação de valências diferentes do mesmo elemento, foram repetidos várias vezes usando concentrações diversas de solução inicial, de eluentes, etc.

A interpretação dos cromatogramas nem sempre foi possível fazer-se, e, para a tentar, alguns ensaios extraordinários tiveram que ser realizados. A descrição destes e seus resultados encontrar-se-ão no capítulo 4, limitando-se esta alínea a indicar os primeiros resultados e as hipóteses que então foram postas.

Mesmo com as incertezas das interpretações apresentadas o assunto parece interessante, tanto mais que nenhuns ensaios tinham sido ainda realizados neste campo.

3.4.5.1 — *Redutor: Cl₂Sn. Eluente: n-butanol + ClH* — As soluções a reduzir eram constituídas por soluções concentradas de MoO₄(NH₄)₂ e ReO₄NH₄ em ClH (1:1), e a solução já indicada de TcO₄NH₄ tratada com igual volume de ClH concentrado de forma a ficar sensivelmente 1:1 em ácido. A estas soluções eram adicionados pequenos cristais de Cl₂Sn e agitadas, observando-se a cor castanha-escura com as soluções de molibdénio e rénio, e a cor amarela-clara com a solução de tecnécio, diferença esta de coloração que deverá ser consequência da fraca concentração de tecnécio. Dois a três minutos após a redução as gotas foram colocadas sobre o papel, secas e cromatografadas na forma habitual. Como eluentes foram experimentadas as misturas de n-butanol com ClH (1, 2, 4, 6, 8, 10 e 12 N) para se poderem comparar os resultados já obtidos pelo autor [1] com os mesmos eluentes.

Dada a dificuldade de expressão numérica destes resultados, foi preferida a expressão gráfica que é muito mais elucidativa, encontrando-se condensada na Fig. 3.3.

As manchas que se apresentavam com características semelhantes nos diversos ensaios foram representadas com igual tracejado, ponteadado, etc. Também foi utilizada a convenção de desenhar mais agu-

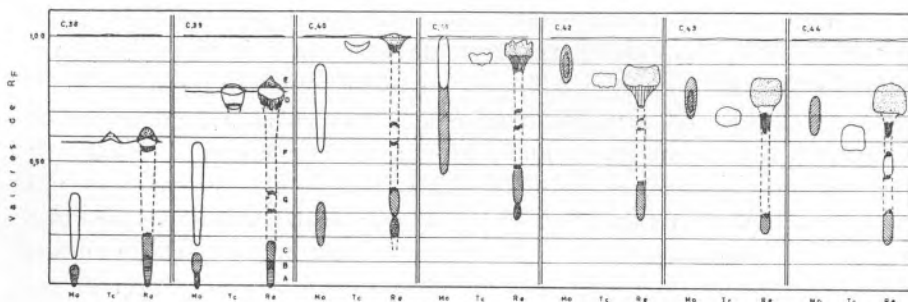


FIG. 3.3 — Cromatogramas de soluções clorídricas de molibdénio, tecnécio e rénio reduzidas com Cl₂Sn e desenvolvidas com n-butanol + ClH (1, 2, 4, 6, 8, 10 e 12 N).

çadas numa extremidade as manchas que têm uma maior concentração de substância nessa extremidade, conforme se pode deprender da coloração após revelação.

Molibdénio — As zonas ponteadas apresentam a cor azul após a cromatografia, as zonas tracejadas apresentam-se amarelas e as zonas brancas apresentam-se incolores.

Após pulverização com solução de tiocianato as zonas ponteadas e as tracejadas tornam-se vermelho vivo, enquanto que as zonas brancas se tornam amarelas especialmente nos extremos aguçados.

Quando finalmente se faz a pulverização com solução de cloreto estânico, nota-se que as zonas que estavam vermelhas se tornam vermelho-vinho, enquanto que as que estavam amarelas se tornam vermelho-laranja, aparecendo também esta cor na parte superior das manchas, a qual até aí estava incolor mesmo após o tratamento com o tiocianato.

As observações registadas, juntamente com o diagrama de redox dos sistemas Mo (VI)/Mo (V)/Mo (III) em meio clorídrico apresentado por Charlot [49], permitem uma tentativa de interpretação.

As manchas azuis de C.38 e C.39 deverão ser atribuídas à precipitação de soluções coloidais de Mo_2O_5 , x MoO_3 que se formam em soluções clorídricas até 2 N.

Quanto à mancha amarela (zona tracejada) que em C.42 e C.43 se torna verde, tudo indica tratar-se da valência 5 do molibdénio, pois segundo Charlot, em meio 2 N existirá provavelmente o catião MoO^{+3} de cor castanha ou amarela conforme a concentração, enquanto que em meio 8 N formar-se-ia o anião MoOCl_5^{-2} de cor verde. O baixo R_F das manchas amarelas até ClH (4 N) estaria de acordo com uma espécie catiónica, enquanto que o seu alongamento brusco em meio 6 N, seguido de valores elevados de R_F a partir deste meio, permite admitir a transformação do catião em anião, o que é ainda reforçado pela mudança de cor observada em C.42 e C.43.

Um último facto a reforçar a hipótese apresentada é a coloração vermelha obtida por pulverização com SCNK, facto este que se verifica com o Mo (V) (Charlot, *loc. cit.*).

Quanto à interpretação das manchas incolores já podem surgir dúvidas. O aparecimento da cor amarela na base das manchas com a pulverização de tiocianato fez admitir a hipótese da presença de Mo (III) pois o complexo tiocianado desta valência $[\text{Mo}(\text{SCN}, \dots)]^{-3}$ é amarelo. O não aparecimento da cor amarela na parte superior das manchas e o alongamento muito grande destas até 4 ÷ 6 N, leva a

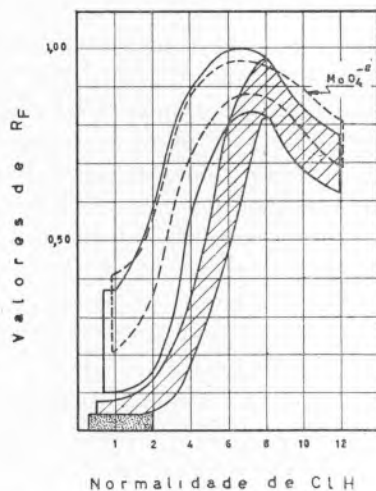


FIG. 3.4 - Zonas de variação de R_F para as diversas manchas de molibdénio.

pensar numa transformação gradual desse estado reduzido num outro que se assemelha muito com o que se obtém cromatografando em iguais circunstâncias Mo (VI) [1] (ver Fig. 3.4). Tribalat [52] estuda potenciomêtricamente a redução de Mo (VI) pelo Cl_2Sn em presença de SCN^- e em ClH (1 N), concluindo que se dá a transformação $\text{Mo (VI)} \rightarrow \text{Mo (V)}$, não notando a formação de Mo (III). Poderá, na ausência de SCN^- , dar-se uma redução parcial a esse estado? Não parece muito provável dado que no sistema Mo (V)/Mo (III) em ClH (2 N) o valor de $E_0 = -0,11$ V é muito próximo de 0,14 V para o sistema Sn (IV)/Sn (II). Para meios mais ácidos a possibilidade de redução aumenta pois em ClH (8 N) o valor de E_0 é de $-0,26$ V.

Contrariando a hipótese de se tratar de Mo (III) há ainda o facto de as espécies iónicas de molibdénio trivalente serem coradas [49]:

- | | |
|---------------------------------|--|
| em ClH (2,5 a 4 N) ... | Mo^{+3} verde-azeitona, facilmente oxidável |
| em ClH (9 N) | MoCl_6^{-3} e MoCl_5^{-2} vermelho-tijolo, estável ao ar |

Entre várias hipóteses possíveis duas se apresentam como mais prováveis para explicar o comportamento diferente da base das manchas longas representadas nos ensaios C.38 a C.41:

- uma parcial redução a Mo (III) o qual, pouco estável em meio ácido fraco, se oxidaria gradualmente a Mo (VI);
- uma parcial passagem de MoO^{+3} a MoOCl_5^{-2} mesmo nestes meios clorídricos fracos, e, sendo esta espécie pouco estável nesta acidez, oxidar-se-ia gradualmente a Mo (VI).








Nos três últimos ensaios é provável que a mancha única que se observa seja essencialmente constituída por Mo (V), e talvez algum Mo (III), dada a grande estabilidade dos complexos clorados das valências inferiores de molibdénio.

Rénio — Com as soluções concentradas de rénio com que se realizaram os ensaios obtêm-se várias manchas ligadas entre si, o que faz supor que há uma transformação progressiva entre elas.

Se as soluções de rénio são menos concentradas observam-se somente as manchas superiores com ligeiras caudas nos meios 1 e 2 N em ClH , e quase sem caudas nos restantes. Isto parece indicar haver uma transformação progressiva das manchas inferiores nas superiores, a qual é mais rápida nos meios mais ácidos. Esta hipótese foi confirmada por ensaios posteriores que se encontram descritos no capítulo 4.

As observações a fazer sobre as várias manchas foram condensadas no quadro que segue.

QUADRO 3.6
Cores das manchas de rénio representadas na Fig. 3.3

| Tipo de mancha | | Ensaio | | | | | | |
|----------------|---|---------------|-------------------|---------------|-----------------------|---------------|------------|------------|
| | | C.38 (1N) | C.39 (2N) | C.40 (4N) | C.41 (6N) | C.42 (8N) | C.43 (10N) | C.44 (12N) |
| A |  | Negra | Negra | — | — | — | — | — |
| B |  | — | Castanho-vermelha | Rosa | Rosa | — | — | — |
| C |  | Verde-amarela | Verde-amarela | Verde-amarela | Verde-amarela | Verde-amarela | Amarela | Amarela |
| D |  | — | — | — | Mesmas cores com SCN— | — | — | — |
| | | — | — | — | — | — | — | — |
| | | Incolor | Incolor | Verde-amarela | Verde-amarela | Incolor | Incolor | Incolor |
| E |  | — | — | — | — | — | — | — |
| | | — | — | — | — | — | — | — |
| | | — | — | — | — | — | — | — |
| F |  | — | — | — | — | — | — | — |
| | | — | — | — | — | — | — | — |
| G |  | — | — | — | — | — | — | — |
| | | — | — | — | — | — | — | — |

Descoram após
2 a 3 horas

Amarelas com SCN—

Laranjas após pulverização com Cl_2Sn

Comportamento idêntico ao anterior mas notando-se uma maior concentração

As manchas *A* devem ser devidas a ReO_2 , ou precipitado ou em solução coloidal, o qual se forma sempre que uma solução concentrada de rênio é tratada com excesso de Cl_2Sn . Se uma solução assim reduzida for deixada durante umas horas, observa-se que a sua cor se vai modificando, tornando-se castanha-clara, passando por vezes por uma tonalidade rosa e finalmente ficando amarela. A maior acidez da solução favorece esta transformação e assim se explica que a partir do ensaio C.39 não se observem mais as manchas *A*, embora elas se tenham visto em todos os ensaios na parte inicial, desaparecendo pouco a pouco à medida que a cromatografia progride.

As manchas *B* deverão ser um estado de transição entre as manchas *A* e as manchas *C*, o qual será destruído por uma acidez elevada, pois deixam de se ver para além de 6 N.

As manchas *C* são de um complexo em que o rênio figura com a valência 4, conforme no capítulo 4 será demonstrado. As manchas *A* e *B* deverão conter o rênio também na valência 4, mas em espécies diferentes. No capítulo 4 tentar-se-á apresentar uma interpretação mais completa das manchas agora observadas.

As manchas *D*, embora aparentemente semelhantes na cor às *C*, devem ser diferentes na espécie iónica pois apresentam R_F bastante diferentes e a cor, após alguns meses, é diferente. É provável que seja ainda a valência 4 numa outra forma, mas é difícil fazer a prova. Verificou-se nestes ensaios, e prova-se mais tarde, que as espécies que têm R_F inferiores e dão origem à grande cauda ao longo do papel especialmente notável com soluções concentradas de rênio, se vão transformando nas espécies superiores à medida que a cromatografia prossegue, sendo essa transformação mais rápida nos eluentes mais ácidos. As espécies finais obtidas parecem ser a *D* e a *E*.

As manchas *E* parecem ser, pelas suas características e localização (Fig. 3.5), de Re (VII), embora um pouco influenciadas pela proximidade das manchas *D*. A oxidação de Re (IV) a Re (VII) parece dar-se directamente sem passagem pelas valências intermédias 5 e 6. Se porém existissem essas valências é provável que se localizassem nesta zona.

As zonas *F* que fazem a ligação das manchas provam a transformação gradual das mesmas. A desapareição gradual das manchas inferiores prova que aquela transformação é de baixo para cima.

As manchas *G*, difíceis por vezes de observar, parecem indicar a existência de uma outra espécie iónica intermédia entre *C* e *D*.

Tecnécio — As quantidades limitadas deste elemento não permitiram mais do que uma só série de ensaios com solução diluída. A não existência de cauda nestes ensaios, deve ser motivada pela utilização de

soluções diluídas, não sendo assim possível efectuar uma comparação com o rénio.

É curioso comparar no gráfico da Fig. 3.5 relativo ao tecnécio a forma das duas curvas referentes ao ensaio com Cl_2Sn (linha cheia) e ao ensaio com TcO_4^- (linha tracejada obtida com valores de outro

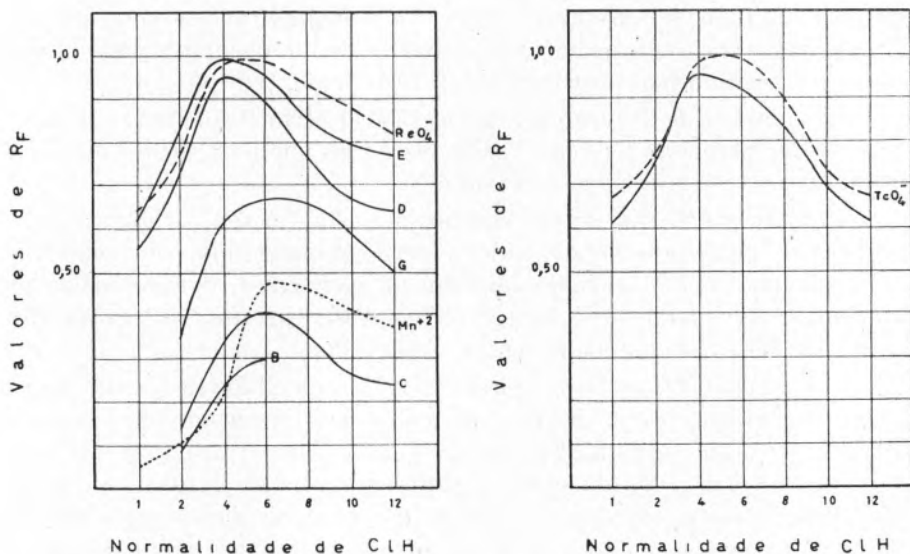


FIG. 3.5—Curvas de variação de R_F para as diversas manchas de rénio e tecnécio.

trabalho [1]). Assim entre 4 e 8 N a linha cheia está nitidamente abaixo da tracejada pois nessa zona o Tc (VII) ainda não foi reduzido pelo ClH. Porém em 10 e 12 N há a baixa nítida de valores de R_F que se tinha observado, aproximando-se as duas curvas extraordinariamente. Sabendo que o ClH reduz o tecnécio à valência 4 (Gerlit, *loc. cit.*), poderá depreender-se que a curva a cheio representaria o estado iónico final do Tc (IV) obtido pelo Cl_2Sn .

Observando-se que esta curva é extraordinariamente semelhante na forma e localização às curvas *D* e *E* do rénio, poderá análogamente admitir-se que estas curvas representariam as espécies iónicas finais de Re (IV), conforme já tinha sido sugerido.

Recorde-se que na alínea 2.5.5 se verificou que a espécie iónica de tecnécio reduzido pelo Cl_2Sn era catiónica. Porém a curva agora apresentada, dado o elevado nível de R_F , parece fazer crer tratar-se de uma espécie aniónica. Observe-se contudo que a curva *C* do rénio

(Fig. 3.5) é relativamente semelhante na localização à do Mn^{+2} que é tipicamente a curva de uma espécie catiónica. Pelo que atrás foi dito sabe-se que esta espécie iónica se transforma gradualmente na espécie *D*, tanto mais facilmente quanto mais diluída é a solução de rénio. Fazendo a analogia com o tecnécio, poderia admitir-se que a primeira espécie formada na redução fosse catiónica e seguisse uma curva semelhante a *C*, mas dada a diluição da solução de tecnécio e a corrente ascendente de eluente clorídrico, a sua transformação em espécie aniónica se tenha verificado. Na electroforese onde o fluxo de solvente é mínimo comparado com a cromatografia e dado que só se ensaiou a solução ClH (1 N), a espécie catiónica manteve-se, sendo porém provável, como se verá no capítulo 4, que com a continuação do ensaio a anionização se começasse a dar.

A hipótese que foi posta em 2.5.5 de admitir uma redução a um estado de oxidação inferior a + 4, única que então parecia aceitável, poderá ser substituída pela que acaba de expor-se. Não há porém elementos suficientes até ao momento para aceitar uma e rejeitar outra.

3.4.5.2 – *Redutor: Cl₂Sn. Eluente: n-butanol + ClH + ácido tartárico* — A partir deste ponto não foi possível realizar mais ensaios com tecnécio por se ter esgotado a quantidade de que se dispunha. Resolveu-se contudo prosseguir alguns ensaios para tentar obter esclarecimentos sobre a possibilidade de separação das valências inferiores de rénio e elementos afins, que se tinha mostrado tão interessante na alínea anterior.

Tribalat [52] verifica que a presença de ácido tartárico numa solução clorídrica de rénio que está a ser reduzida com uma solução de Cl_2Sn , fixa especialmente a valência + 5, estado de valência este bastante instável em meios fracamente ácidos, que se forma durante a redução de + 7 a + 4. A sua estabilidade aumenta com a concentração do ClH ou a presença de ácido tartárico devido, provavelmente, à formação de complexos mais estáveis. Pensou-se portanto efectuar ensaios de cromatografia partindo de soluções clorídricas contendo já ácido tartárico e que eram reduzidas pelo Cl_2Sn em excesso, utilizando como eluentes soluções de n-butanol + ClH (1, 2, 4, 6, 8, 10 e 12 N) + 5 g de ácido tartárico (dissolvido no ClH).

No estudo comparativo que vai seguir-se deverá ter-se em atenção que a presença de ácido tartárico, tanto nas soluções como nos eluentes, introduz um factor cujas consequências só parcialmente são conhecidas: fixação da valência + 5 do rénio [52]. A influência daquele no comportamento cromatográfico das espécies iónicas de valências inferiores do rénio e molibdénio é desconhecida.

Molibdénio — A comparação do comportamento cromatográfico de Mo (VI) em meio clorídrico-tartárico (Fig. 3.6-A) e em meio simplesmente clorídrico (Fig. 3.4), mostra que as diferenças entre ambos são muito pequenas, sendo mais notórias nos ensaios C.48 a C.50.

Já a comparação do comportamento cromatográfico do molibdénio com cloreto estanoso em meio clorídrico-tartárico (Fig. 3.6-B) e em meio simplesmente clorídrico (Fig. 3.3) mostra grandes diferenças.

Nos ensaios em meio clorídrico 1, 2 e 4 N observa-se sòmente a mancha amarela (provavelmente Mo (V) como se disse atrás) não se notando a mancha azul, possivelmente devido à acção complexante do ácido tartárico. Observam-se as mesmas caudas longas para a frente cujo extremo tem um R_f semelhante ao das manchas *b* do Mo (VI). A sua interpretação é difícil como já se viu sendo, ou uma espécie iónica de Mo (VI), ou, mais provavelmente, um começo de transformação da espécie catiónica de Mo (V) na espécie aniónica da mesma valência.

Nos meios 6, 8, 10 e 12 N assiste-se ao aparecimento e separação gradual de três manchas, que representarão outras tantas espécies iónicas. A mancha representada por 2 deverá ser, dada a sua cor e reacções de revelação, a espécie aniónica de Mo (V) que já se formava nos ensaios da Fig. 3.3, possivelmente MoOCl_5^{-2} , ou outra.

Quanto às manchas 1 e 3 dada a sua cor e localização, parece lógico admitir-se que se trate das espécies iónicas de Mo (III) de que se falou a pág. 97, isto é, a mancha 3 seria de Mo^{+3} e a 1 de MoCl_6^{-3} ou MoCl_5^{-2} .

A mancha 3 parece realmente indicar uma espécie catiónica da qual a mancha 1 seria uma transformação. Uma outra hipótese que se afigura menos provável mas igualmente possível, seria a de a mancha 1 ser de Mo (IV), que se sabe formar-se e dismutar-se em Mo (V) e Mo (III).

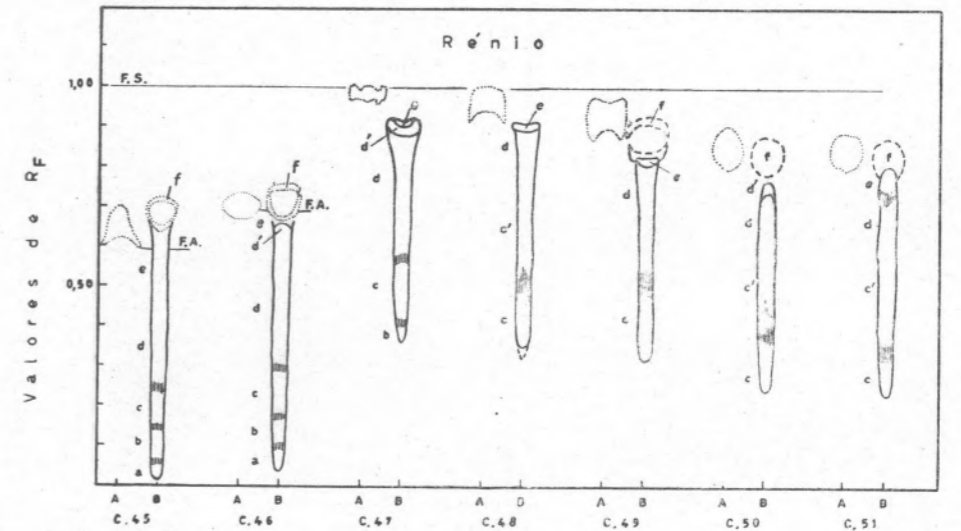
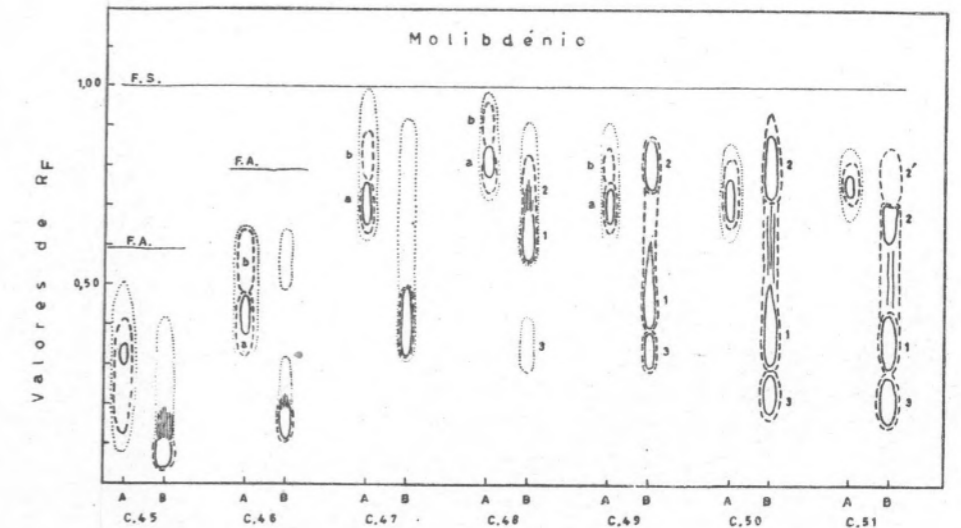
Embora não se tenham esclarecido quais as espécies iónicas isoladas, o que parece certo é que a acção conjunta do ácido tartárico e clorídrico permitiu complexar e isolar cromatograficamente valências de molibdénio inferiores a 5.

Rénio — A comparação da Fig. 3.6 do rénio com a mesma do molibdénio, mostra uma interessante analogia entre os dois comportamentos, caso que não se observava na Fig. 3.3. Isto deve-se ao facto do ácido tartárico ter influído muito fortemente na fixação das valências inferiores do molibdénio enquanto que no rénio essas valências já se encontravam relativamente fixadas em meio simplesmente clorí-

QUADRO 3.7

Cores das manchas representadas na Fig. 3.6

| Ensaio | Molibdénio | | | Rénio | | |
|--------|---------------|---|--|---------------------------------|--|--|
| | Sem revelação | Reveladas com SCNK | Reveladas com SCNK+Cl ₂ Sn | Sem revelação | Reveladas com SCNK | Reveladas com SCNK+Cl ₂ Sn |
| C.45 | A | azul | vermelho | vermelho | — | laranja |
| | B | amarelo | vermelho-laranja | vermelho | a - castanho b - cast. rosa c - amarelo-verde d - rosado e - amarelo-claro f - — | amarelo-forte >> >> >> >> amarelo-claro amarelo-forte |
| C.46 | A | amarelo-verde | a - vermelho b - laranja | vermelho | — | laranja |
| | B | amarelo | laranja | vermelho e cauda rosa | a - castanho b - cast. rosa c - amarelo-verde d - rosado d' - rosa e - amarelo-claro f - — | amarelo-forte >> >> amarelo-claro vermelho amarelo-claro amarelo-forte |
| C.47 | A | amarelo-verde | a - vermelho b - amarelo | vermelho | — | laranja |
| | B | amarelo | laranja | vermelho e cauda rosa | b - cast. rosa c - amarelo-verde d - rosa d' - rosa-lilás e - amarelo | amarelo amarelo-forte amarelo-verde vermelho amarelo-forte |
| C.48 | A | amarelo-verde | a - vermelho b - amarelo | vermelho | — | laranja |
| | B | 1 - amarelo 2 - — 3 - — | vermelho laranja | vermelho vermelho amarelo | c - amarelo-forte c' - amarelo-claro d - rosa e - amarelo | amarelo-forte amarelo-claro amarelo-verde amarelo |
| C.49 | A | amarelo-verde | a - laranja b - amarelo | vermelho | — | laranja |
| | B | 1 - cast. rosa 2 - amarelo 3 - castanho | laranja-claro laranja amarelo-verde | vermelho vermelho amarelo | c - amarelo-forte d - lilás e - amarelo-claro f - — | amarelo-verde verde amarelo-verde >> |
| C.50 | A | amarelo-verde | amarelo | vermelho | — | laranja |
| | B | 1 - cast. rosa 2 - amarelo-verde 3 - castanho | laranja-vermelho laranja amarelo-verde | vermelho vermelho amarelo | c - amarelo-verde c' - amarelo-claro d - lilás d' - — f - — | amarelo-laranja >> amarelo-verde verde amarelo-claro |
| C.51 | A | amarelo-verde | amarelo | vermelho | — | laranja |
| | B | 1 - rosa 2 - amarelo-claro 3 - castanho-cinzeno | laranja vermelho castanho-cinzeno | vermelho vermelho amarelo | e - amarelo-verde c' - amarelo-claro d - lilás e - amarelo-claro f - — | amarelo-forte amarelo-claro verde-amarelo vermelho amarelo-claro |



A Ensaios sem Cl₂Sn
 B Ensaios com Cl₂Sn
 ○ Manchas visíveis sem revelação
 ○ Manchas visíveis após pulverização com SCNK
 ○ Manchas visíveis após pulverização com Cl₂Sn
 F.S. Frente da fase alcoólica
 F.A. Frente da fase aquosa

FIG. 3.6 - Cromatogramas de Mo (VI) e Re (VII) em solução tartárica (ensaio A) e dos mesmos após tratamento com Cl₂Sn+C₄O₆H₆ (ensaio B), usando como eluentes soluções de: n-butanol (100 ml)+ClH (1, 2, 4, 6, 8, 10 e 12 N) (100 ml) + 5 g de C₄O₆H₆.

Observações:

Nos ensaios C.49 a C.51 a mancha amarelo-verde do molibdénio só começava a aparecer algumas horas após a secagem e a sua cor ia-se azulando cada vez mais até que, ao fim de alguns dias, estava totalmente azul. O facto da área das manchas reveladas com SCNK ser maior do que a das manchas não reveladas, e a das reveladas com Cl₂Sn ser ainda maior que a daquelas, deve-se à difusão no papel dos complexos corados obtidos.

drico e foram só um pouco mais reforçadas pelo ácido tartárico como vai tentar demonstrar-se.

Na verdade a não fixação à origem das manchas castanhas *a* em meio clorídrico 1 e 2 N como sucedia com as da Fig. 3.3, a muito maior intensidade de coloração amarela da longa cauda obtida nestes ensaios provando que as espécies iônicas que a constituem têm uma concentração elevada, e a quase ausência de Re (VII) no topo das caudas provando que as valências inferiores não se transformaram naquela, constituem elementos favoráveis à hipótese de que o ácido tartárico fixa as valências inferiores do rénio.

As manchas *d* e *d'* de cor rosada nos primeiros ensaios e que se vão tornando lilás para os últimos, poderão interpretar-se como sendo uma valência 6 do rénio. Esta hipótese foi sugerida pelo trabalho de Tribalat [52] onde a autora observa, ao efectuar a redução de Re (VII) pelo Cl_2Sn em meio tartárico, a formação fugaz de uma coloração rosa que, pela curva de redução potenciométrica parece corresponder a uma valência 6. Atendendo também a que o complexo de rénio (V) em meio tartárico é azul para meios fracamente ácidos e verde para meios mais ácidos, poderia admitir-se que a cor fosse rosa quando a mancha estivesse relativamente isolada da valência (V) e mudasse de cor para lilás à medida que se iam aproximando as duas manchas de (V) e de (VI).

A mancha *e* de cor amarela que aparece no topo poderia explicar-se pela proximidade dos iões do redutor (Cl_2Sn) que são cromatografados também e deverão encontrar-se precisamente na zona do Re (VII) [1]. A acção redutora dos iões estanosos provocaria a redução parcial à valência 4, de cor amarela.

A presença dos iões estanosos na zona citada daria ainda a explicação das formas bizarras que apresentam as manchas *f*, que dada a posição e a revelação só efectuada pelo $\text{SCNK} + \text{Cl}_2\text{Sn}$, deverão ser de Re (VII). É vulgar observar-se uma mancha central incolor, onde provavelmente estarão os iões estanosos, e uma zona periférica ocupada pelo Re (VII).

3.4.5.3. — Redutor: Br_2Sn . Eluente: *n*-butanol + *BrH* — Sabendo-se que o poder complexante do ácido bromídrico é geralmente superior ao do clorídrico, executaram-se ensaios de cromatografia com este ácido, tendo efectuada as reduções com Br_2Sn a fim de não introduzir um outro anião diferente que complicasse mais a interpretação.

Molibdénio — A observação da Fig. 3.7 e do respectivo Quadro 3.8, permite fazer determinadas observações que são registadas em seguida:

- Nota-se uma semelhança grande no comportamento dos ensaios *A* e *B*, quer nos valores de R_F quer mesmo nas colorações das manchas. Simplesmente nos ensaios *B* a mancha 1 é mais fortemente retida e com R_F ligeiramente menor. Sabendo-se que o BrH tem propriedades redutoras mais enérgicas que o ClH, poderia admitir-se que essa acção redutora seria já semelhante à que se conseguia com o Br_2Sn , e portanto as espécies iónicas formadas seriam semelhantes.

Parece muito provável que o BrH provoque a redução do Mo (VI) a uma espécie possivelmente catiónica (mancha 1) dado o seu baixo valor de R_F . A mancha 2 seria, como atrás já se disse, ou uma espécie aniónica de valência inferior a 6, ou a própria valência 6 que é aniónica como se sabe.

As cores rosa, vermelho ou laranja-vermelho observadas com o SCNK levam a crer tratar-se da valência 5, quer a mancha 1, quer a mancha 2.

- As pequenas manchas *b* que se notam em C.52 e C.53 na frente aquosa do solvente é que seriam, provavelmente, de Mo (VI) que assim teria um comportamento análogo ao Re (VII) e Tc (VII).

A ser assim o quadro cromatográfico do molibdénio ficava muito semelhante ao do rénio: uma mancha (1) de Mo (V) catiónico que se vai transformando em aniónico (2) tendendo para o Mo (VI) que caminha com a frente do solvente.

- Curioso o facto de a curva de variação dos R_F com a concentração do BrH ser diferente das obtidas com ClH, não apresentando um máximo, mas sim subindo sempre.
- Para as manchas *a* que se apresentavam muito diluídas, não se encontra explicação fácil. Será uma valência inferior do molibdénio que comece a formar-se? Não se dispõe de elementos suficientes para uma resposta.
- Também curiosa a passagem à cor vermelha das manchas *A* com o tempo, para a qual não se prevê uma explicação.

Rénio — Regista-se aqui o mesmo facto curioso de os R_F não passarem por um máximo ao contrário do que sucedia com ClH.

Assim o Re (VII) fixa-se no $R_F = 1$ a partir de C.54 (eluente com uma só fase) e aí se mantém.

QUADRO 3.8

Cores das manchas representadas na Fig. 3.7

| Ensaio | Molibdênio | | | Rênio | | |
|--------|---------------|--|---|--|--|---------------------------------------|
| | Sem revelação | Reveladas com SCNK | Reveladas com SCNK+Cl ₂ Sn | Sem revelação | Reveladas com SCNK | Reveladas com SCNK+Cl ₂ Sn |
| C.52 | A | 1-azul 1'-azul (rosa com o tempo) | 1-vermelho 1'-laranja 2-laranja-claro | b-azul | — | laranja |
| | B | laranja-claro | 1-vermelho-vinho 2-laranja-claro | a-amarelo | 1-castanho 2-amarelo-forte 3-amarelo-claro | laranja >>> |
| C.53 | A | 1-azul 1'-azul (vermelho com o tempo) | 1-vermelho 1'-2-laranja-claro | b-azul | — | laranja |
| | B | 1-beije (vermelho com o tempo) | 1-vermelho-vivo 2-rosa-claro a-rosa-claro | 1-castanho 2-amarelo-forte 3-amarelo-claro | amarelo-claro >>> | laranja >>> |
| C.54 | A | 1-amarelo 1'-amarelo-claro | 1-laranja 1-laranja-claro | — | — | laranja |
| | B | 1-beije | 1-vermelho-vivo 2-laranja a-rosa-claro | 1-castanho-claro 2-amarelo-forte 3-amarelo-claro | amarelo >>> | laranja >>> |
| C.55 | A | 1-amarelo | 1-laranja 2-vermelho | — | — | laranja |
| | B | 1-beije | 1-vermelho-vivo 2-vermelho a-rosa-claro | 1-castanho-claro 2-amarelo-forte 3-amarelo-claro | amarelo >>> | laranja >>> |
| C.56 | A | 1-amarelo | 1-laranja 2-vermelho | — | — | laranja |
| | B | 1-beije | 1-vermelho-vivo 2-vermelho a-rosa-claro | amarelo | amarelo | laranja |
| C.57 | A | 1-amarelo-claro | 1-laranja 2-vermelho | — | — | laranja |
| | B | 1-laranja | 1-verm.-laranja 2-vermelho a-rosa-claro | amarelo-forte | amarelo | laranja |

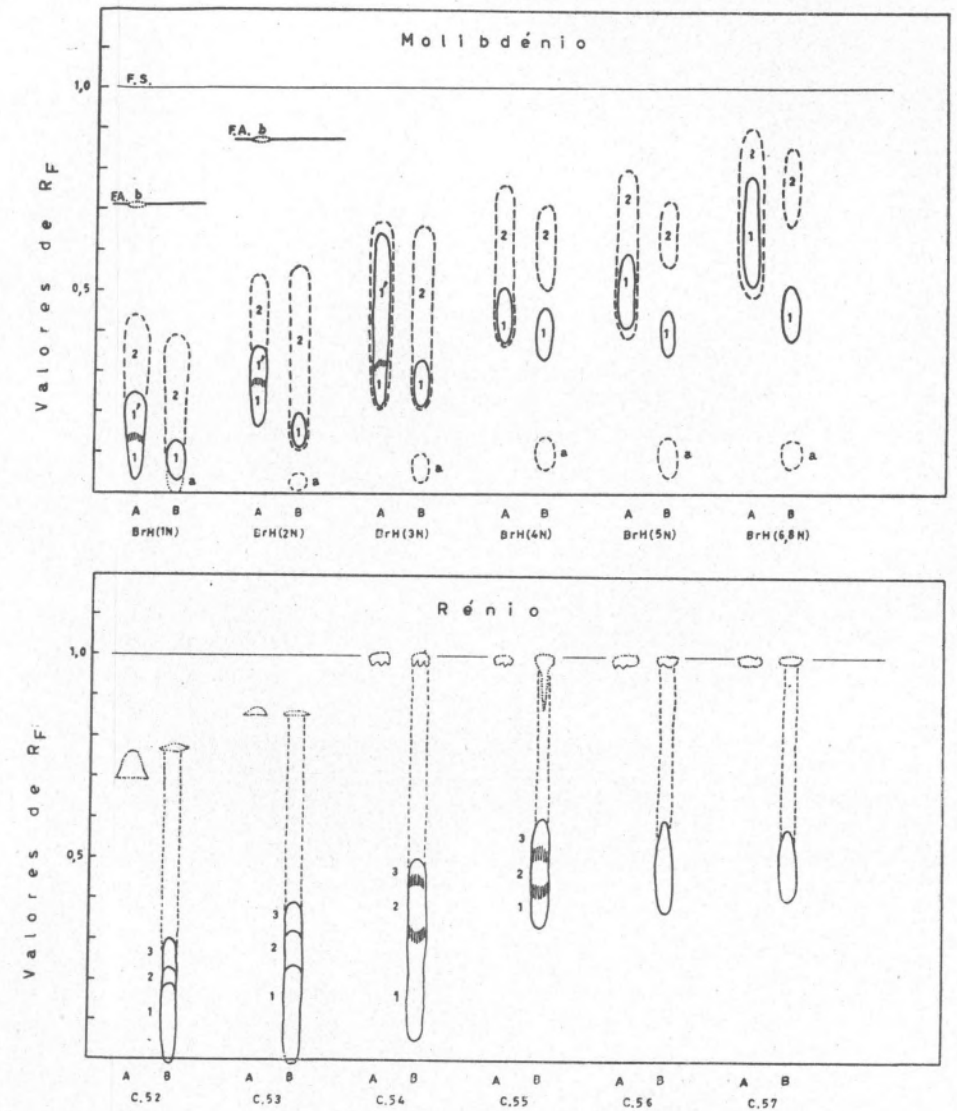


FIG. 3.7 - Cromatogramas de Mo (VI) e Re (VII) (ensaios A) e dos mesmos após tratamento com Br₂Sn (ensaios B) usando como eluentes soluções de: n-butanol (100 ml) + BrH (1, 2, 3, 4, 5 e 6, 8 N) (100 ml).

Observação:

Todas as manchas A do molibdênio sem revelação apresentavam, ao fim de alguns dias, a cor rosa ou vermelha.

Não se notam indícios de redução de Re (VII) pelo BrH, o que aliás está de acordo com os resultados obtidos em electroforese.

O comportamento dos estados reduzidos de rênio apresenta-se muito semelhante nas cores e nos R_f ao observado com ClH (Fig. 3.3). Parece haver a fixação de uma valência que tudo leva a crer que seja a 4.

3.4.5.4 — *Redutor: Br₂Sn. Eluente: n-butanol + BrH + ácido tartárico* — Estes ensaios foram executados para permitir uma comparação com o que se passava em idênticas circunstâncias com o ClH. Os resultados encontram-se condensados na Fig. 3.8 e respectivo Quadro 3.9.

Molibdénio — Da comparação das Figs. 3.8 e 3.7 resultam algumas considerações:

— Notam-se valores nitidamente mais elevados para os ensaios A, enquanto que os dos ensaios B são sensivelmente os mesmos. Isto poderia significar que a presença de ácido tartárico impedia a presumível redução pelo BrH à espécie catiónica 1, fixando essa redução (pois redução existe) talvez na espécie aniónica 2, como parece depreender-se da comparação da posição das manchas 2, da Fig. 3.7 com as das manchas 1-2 da Fig. 3.8.

Observe-se também que as cores com SCNK das manchas 1 dos ensaios A é laranja enquanto as 1 dos ensaios B são vermelhas. A cor vermelha parece ser característica da espécie catiónica, enquanto a laranja, possivelmente amarela, seria característica da espécie aniónica.

— Quase não se nota diferença no comportamento dos ensaios B, isto é, com Br₂Sn.

— A desapareição quer das manchas a quer das b, poderia interpretar-se pela fixação da valência 5 pelo ácido tartárico, com a conseqüente desapareição das valências 6 e 3.

Rênio — Com este elemento nota-se nos ensaios C.58 e C.59 o arrastamento das manchas 1 da origem o que parece provar uma complexação devida ao ião tartárico.

Também se observa uma maior intensidade das manchas 2 e 3, e o aparecimento das manchas 5 que seriam, ou um complexo aniónico de Re (IV), ou um de Re (V), se se fizer a analogia com o que se passa em meio clorídrico.

The first part of the book is devoted to a general history of the United States from its discovery to the present time. It is divided into three periods: the colonial period, the revolutionary period, and the federal period. The colonial period is characterized by the struggle for independence from Great Britain. The revolutionary period is marked by the war of 1775-1783 and the adoption of the Constitution in 1787. The federal period is the period of the growth and development of the United States as a nation.

The second part of the book is devoted to a detailed history of the United States from the year 1787 to the present time. It is divided into two periods: the period of the early republic and the period of the modern republic. The early republic is characterized by the struggle for a strong central government and the development of the federal system. The modern republic is marked by the growth of the industrial revolution and the rise of the United States as a world power.

The third part of the book is devoted to a detailed history of the United States from the year 1865 to the present time. It is divided into two periods: the period of the Reconstruction and the period of the Gilded Age. The Reconstruction period is marked by the struggle to rebuild the South and to secure civil rights for the freed slaves. The Gilded Age is characterized by the rapid growth of the industrial revolution and the rise of the United States as a world power.

The fourth part of the book is devoted to a detailed history of the United States from the year 1898 to the present time. It is divided into two periods: the period of the Spanish-American War and the period of the World Wars. The Spanish-American War is marked by the United States' emergence as a world power. The World Wars are characterized by the United States' leadership in the fight against Germany and Japan.

The fifth part of the book is devoted to a detailed history of the United States from the year 1945 to the present time. It is divided into two periods: the period of the Cold War and the period of the Vietnam War. The Cold War is marked by the struggle between the United States and the Soviet Union. The Vietnam War is characterized by the United States' involvement in the conflict in Southeast Asia.

The sixth part of the book is devoted to a detailed history of the United States from the year 1975 to the present time. It is divided into two periods: the period of the Watergate scandal and the period of the Iran-Contra scandal. The Watergate scandal is marked by the resignation of President Richard Nixon. The Iran-Contra scandal is characterized by the United States' involvement in the arms trade with Iran.

QUADRO 3.9
Cores das manchas representadas na Fig. 3.8

| Ensaio | Molibdênio | | | Rênio | | |
|--------|--|---------------------------------------|--|---|--|---------------------------------------|
| | Sem revelação | Reveladas com SCNK | Reveladas com SCNK+Cl ₂ Sn | Sem revelação | Reveladas com SCNK | Reveladas com SCNK+Cl ₂ Sn |
| | | | | | | |
| C.58 | A 1 - azul 2 - incolor e depois rosa | 1 - laranja 2 - laranja-amarelo | 1 - amarelo-forte 2 - amarelo-claro | — | — | laranja |
| | B 1 - beije, depois castanho, depois laranja | 1 - vermelho-vivo 2 - rosa-laranja | — | 1 - castanho-claro 2 - rosa 3 - amarelo | amarelo » » | laranja » » |
| C.59 | A 1 - laranja-verm. 2 - laranja-vermelho-claro | 1 - laranja 2 - laranja-amarelo | — | — | — | laranja |
| | B 1 - amarelo-claro depois laranja | 1 - laranja vivo 2 - rosa-laranja | — | 1 - castanho 2 - rosa 3 - amarelo sujo 4 - amarelo depois todos amarelos | amarelo » » » | laranja » » » |
| C.60 | A amarelo | amarelo-laranja | amarelo-claro | — | — | laranja |
| | B amarelo-claro depois laranja | 1 - vermelho-vivo 2 - rosa-laranja | — | 2 - castanho-rosa 3 - amarelo-sujo 4 - amarelo depois todos amarelo-laranja | amarelo » » 5 - amarelo-verde | laranja » » » |
| C.61 | A amarelo | laranja | — | — | — | laranja |
| | B beije, depois laranja | 1 - vermelho-vivo 2 - rosa-laranja | — | 3 - amarelo 4 - rosa (?) depois todos ocre | amarelo-vivo » 5 - amarelo-verde | laranja » » |
| C.62 | A amarelo | laranja | — | — | — | laranja |
| | B beije, depois laranja | 1 - vermelho-vivo 2 - rosa-laranja | — | amarelo vivo, depois ocre | amarelo | laranja |
| C.63 | A amarelo | laranja | — | — | — | laranja |
| | B amarelo-laranja | 1 - vermelho-vivo 2 - rosa-laranja | — | amarelo vivo, depois incolor | amarelo | laranja |

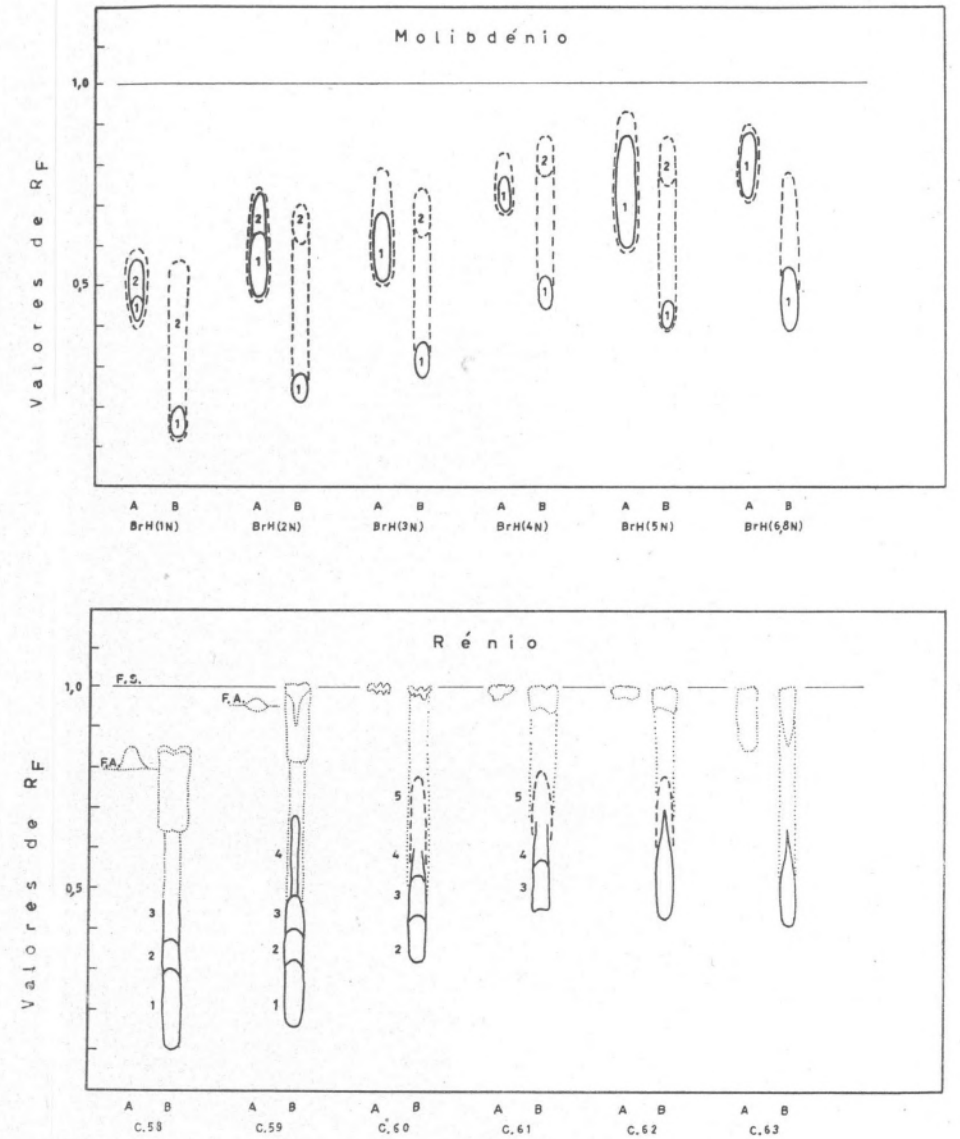


FIG. 3.8 - Cromatogramas de Mo (VI) e Re (VII) em solução tartárica (ensaios A) e dos mesmos após tratamento com Br₂Sn+C₄O₆H₆ (ensaios B), usando como eluentes soluções de: n-butanol (100 ml)+BrH (1, 2, 3, 4, 5 e 6, 8 N) (100 ml) + 5 g de C₄O₆H₆.

CAPÍTULO 4

Alguns estudos sobre o rénio

Para tentar encontrar uma explicação para alguns dos fenómenos observados nos capítulos anteriores, foram executados numerosos ensaios tendentes a verificar certas hipóteses que se apresentavam satisfatoriamente interpretativas daqueles fenómenos. Desses muitos ensaios alguns houve que tinham interesse em ser registados pois os seus resultados permitiam tirar curiosas conclusões. Por vezes estes ensaios poderiam ter sido descritos junto daqueles que, nos capítulos anteriores, lhes deram origem e, para a interpretação dos quais, eles foram imaginados. Porém, para não quebrar a homogeneidade da exposição seguida nos capítulos 2 e 3, foi resolvido agrupá-los neste capítulo, que assim se tornou necessariamente heterogêneo e difícil de ordenar.

Os assuntos sucedem-se portanto sem qualquer ordem de precedência, indicando-se para cada um as razões da sua realização.

4.1 — *Controle cromatográfico da redução de Re (VII) em meio clorídrico*

As dúvidas surgidas na interpretação das manchas observadas na cromatografia de soluções clorídricas de perrenato tratadas com Cl_2Sn , levaram à realização dos ensaios que vão seguir-se. Simultaneamente procurou esclarecer-se a aparente transformação das manchas inferiores nas superiores que tinha sido registada no capítulo 3.

Foi assim resolvido repetir as reduções de soluções clorídricas (4 N e 10 N) de perrenato com uma solução titulada de Cl_2Sn indicadas por Tribalat (*loc. cit.*), seguindo potenciomêtricamente o curso da volumetria. De quando em quando eram retiradas gotas da solução de rénio por meio de uma micro-pipeta as quais eram colocadas em tiras de papel previamente preparadas e imediatamente em seguida cromatografadas com *n*-butanol + ClH , utilizando recipientes onde o ar tinha sido substituído por anidrido carbónico, a fim de evitar uma oxidação das valências inferiores do rénio durante a eluição. Como de cada vez eram retiradas várias gotas e preparadas várias tiras, efectuavam-se cromatografias com tempos de eluição diferentes (tais como 1, 3, 5, etc. horas) o que permitia observar a evolução das manchas com o tempo.

Como da simples observação das cores das manchas não se podem tirar conclusões quantitativas, foi resolvido incorporar à solução de perrenato uma certa quantidade de rénio activo ^{186}Re (92,8 horas) sob a forma de perrenato, conseguindo-se assim também uma ideia quantitativa da evolução cromatográfica.

Como se pretendia simultâneamente observar as cores das manchas formadas, utilizou-se no primeiro ensaio uma solução de rénio muito mais concentrada que Tribalat, o que provocou a precipitação de ReO_2 , dada a baixa acidez em que se trabalhou (4 N em ClH) e a elevada concentração de rénio. Nos segundo e terceiro ensaios empregou-se simplesmente o perrenato activo o que dá, como se verá, uma muito menor concentração de rénio, evitando-se assim a precipitação do óxido.

Prática do ensaio — Como recipiente de titulação empregou-se um pequeno copo de 25 ml, tapado com uma rolha com quatro orifícios: um para o eléctrodo de platina, outro para a ponte de agar-agar, outro para o tubo afilado que faz borbulhar o azoto no seio do líquido e o quarto para a microbureta.

Usou-se uma ponte de agar-agar para evitar a contaminação do eléctrodo de calomelanos com o rénio activo, embora o período deste seja bastante curto. A ponte ligava a solução de perrenato a um copo contendo solução de ClK onde mergulhava o eléctrodo de calomelanos. O potenciómetro utilizado foi o «Radiometer» já indicado no capítulo 2.

Como bureta usou-se uma micro-seringa (Agla Micrometer Syringe) que permite leituras de 0,01 ml e mantém a solução redutora de Cl_2Sn fora do contacto do ar. Esta solução era preparada na concentração desejada, guardada fora do contacto do ar, aspirada pela micro-seringa e titulada por meio de uma solução de iodato.

Após a introdução da quantidade desejada de solução clorídrica de rénio no copo de titulação, fez-se borbulhar azoto durante 5 minutos e, tendo efectuado as ligações do potenciómetro, iniciou-se a titulação, registando para cada adição de Cl_2Sn a voltagem e a cor da solução. Deve ter-se em atenção, como diz Tribalat, que a redução é lenta por vezes, e por isso se deve, após cada adição de redutor, deixar passar o tempo suficiente para que a reacção se complete, o que é indicado pela estabilização do potencial o qual, após a descida brusca que se segue a cada nova adição, sobe lentamente até se estabilizar.

De quando em vez, em momentos que serão indicados nos gráficos, retiravam-se com uma micro-pipeta algumas gotas para serem cromatografadas conforme já se indicou.

4.1.1 - PRIMEIRA EXPERIÊNCIA

Solução de rénio — Neste primeiro ensaio utilizou-se uma solução de ReO_4NH_4 obtida a partir de cerca de 0,11 gramas de rénio metálico e à qual se juntou cerca de 80 mg de $^{186}\text{ReO}_4\text{NH}_4$ (com uma actividade de cerca de 0,5 mc). O volume total desta solução de perrenato era de 0,5 ml. Adicionaram-se 0,9 ml de ClH concentrado e 1,1 ml de água, obtendo-se assim uma solução final de 2,5 ml que é sensivelmente 4 N em ClH e que contém cerca de 0,01 M de rénio.

Solução de Cl_2Sn — Preparou-se uma solução aproximadamente 4 N de Cl_2Sn em ClH (4 N). Titulada com iodato de potássio imediatamente antes e depois do ensaio, determinou-se o valor de 4,10 N.

Redução — Após cada adição de Cl_2Sn deixavam-se passar 30 minutos antes de efectuar a leitura definitiva do galvanómetro, fazendo-se leituras em cada 10 minutos. Verificou-se assim que, especialmente durante a adição do primeiro equivalente, este tempo era insuficiente para permitir uma estabilização do potencial. Este facto deve-se à lentidão da reacção nesta fase, verificando-se uma grande queda de potencial após cada adição de redutor, seguindo-se depois uma subida lenta do mesmo à medida que a reacção se vai dando. Como não interessava obter o gráfico exacto da redução como o fez Tribalat, mas somente conhecer a posição aproximada dos degraus, utilizaram-se os intervalos de 30 minutos já indicados entre adições sucessivas. Intervalos de tempo maiores eram inconvenientes por várias razões: alongavam o tempo do ensaio que, mesmo assim, já foi de 11 horas; havia uma diminuição grande da actividade do ^{186}Re cujo período é de 92,8 horas; e permitiam uma maior dismutação de Re(V) dificultando assim a sua observação cromatográfica.

No gráfico representado na Fig. 4.1 indicam-se por pequenas setas tracejadas os pontos onde se notava que o equilíbrio não tinha sido atingido.

Deve notar-se também que os potenciais indicados naquela figura são os lidos no potenciómetro. Para se referirem estes ao eléctrodo normal de hidrogénio teria que se entrar em consideração com a diferença de potencial entre os eléctrodos de calomelanos e de hidrogénio, e com a queda devida à ponte de agar-agar, o que neste caso particular não interessa considerar.

A solução torna-se verde esmeralda após a primeira adição e assim se vai mantendo, embora a cor se vá tornando ligeiramente mais amarela à medida que as adições prosseguem. Na 9.ª adição (ponto 4 da Fig. 4.1) notou-se pela primeira vez a formação de um precipitado escuro, que se supõe ser de ReO_2 . A cor da solução já então era

nítidamente amarela e daqui em diante tomou um aspecto sujo devido à presença daquele precipitado.

A cor verde é assim, nesta acidez, característica da valência 5, enquanto a cor amarela é a da valência 4.

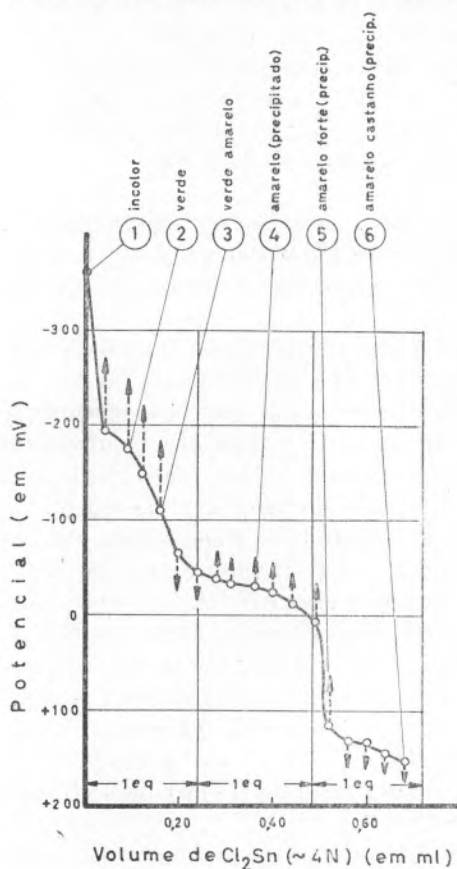


FIG. 4.1— Curva de redução potenciométrica de uma solução de ReO_4NH_4 ($\approx 0,4\text{M}$) por Cl_2Sn ($\approx 4\text{N}$), em meio clorídrico ($\approx 4\text{N}$)

A solução redutora de cloreto estano dissolvido em ClH ($\approx 4\text{N}$) era $0,733\text{N}$.

A técnica utilizada foi a mesma descrita para o primeiro ensaio, tendo-se seguido para o registo gráfico dos resultados a mesma orientação. A curva potenciométrica da Fig. 4.5 não é muito perfeita pelos motivos já anteriormente apresentados, acrescidos neste caso por um menor número de leituras feitas.

Os resultados obtidos estão representados grãficamente na Fig. 4.6.

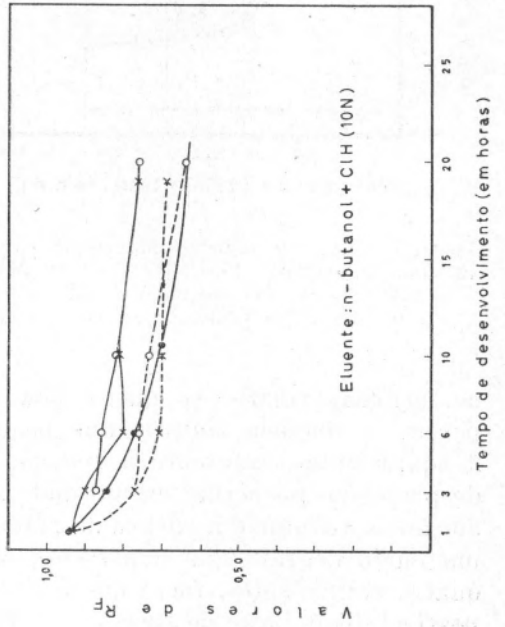
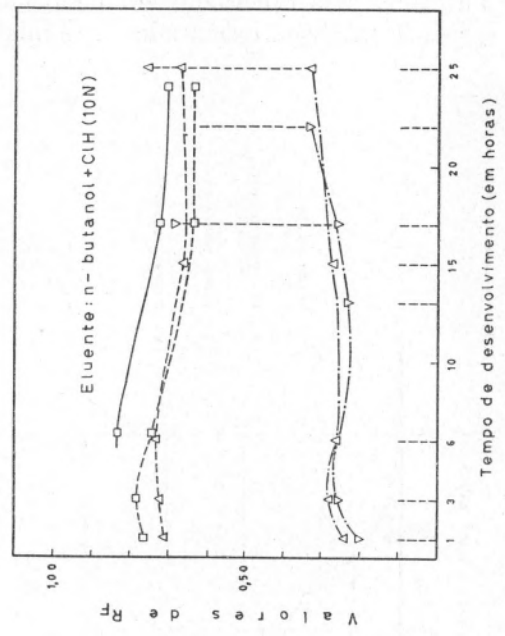
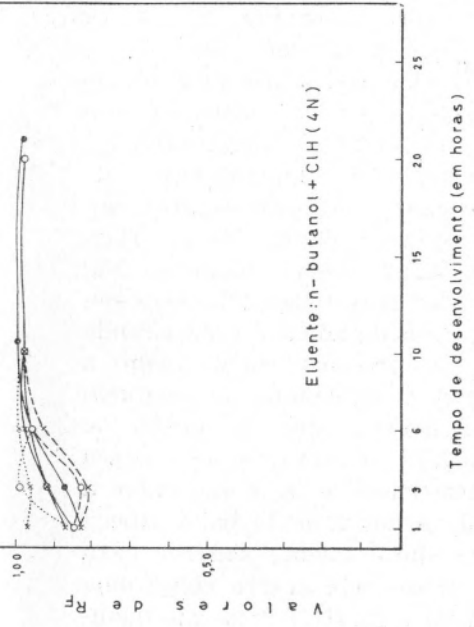
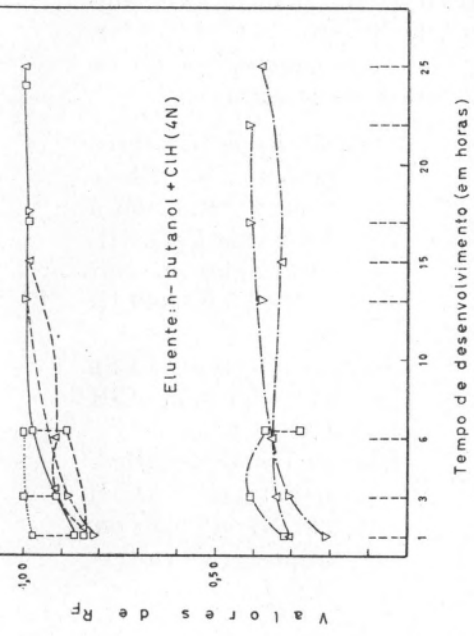
Controle cromatográfico

— Em cada um dos pontos 1 a 6 indicados na Fig. 4.1 foi recolhida amostra com uma micro-pipeta e preparadas dez tiras de papel para cromatografia ascendente. Cinco foram desenvolvidas com n-butanol saturado de ClH (4N) e outras cinco com n-butanol + ClH (10N) ($1:1$), em frascos com atmosfera de CO_2 .

Os tempos de desenvolvimento foram de 1, 3 e 6 horas para os três primeiros de cada série, entre 10 a 17 horas para os quartos ensaios, e 19 a 25 horas para os quintos. Os resultados obtidos estão representados grãficamente nas Figs. 4.2 e 4.3.

4.1.2 — SEGUNDA EXPERIÊNCIA

A fim de evitar a precipitação de ReO_2 observada no primeiro ensaio, preparou-se uma solução clorídrica ($\approx 4\text{N}$) de ^{186}Re de tal forma que no volume empregado ($\approx 4,5\text{ml}$) existissem somente cerca de $5,9 \times 10^{-5}\text{M}$ de rénio.



- Ensaio 1
- Ensaio 2
- × Ensaio 3
- Ensaio 4
- △ Ensaio 5
- ▽ Ensaio 6
- Valencia+7
- - - Valencia+5
- ⋯ Valencia+6(?)
- Valencia+4

FIG. 4.4 - Variação de R com a duração da cromatografia segundo os valores obtidos nas Figs. 4.2 e 4.3

4.1.3 – TERCEIRA EXPERIÊNCIA — Este ensaio é muito semelhante ao anterior, mas efectuado em meio clorídrico 10 N sendo as cromatografias também executadas em misturas de butanol e ClH (10 N).

As condições do ensaio foram as seguintes:

Solução de rénio: cerca de $5,9 \times 10^{-5}$ M de rénio (^{186}Re) sob a forma de ReO_4NH_4 dissolvidos em cerca de 4,5 ml de ClH (10 N).

Solução redutora: Cl_2Sn (1,00 N) em ClH (10 N).

Eluente cromatográfico: n-butanol + ClH (10 N) (1:1) em atmosfera inerte (CO_2).

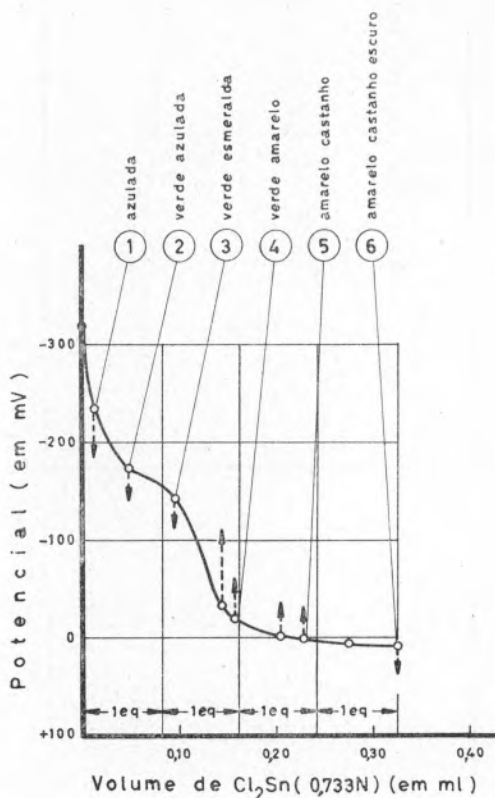


FIG. 4.5 – Curva de redução potenciométrica de uma solução de ReO_4NH_4 ($\approx 0,013$ M) por Cl_2Sn ($\approx 0,7$ N) em meio clorídrico (≈ 4 N).

de Tribalat verifica-se que a sua forma é semelhante, mostrando porém a daquela autora um pequeno degrau após a adição de 2 equivalentes, referente à redução $\text{Re(V)} \rightarrow \text{Re(IV)}$, o qual passa despercebido no actual ensaio dada a insuficiência de tempo entre a adição de redutor e a leitura do potencial. A curva de Tribalat esboça um outro degrau (que a presente curva simplesmente sugere) para quatro equivalentes, facto que é interpretado pela autora como uma possível dismutação de Re(IV) em Re(VII) e Re(III) , mas não quantitativa e muito lenta.

A curva da redução potenciométrica está representada na Fig. 4.7. Esta curva, tal como as dos ensaios precedentes, não é perfeita pois as leituras foram feitas, e as amostras colhidas, 30 minutos depois de cada adição de redutor, enquanto as obtidas por Tribalat foram baseadas em leituras feitas 24 horas depois da adição. Comparando a presente curva com a

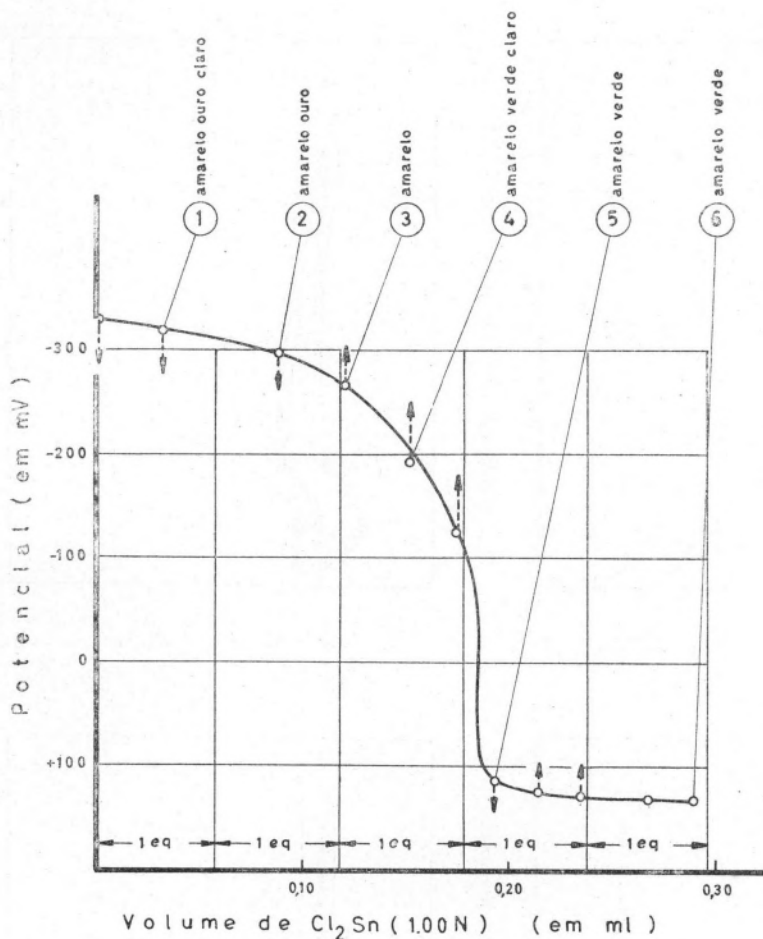


FIG. 4.7—Curva de redução potenciométrica de uma solução de ReO_4NH_4 ($\approx 0,013\text{ M}$) por Cl_2Sn (1,00 N) em meio clorídrico ($\approx 10\text{ N}$).

Os resultados obtidos estão grãficamente representados na Fig. 4.8.

4.1.4—QUARTA EXPERIÊNCIA — Com o fim de investigar o que se passava após a redução fizeram-se dois ensaios:

1.^o ensaio — Quatro dias após o fim da segunda experiência (4.1.2), retiraram-se três gotas da solução respectiva, que não tinha sido guardada ao abrigo do ar, e executaram-se três ensaios de cromatografia

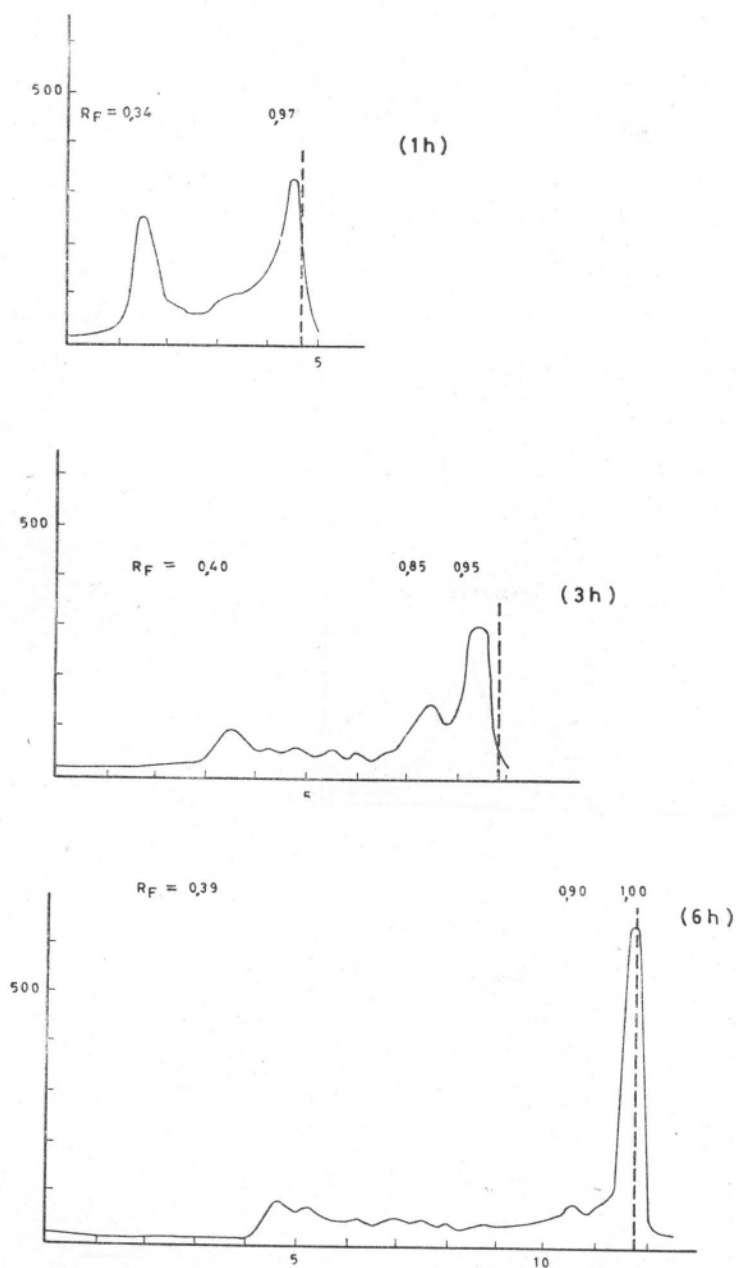


FIG. 4.10 - Radiocromatogramas de ^{186}Re obtidos após cromatografias de 1, 3 e 6 horas de uma solução clorídrica (4 N) de ReO_4NH_4 que tinha sido reduzida 4 dias antes com excesso de Cl_2Sn e usando como eluente n-butanol saturado de ClH (4 N).

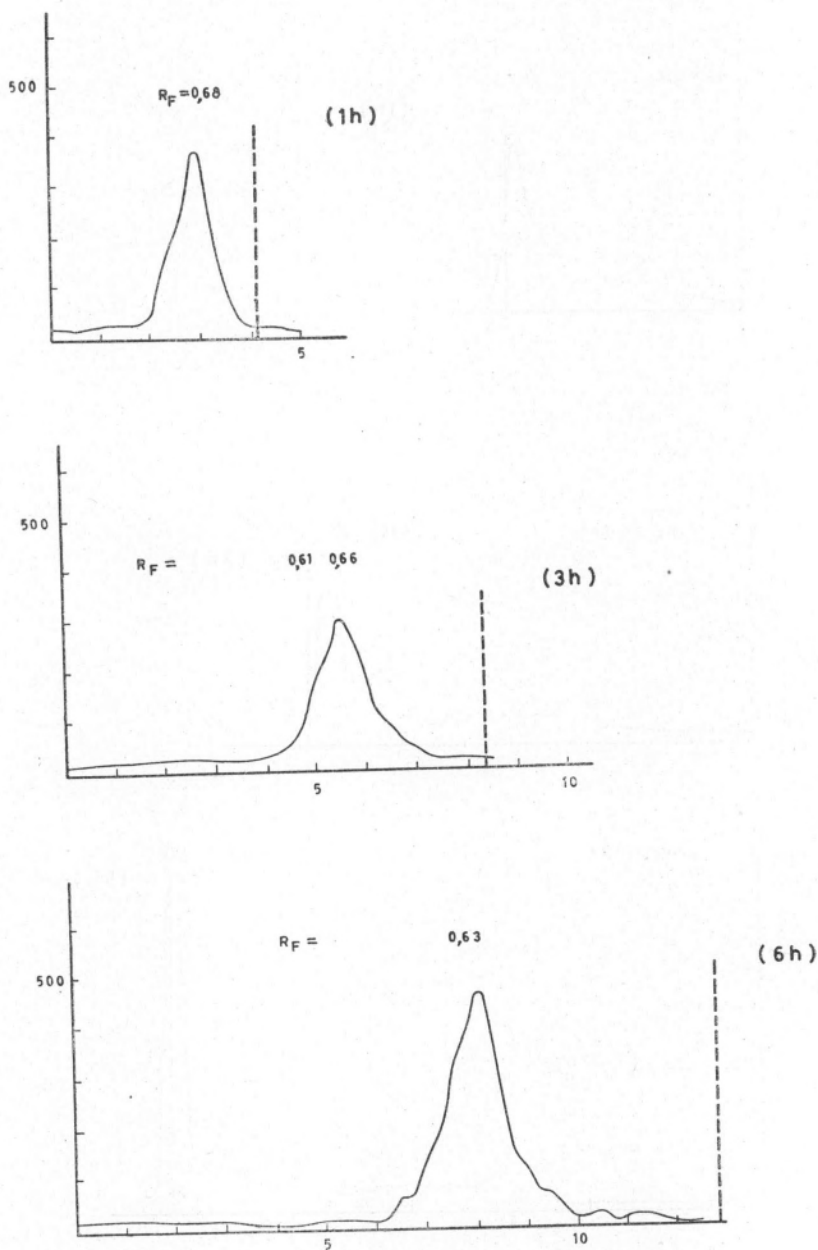


FIG. 4.11 - Radiocromatogramas de ^{186}Re obtidos após cromatografias de 1, 3 e 6 horas de uma solução clorídrica (10 N) de ReO_4NH_4 que tinha sido reduzida 24 horas antes com excesso de Cl_2Sn e mantida em atmosfera inerte, usando como eluente n -butanol + ClH (10 N) (1:1).

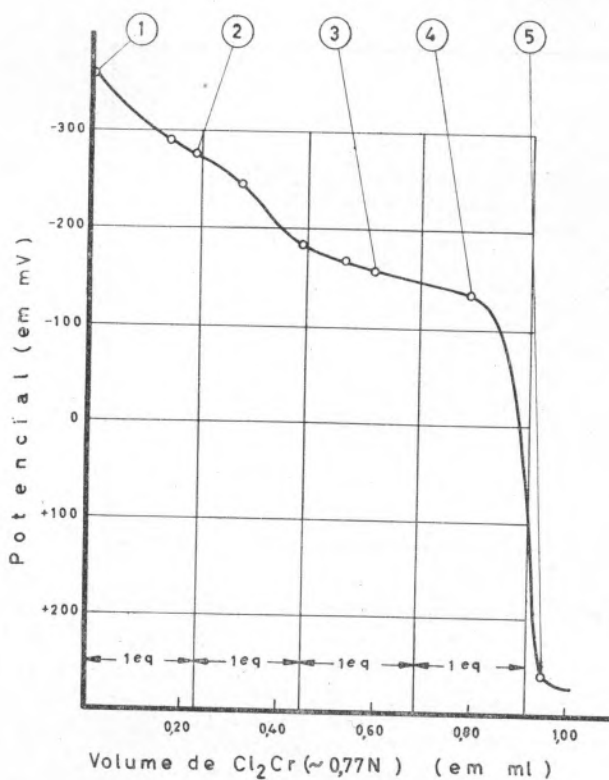
de uma, três e seis horas, respectivamente, empregando como eluente n-butanol + ClH (4 N).

2.º ensaio — Um dia depois do fim da terceira experiência (4.1.3), retiraram-se três gotas da solução respectiva que tinha sido guardada sob borbulhamento de azoto e executaram-se três ensaios de cromatografia de uma, três e seis horas, respectivamente, empregando como eluente n-butanol + ClH (10 N).

Os resultados são representados gráficamente nas Figs. 4.10 e 4.11, respectivamente.

4.1.5 — QUINTA EXPERIÊNCIA — Para tentar obter resultados acerca do rénio trivalente, foi feito este último ensaio em que se seguiu uma técnica semelhante às anteriores, empregando o Cl_2Cr como redutor e uma solução clorídrica (10 N) de ReO_4NH_4 , pois de acordo com os resultados de Tribalat se obtém assim a redução à valência + 3.

As condições do ensaio foram as seguintes:



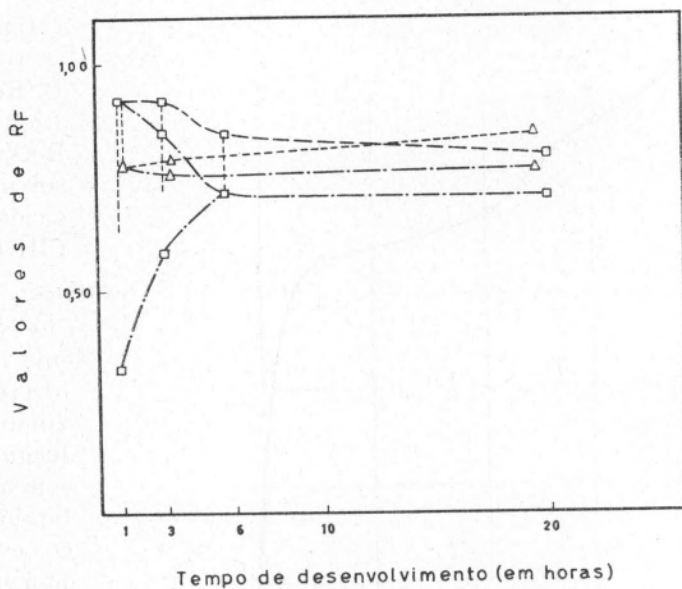
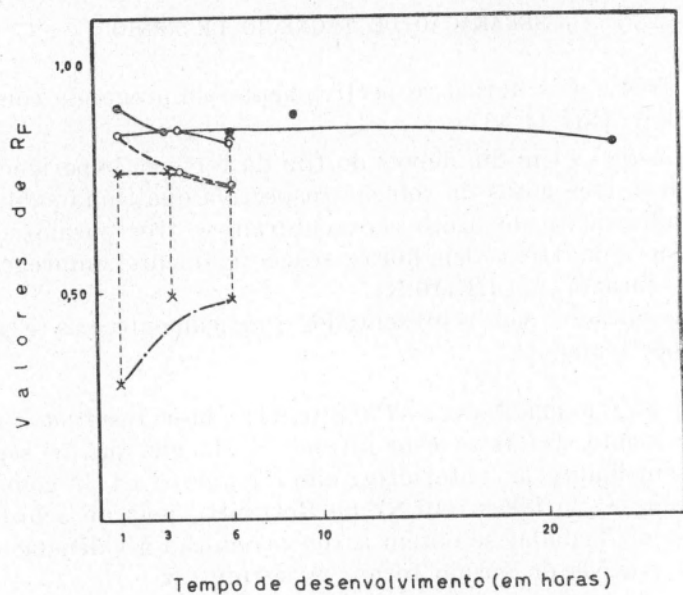
Solução de rénio:

cerca de $17,7 \times 10^{-5}$ M de (^{186}Re) sob a forma de ReO_4NH_4 , dissolvido em cerca de 5 ml de ClH (10 N).

Solução redutora:

Cl_2Cr ($\approx 0,77\text{N}$) em ClH (10 N), obtido reduzindo uma solução de Cl_3Cr com amálgama líquido de zinco e mantendo-a em atmosfera inerte em contacto com o amálgama. A titulação foi feita imediatamente antes e depois da operação.

FIG. 4.12 — Curva de redução potenciométrica de uma solução de ReO_4NH_4 ($\approx 0,039$ M) por Cl_2Cr ($\approx 0,77$ N) em meio clorídrico (≈ 10 N).



- | | | | |
|---------|---------------|---|----------|
| — | Valência 7 | ● | Ensaio 1 |
| - - - | Valência 5 | ○ | Ensaio 2 |
| - · - · | Valência 4 | × | Ensaio 3 |
| - - - | Valência 3(?) | □ | Ensaio 4 |
| - · - · | | △ | Ensaio 5 |

FIG. 4.14—Variação de R_F com a duração da cromatografia segundo os valores obtidos na Fig. 4.13.

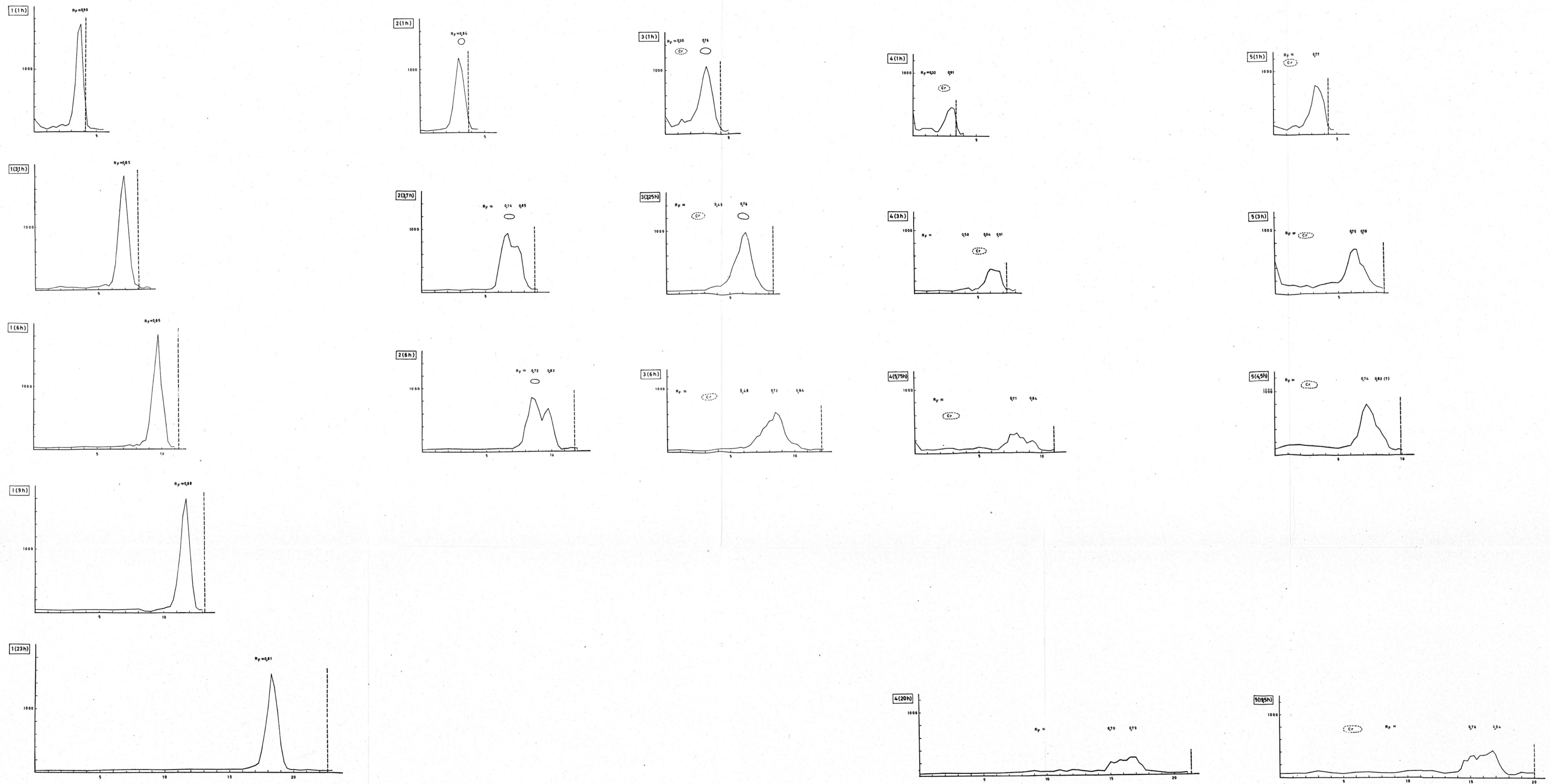


Fig. 4.13 - Radiochromatogramas de ^{180}Re recolhido nos pontos indicados na Fig. 4.12 e desenvolvido com n-butanol+ClH (10 N) (1:1).

Eluente cromatográfico: n-butanol + ClH (10 N) (1:1), em atmosfera inerte (CO₂)

Os resultados obtidos estão grãficamente representados na Fig. 4.13.

4.1.6 - CRÍTICA DOS RESULTADOS OBTIDOS NAS CINCO EXPERIÊNCIAS ANTERIORES

Valência + 7

1 — As curvas dos ensaios 1 das Figs. 4.4 e 4.14 dão a variação do R com o tempo de eluição do Re (VII). Pode assim constatar-se que enquanto em butanol + ClH (4 N) o R_F sobe com o tempo até atingir o valor 1 que mantém em seguida, em butanol + ClH (10 N) o R_F desce com o tempo, tendendo para um valor entre 0,60-0,80.

Conforme se depreende dos radiocromatogramas respectivos, as manchas com o solvente 4 N são mais curtas do que as do solvente 10 N.

Valência + 6

2 — A valência 6, que parece ser extraordinariamente instável, a ser observada só o poderia ser durante a adição do primeiro equivalente de redutor e de preferência no eluente 4 N, pois em meio 10 N sabe-se (Tribalat) que a redução à valência 5 é muito rápida.

Observando com atenção os radiocromatogramas referentes aos ensaios 2 e 3 da 1.^a experiência (Fig. 4.2), notam-se duas manchas próximas uma da outra, tendo de permeio o máximo da curva do rénio, o qual é incolor.

Poderia admitir-se a formação de uma valência + 6 e até possivelmente + 5, pois a adição do redutor faz baixar muito o potencial que em seguida vai subindo lentamente como se vê na Fig. 4.1. Talvez as duas manchas observadas correspondam uma à valência 6 e outra à valência 5. O máximo da curva continua a marcar sem dúvida a valência 7.

Com o decorrer da eluição, ou por dismutação ou por oxidação, outras manchas tendem a transformar-se na valência 7, ou a comportarem-se como ela.

Dada a evolução que se nota nos cromatogramas, seria mais de admitir que se alguma das manchas representa a valência 6, seja a mancha superior, pois a inferior deverá ser da valência 5.

3 — É curioso notar, o que vem reforçar a hipótese posta anteriormente, que nos ensaios realizados em meio 10 N (1.^a experiência-ensaios 2 e 3; 3.^a experiência-ensaio 1; 5.^a experiência-ensaio 2) se observa

sòmente o máximo incolor de Re (VII) e a mancha amarela (que com o tempo passa a ser negra) com R_f inferior ao da valência 7, e que deverá ser de Re (V).

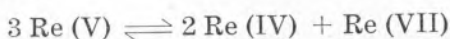
Valência + 5

4 — Esta valência que é muito mais estável em meio 10 N do que em meio 4 N, deverá ter neste meio uma passagem mais fugaz do que naquele. Com base nesta circunstância e comparando os radiocromatogramas correspondentes aos ensaios 2, 3 e 4 das Figs. 4.2 e 4.3, é possível tentar uma interpretação para os resultados obtidos.

Nos ensaios 2 e 3, em que só deveriam existir as valências 7 e 6, já aparece a valência 5 pela brusca descida de potencial que se nota imediatamente a seguir à adição do Cl_2Sn , atingindo-se assim o valor necessário àquela redução. Como as gotas para os ensaios cromatográficos foram retiradas ainda antes de se atingir o equilíbrio do potencial, é natural que a valência 5 formada se vá transformando nas valências 6 ou 7, conforme aconteceria se se mantivessem na solução. Este facto é perfeitamente visível nos ensaios 2 e 3 em meio 4 N, enquanto que é menos notório em meio 10 N, pois aí a grande estabilidade da valência 5 impede essa transformação.

Já porém na 3.^a experiência (ensaio 1) se observa uma transformação completa da valência 5 na 7, o que deve ser atribuído à muito menor concentração da solução em rénio.

Sabendo-se que Re (V) se dismuta segundo



com maior ou menor rapidez segundo as condições, não é possível saber até que ponto é que as curvas que se admitiu serem de Re (V) o são realmente, ou representam misturas de Re (IV) e Re (VII).

5 — No ensaio 4 da 1.^a experiência assiste-se ao aparecimento da valência + 4, quando na verdade esta ainda não deveria existir.

A lentidão da reacção com o Cl_2Sn é a causa deste facto, como já se indicou na alínea anterior.

Abstraindo porém da pequena fracção de Re (IV) formada, nota-se a mesma evolução já citada: em meio 4 N (Fig. 4.2) o Re (V) transformando-se rapidamente nas valências 6 (?) e 7; em meio 10 N (Fig. 4.3) essa transformação é muito lenta embora visível nos radiocromatogramas.

Valência + 4

6 — Esta valência aparece pela primeira vez, embora teoricamente ainda não devesse existir, no ensaio 4 da experiência 1 e no ensaio 3 da experiência 3, por razões já expostas.

Na experiência 2 não se observa este comportamento dada a pequena concentração de rénio na solução.

Nas soluções concentradas em rénio (experiências 1 e 5), o aparecimento da valência 4 é acompanhado de uma precipitação (parcial) do que se supõe ser ReO_2 , de cor castanha-escura, óxido este que acaba por se dissolver com o tempo.

Nos cromatogramas destas soluções observam-se:

- uma mancha castanha na origem, que deverá ser ReO_2 precipitado, mas que se vai dissolvendo progressivamente;
- uma mancha de cor rósea de baixo valor de R_F que provavelmente será o produto resultante da dissolução de ReO_2 em ClH ;
- uma mancha amarela de R_F ligeiramente superior ao da rósea e que parece ser resultante da transformação da anterior;
- uma zona de transformação da mancha amarela anterior, noutra, ou outras, de R_F elevado.

7 — A relação entre os máximos de cada radiocromatograma vem confirmar as hipóteses que tinham sido postas no capítulo 3:

- as manchas amarelas de baixo R_F , que se confirmaram ser de Re (IV) , transformaram-se progressivamente em manchas de R_F mais elevado;
- em meio mais ácido há uma maior tendência para se conservarem dois máximos, enquanto que em meio menos ácido a tendência é a junção de todas as manchas numa só que se comporta como Re (VII) .

Valência + 3

8 — Esta valência, conforme mostrou Tribalat, só se pode atingir com o Cl_2Cr ou pela redução com amálgamas. Como é muito facilmente oxidável, pode ser que se tenha alterado durante a cromatografia apesar das precauções tomadas e já indicadas.

Um facto porém chama a atenção: quando se executa o ensaio 4 da experiência 5, nota-se uma subida brusca do R_F do máximo, em relação ao ensaio 3 em que ainda não deverá existir Re (III) .

Esse máximo, que ao fim de uma hora de cromatografia é ainda compacto, vai-se com o tempo dividindo em dois, a princípio com predomínio do de R_F menor mas depois transformando-se no de R_F maior.

Seria assim de admitir que o Re (III) tenha um R_F elevado, da mesma ordem de grandeza do Re (VII), devendo portanto ser uma espécie aniônica.

Alguns ensaios cromatográficos realizados com uma solução clorídrica (10 N) de ReO_4NH_4 que tinha sido tratada com um excesso de Cl_2Cr , revelaram a mancha de rénio quase na frente do solvente, ligeiramente adiante da mancha de Re (VII), parecendo confirmar assim a hipótese de que o Re (III) deverá ter um R_F igual ou superior ao do Re (VII), embora não seja possível uma separação cromatográfica.

Admitindo, como indica Tribalat, que em meio muito ácido se possa dar a dismutação



poderia explicar-se assim a subida brusca dos R_F no momento em que começa a formar-se Re (III), e a desapareção total das manchas de baixo R_F que são devidas a Re (IV).

9 — A 4.^a experiência foi realizada com o fim de ver o que se passava após a adição de um excesso de redutor que se deixava actuar durante bastante tempo.

No primeiro ensaio desta experiência abandonou-se a solução que se usou em 4.1.2 durante quatro dias num copo tapado com um vidro de relógio. Se se compararem os cromatogramas agora obtidos com os então conseguidos (6.^o ensaio, Fig. 4.6), nota-se que a redução foi mais completa pois os dois máximos da curva de agora são quase iguais enquanto na curva 6 (1 h) da Fig. 4.6 havia uma grande diferença. Porém a evolução da cromatografia em 3 e 6 horas é semelhante à então obtida.

O facto da solução abandonada durante 4 dias não ter acusado oxidação pelo ar, prova o facto já conhecido de as soluções de Re (IV) serem muito estáveis. Não parece portanto ser de admitir que a transformação da mancha inferior de Re (IV) na mancha superior seja uma oxidação como a princípio se admitiu pelo facto dos R_F da mancha superior serem semelhantes aos do Re (VII). Esta experiência provou também que a espécie iónica de Re (IV) que tem o R_F baixo é estável em solução.

No segundo ensaio desta 4.^a experiência provou-se que o excesso de redutor em meio clorídrico 10 N conduziu a uma espécie iónica única que se mantém ao longo da cromatografia. O R_F determinado de 0,63 a 0,68 deverá ser considerado o do Re (IV) neste meio.

10 — Embora não seja possível separar em boas condições as valências, verifica-se contudo que é a cromatografia ao fim de 3 horas que conduz a separações mais nítidas. Com o decorrer do tempo as diversas manchas vão-se juntando e acabam por confundir-se.

11 — A experiência efectuada com Cl_2Cr teve, além da utilidade já citada, a de mostrar que a presença de iões estranhos na solução a cromatografar não afectava grandemente o resultado. A princípio admitiu-se que, dado que o Sn (II) ou Sn (IV) em meio clorídrico se comportam de uma forma semelhante ao Re (VII), poderia haver interferência nos cromatogramas das espécies reduzidas de rênio. Contudo verificou-se que os resultados obtidos com Cl_2Cr foram semelhantes aos obtidos com Cl_2Sn , não obstante o Cr (III) ter um comportamento cromatográfico muito diferente do do rênio, o que prova assim a não interferência do catião do redutor.

4.2 — *Cromatografia de soluções clorídricas de rênio reduzidas por Cl_2Sn*

Executaram-se alguns ensaios em condições especiais para permitir esclarecer melhor os resultados obtidos no capítulo 3 (3.4.5) e na alínea anterior (4.1). Foram geralmente usadas soluções concentradas de rênio para que se pudessem observar as diversas manchas coradas e as suas transformações.

Foram cromatografadas soluções de: perrenato, perrenato tratado com Cl_2Sn em diversas proporções sendo umas soluções aquecidas e outras não, umas recentes e outras antigas; Cl_6ReK_2 obtido quer pelas reduções descritas na alínea 4.1, quer pelo método descrito por Rulfs e Meyer [51] ⁽¹⁾; de Cl_6ReK_2 tratado com um excesso de Cl_2Sn a frio ou à ebulição.

Como eluentes foram usadas as duas soluções já descritas de n-butanol e CIH (4 N e 10 N). Cada série de ensaios foi feita em duplicado sendo uma delas em atmosfera isenta de ar. Para conseguir esta atmosfera usou-se um frasco de boca larga onde se colocava o papel a cromatografar, fazendo passar em seguida uma corrente de

⁽¹⁾ Pesar cerca de 3 g de perrenato de potássio e a quantidade estequiométrica de cloreto de potássio (0,77 g) para um copo de 250 ml e juntar 100 ml de ácido clorídrico. Juntar 20 ml de ácido hipofosforoso a 50 % e cobrir o copo com um vidro de relógio. Manter a solução a uma temperatura próxima da ebulição até se tornar verde-clara; depois de ter passado pelas cores castanha e verde-suja. Filtrar a solução ainda quente para eliminar algum bióxido de rênio que se tenha formado. Evaporar a solução a cerca de 20 ml sob a lâmpada infra-vermelha e em seguida mergulhar o copo num banho gelado. Filtrar o sal de cor verde brilhante por um cadinho filtrante, lavar duas vezes com álcool etílico e outras duas com éter etílico. Secar primeiramente ao ar e finalmente numa estufa a 110° C.

azoto durante 10 minutos. Só então era lançado por um tubo que atravessava a rolha do frasco e ia até ao fundo do mesmo, o eluente que se pretendia experimentar.

As observações da posição da frente do solvente e das manchas eram feitas a intervalos de tempo regulares (começou-se por 15 minutos, depois 30 e finalmente de hora em hora) e eram facilitadas por uma escala transparente previamente colocada na parede do recipiente cromatográfico. As cores de cada mancha eram também registadas.

Para não alongar demasiado o presente trabalho, foi suprimida a descrição detalhada das observações feitas, e apresentadas somente as conclusões que se tiraram.

4.2.1 — Quando se efectuou a cromatografia de ReO_4^- com butanol + ClH (10 N) em atmosfera isenta de ar, observou-se que a mancha de rénio, que em todos os outros ensaios é incolor, apresentava a cor castanha-escura. O seu R_F era de 0,78, isto é, sensivelmente inferior ao determinado nas mesmas condições [1] ($0,88 \pm 0,05$). Nada de semelhante foi observado quando se cromatografou com butanol + ClH (4 N) em atmosfera isenta de ar.

Tudo parece indicar que em meio fortemente ácido e na ausência de ar, o Re (VII) sofre uma redução, provavelmente do mesmo tipo da que sofre o tecnécio em condições semelhantes, com a única diferença de que este último elemento é reduzido pelo ClH mesmo na presença de ar.

É interessante notar que parece ser esta a primeira notícia da redução do Re (VII) pelo ácido clorídrico.

4.2.2 — Ao tratar uma solução clorídrica de Re (VII) por uma pitada de Cl_2Sn sólido, observa-se a formação de uma cor azul que se mantém se não se agitar a solução. Com a agitação a cor passa a verde esmeralda, depois a amarelo forte e finalmente a castanho.

Aquela cor azul deverá, logicamente, ser ou a de Re (VI) ou de uma outra espécie iónica de Re (V).

Tendo cromatografado esta solução em meio clorídrico 10 N, pôde observar-se no início da eluição que uma mancha azul-clara caminhava com a frente do solvente, seguindo-se-lhe ligada uma mancha verde-esmeralda.

Se a cor azul for correspondente à valência 6 como pode admitir-se, este facto vinha confirmar a hipótese que se apresentou em 4.1 de a valência 6 (mancha azul) caminhar na frente do solvente e a valência 5

(mancha verde) caminhar a seguir, estando entre as duas a valência 7 (incolor).

É curioso notar que quando se cromatografavam soluções de rênio que tinham sido tratadas a quente com Cl_2Sn em excesso, se observavam as mesmas manchas azul e verde, que eram agora seguidas pela mancha amarela já conhecida e finalmente a mancha castanha que ficava na origem.

4.2.3 — Confirmou-se que a mancha castanha que fica retida na origem é de bióxido de rênio e que a mancha rosa que aparece entre aquela e a amarela de Re (IV) é um estado de transição entre o bióxido de rênio e o complexo amarelo de Re (IV) .

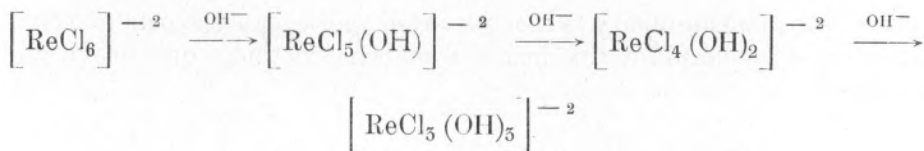
Na verdade a mancha castanha só se consegue quando se reduz o perrenato com um excesso de cloreto estanoso, obtendo-se assim uma solução castanha-avermelhada. Se esta solução for abandonada ao ar a sua cor vai-se alterando e acaba por, ao fim de várias horas, se tornar amarela.

O trabalho de Maun e Davidson [58] conclui «que o bióxido de rênio em solução existe em mais do que uma forma; que uma ou mais das formas coradas iniciais são convertidas em formas menos absorventes, e que uma vez que estas formas iniciais não são reprodutíveis a substância não é uma espécie bem definida». Os resultados cromatográficos obtidos no presente trabalho mostram bem que essa solução escura obtida por redução de ReO_4^- é uma mistura de várias substâncias.

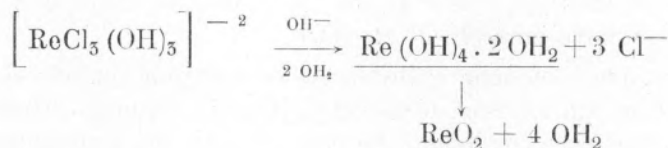
Os mesmos autores são de opinião que os compostos amarelo-castanhos de Re (IV) obtidos por redução de ReO_4^- com o ião estanoso, ou os compostos castanho-amarelos obtidos por dissolução de bióxido de rênio em ácido clorídrico, diferem do hexaclororenato (IV) (ReCl_6^{-2}) que é a forma menos reactiva de Re (IV) , porque contêm algumas ligações rênio-oxigénio em lugar de conterem unicamente ligações rênio-cloro como este último ião contém. E uma vez que os estudos dos espectros de absorção mostram haver várias espécies amarelo-castanhas de Re (IV) , admitem aqueles autores a existência ou de uma série de iões hidroxilados do tipo $[\text{Re Cl}_{6-n}(\text{OH})_n]^{-2}$, ou uma série de polímeros com ligações rênio-oxigénio-rênio.

No trabalho já citado de Rulfs e Meyer [51] é feito o estudo da hidrólise do hexaclororenato (IV) por meio duma titulação condutimétrica, chegando os autores à conclusão de que não há qualquer reacção entre o rênio e os grupos hidroxilos para além da adição de

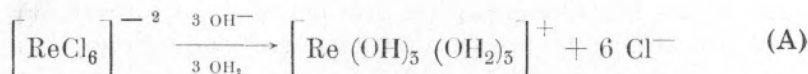
quatro equivalentes da base. Considerando o tipo de complexos propostos por Maun e Davidson, os autores eram levados a exprimir a hidrólise pela seguinte cadeia de reacções:



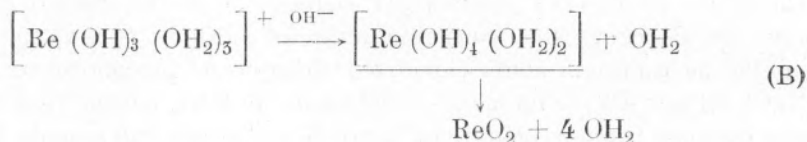
e pela adição de um quarto hidróxilo



Como porém esta interpretação provocaria um brusco aumento de condutibilidade ao adicionar o quarto equivalente de OH^- devido à libertação de três iões cloreto, facto este que não se verifica, propõem então os autores estas outras transformações que, pelo menos, interpretam satisfatoriamente os factos registados:



e após a adição de um quarto hidroxilo



Os factos registados no presente trabalho parecem favorecer esta interpretação.

Verificou-se nos ensaios de electroforese a tendência catiónica que tinha a mancha castanha obtida por redução de $\text{Re}(\text{VII})$ em meio clorídrico por ião estanoso e a sua transformação gradual em composto aniónico. Em cromatografia viu-se a mancha castanha-escura que fica na origem, e que seria ReO_2 , e a mancha castanha que se forma a partir desta, o que indica uma espécie já solúvel, seguida da mancha rosa e da mancha amarela. Dado o baixo valor do R_f destas manchas, é de

crer que se trate de espécies catiónicas, o que estava em desacordo com a primeira interpretação de Rulfs, mas em perfeito acordo com a segunda. Basta para isso que se considere as reacções de hidrólise (A) e (B) em sentidos inversos, para se compreender a formação de espécies primeiramente catiónicas e passando mais tarde a aniónicas. O fluxo permanente e ascendente de iões cloreto que se verifica no fenómeno cromatográfico é favorável à transformação do composto inicial insolúvel em espécies iónicas. Além disso, o facto destas espécies terem R_F diferentes, obriga ao afastamento umas das outras e portanto ao rompimento de equilíbrios, condição que favorece a transformação gradual que se observa em todos os radiocromatogramas na zona compreendida entre a origem e a mancha amarela de Re (IV). O facto dessa zona apresentar máximos e mínimos e não um declive regular, está de acordo com a hipótese de diversas espécies iónicas.

Em certos ensaios em que se utilizou uma solução suficientemente concentrada e em que se fez um desenvolvimento suficientemente prolongado para permitir a quase desapareição da mancha da base, notava-se uma pequena zona mais concentrada entre a origem e a mancha rosa já citada, com faixas de ligação entre todas elas como habitualmente. Essa mancha parece notar-se nos radiocromatogramas da Fig. 4.2, em especial no ensaio 6 (13 h) e menos nitidamente nos ensaios 6 (17 h) e 6 (22 h).

Poderia admitir-se a seguinte constituição para as manchas observadas entre a origem e a mancha amarela nítida de Re (IV):

| | |
|-----------------------------------|---|
| mancha escura (fixa) | ReO_2 |
| mancha castanha (móvel) | $[\text{Re}(\text{OH})_3 (\text{OH}_2)_3]^{+1}$ |
| mancha castanha-amarela (?) | $[\text{ReCl}_2 (\text{OH})_2 (\text{OH}_2)_2]^0$ |
| mancha rosa | $[\text{ReCl}_4 (\text{OH}) (\text{OH}_2)]^{-1}$ |
| mancha amarela | $[\text{ReCl}_5 (\text{OH})]^{-2}$ |

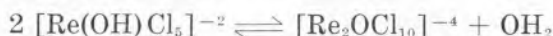
O facto de nas cromatografias em meio clorídrico 10 N estas manchas se formarem de início mas desaparecerem rapidamente, é favorável à interpretação dada, pois em meio mais ácido a destruição dos compostos intermédios da hidrólise é mais rápida.

A existência na mancha inicial destes compostos em equilíbrio é de admitir. A ser assim, ao começar a cromatografia deveria haver o arrastamento com a frente do solvente da pequena porção de $[\text{ReCl}_2 (\text{OH})_2 (\text{OH}_2)_2]^0$ existente, uma vez que este composto é eléctricamente neutro. Na verdade notam-se em quase todos os cromatogramas uns ligeiros vestígios de rénio na frente do solvente.

Ocorre sugerir que uma interpretação similar pode dar-se para o facto ainda não explicado de em certas cromatografias de molibdénio [57] aparecer uma pequena mancha azul na frente do solvente.

4.2.4 — A interpretação para o que se verificou em todas as cromatografias de soluções de rénio reduzidas da formação de uma mancha amarela inferior que se transforma gradualmente numa outra mancha superior, pelo que se nota uma zona de ligação entre as duas manchas, pode ser tentada com base no trabalho de B. Jezówsky-Trzebiatowska e St. Waïda [59]. O primeiro destes autores tinha já demonstrado num anterior trabalho [60] que a redução de perrenato em meio clorídrico concentrado, conduz à formação de dois complexos $[\text{Re}(\text{OH})\text{Cl}_5]^{-2}$ e $[\text{Re}_2\text{OCl}_{10}]^{-4}$ que se encontram em equilíbrio. Estes complexos, contrariamente ao que se passa com $[\text{ReCl}_6]^{-2}$ que é resistente mesmo em presença de água oxigenada ou permanganato de potássio, são quimicamente activos. A comparação dos espectros de absorção do composto $[\text{Re}(\text{OH})\text{Cl}_5]\text{K}_2$ que foi isolado pelos autores citados, e de soluções obtidas por redução de ReO_4^- com Cl_2Sn [58], mostra que o produto primário desta redução é o complexo hidroxilado. Também se mostra por idêntico processo que os produtos resultantes da dissolução de ReO_2 em ClH (6 M) e exposição à luz durante bastante tempo, são os complexos acima indicados.

Estabelece-se um equilíbrio:



que para temperaturas superiores a 30°C se desloca para a esquerda enquanto que para temperaturas inferiores a 18°C se desloca para a direita.

Os fenómenos observados no presente trabalho têm agora uma explicação racional: a mancha amarela inferior ($R_f = 0,20 \div 0,40$) seria de $[\text{Re}(\text{OH})\text{Cl}_5]^{-2}$ conforme já se tinha admitido na alínea anterior, enquanto que a mancha superior seria de $[\text{Re}_2\text{OCl}_{10}]^{-4}$. É perfeitamente compreensível que este complexo dada a sua mais elevada carga eléctrica tenha um R_f superior, e sendo assim, o afastamento das duas espécies destrói o equilíbrio que, por se tratar de temperaturas baixas, já tem tendência a deslocar-se para a direita como se viu acima, provocando uma transformação total da primeira espécie na segunda. A Fig. 4.10 mostra claramente que o equilíbrio das duas espécies se mantém em solução clorídrica 4 N mesmo ao fim de 4 dias, e que a transformação da primeira espécie na segunda é quase completa ao fim de 6 horas de cromatografia.

O facto da zona de ligação das duas manchas apresentar irregularidades, poderia indicar que há espécies iónicas intermédias, o que é admitido por Trzebiatowska.

4.2.5 — Após a interpretação dada anteriormente, ficava por conhecer a localização do rênio (IV) sob a forma de $[\text{ReCl}_6]^{-2}$. Para a determinar efectuaram-se ensaios cromatográficos de soluções clorídricas (4 e 10 N) de ReCl_6K_2 preparado pela técnica de Rulfs e Meyer [51] já descrita e usando como eluentes os solventes habituais: n-butanol + ClH (4 N) e n-butanol + ClH (10 N).

Com o primeiro solvente encontram-se duas manchas com R_f de 0,90 e 0,97, respectivamente, sendo a inferior de cor amarela e a superior incolor.

Após uma cromatografia prolongada (> 15 horas) aparece uma só mancha amarela na frente do solvente.

Com o segundo solvente observam-se igualmente duas manchas de R_f 0,72 e 0,83, que em cromatografia prolongada (> 15 horas) passam a 0,63 e 0,73, respectivamente.

Pela localização das manchas (ver Figs. 4.4 e 4.9), a inferior assemelha-se à que se admitia ser a valência 5 e a superior à que se supõe ser a valência 7.

Os elementos de que se dispõe não permitem determinar se as duas manchas são de $[\text{ReCl}_6]^{-2}$ e ReO_4^- , ou de duas espécies iónicas de Re (IV). Se se tratasse da primeira hipótese havia possibilidade de separar as duas valências, pois embora a diferença de R_f seja somente de 0,10, as manchas, devido à sua forma achatada, apresentam-se separadas.

4.2.6 — Em vários dos cromatogramas do capítulo 3 e em alguns deste capítulo, foi observada uma coloração rosa, por vezes mesmo lilás, na parte superior da banda de ligação das duas manchas de Re (IV). Essa banda apresentava o esbatimento da cor amarela da mancha amarela inferior e a transformação gradual em rosa. No extremo superior aparecia por vezes um bordo amarelo. Em alguns ensaios, especialmente quando se juntava um pouco de Cl_2Sn ao eluente, notava-se nos bordos inferior e laterais da mancha amarela inferior de Re (IV) o aparecimento de uma cor rosa, parecendo que à medida que o eluente subia a mancha amarela se ia transformando no composto rosa, pois a área daquela mancha ia diminuindo até desaparecer.

Três interpretações parecem poder apresentar-se:

- A — A espécie rosa seria $[\text{Re}_2\text{OCl}_{10}]^{-4}$ na qual a mancha amarela inferior de $[\text{Re}(\text{OH})\text{Cl}_5]^{-2}$ se transformava gradualmente. O bordo amarelo superior poderia ser $[\text{ReCl}_6]^{-2}$.
- B — A espécie rosa seria uma intermediária entre a amarela $[\text{Re}(\text{OH})\text{Cl}_5]^{-2}$ e a amarela do bordo superior que seria de $[\text{Re}_2\text{OCl}_{10}]^{-4}$.

C — Dado que os bordos de cor rosa são mais nítidos na presença de Cl_2Sn , poderia admitir-se que a espécie rosa era um complexo de Re (III) que tendo um R_F mais elevado tende a subir e assim a destruir a mancha amarela de Re (IV).

Os elementos disponíveis não permitem uma decisão definitiva.

4.3 — *Cromatografia de soluções clorídricas de rénio utilizando papéis impregnados de resina permutadora*

Habitualmente as espécies catiónicas exibem valores baixos de R_F em cromatografia de partição, enquanto que as aniónicas apresentam valores elevados. Se porém for utilizado para efectuar a cromatografia papel impregnado de uma resina permutadora aniónica [61], a fixação dos catiões é mais enérgica, e portanto pode assim pôr-se mais em evidência o carácter catiónico de uma espécie iónica.

Como a mancha amarela de Re (IV) se apresentava com um R_F bastante baixo, admitiu-se que fosse catiónica, como foi indicado no capítulo 3. Para verificação foram efectuados alguns ensaios com papéis impregnados de resina Dowex-50, usando para a impregnação uma solução coloidal desta resina segundo a técnica indicada por Lederer e Kertes [62].

4.3.1 — Cromatografando uma solução de Re (VII) e uma de Re (IV) obtido por redução de um perrenato em meio clorídrico (4 N) pelo Cl_2Sn , utilizando como eluentes ácidos clorídrico e sulfúrico (0,1 N e 4 N), obtêm-se os seguintes resultados:

ClH (0,1 N) e SO_4H_2 (0,1 N) — a mancha amarela de Re (IV) sobe com a frente do líquido e desaparece pouco a pouco, sendo no final revelada a cerca de 0,85 de R_F (tal como o Re (VII)), mas deixando uma cauda e uma mancha alongada desde a origem até cerca de metade do caminho;

ClH (4 N) — a mancha amarela marcha na parte superior do solvente sempre com a cor amarela e um pouco à frente da mancha de Re (VII);

SO_4H_2 (4 N) — a mancha amarela acaba por desaparecer e é revelada junto da do Re (VII).

Isto parece provar que em meio ácido diluído (0,1 N) há uma pequena fracção catiónica, embora a grande parte seja aniónica. Talvez a fracção catiónica seja proveniente da hidrólise do complexo de Re (IV) como admite Rulfs (*loc. cit.*). Porém a maior concentração

de ácido transforma todo o complexo em aniônico. Portanto, embora se tenha aventado a hipótese de a mancha amarela inferior de Re (IV) ser catiônica, mostra-se assim que essa mancha é aniônica.

O facto da mancha desaparecer rapidamente com o eluente sulfúrico, parece mostrar que a cor é característica de um complexo cloro-rênio (IV).

Alguns ensaios de electroforese de soluções de Cl_6ReK_2 em meio clorídrico, usando ClH (0,1 N) como electrólito, que foram executados simultaneamente, confirmaram que há uma espécie catiônica que se transforma gradualmente em espécie aniônica, pois observa-se um começo de movimentação da mancha para o polo negativo, e em seguida nota-se a desapareição lenta da mesma no sentido do polo positivo.

Em meio clorídrico mais concentrado a tendência catiônica deixa de observar-se.

4.3.2 — Ensaios cromatográficos com papéis impregnados e utilizando como eluentes ClH ou SO_4H_2 (4 N), permitiram separar nitidamente as duas manchas amarela e rosa de que se falou na alínea anterior, de soluções de Re (IV) tratadas com um excesso de Cl_2Sn a frio ou a quente. A mancha rosa caminha à frente da amarela, mas perfeitamente destacada desta, mostrando assim tratar-se de uma outra espécie iônica que poderia ser, como se admitiu, ou um complexo de Re (III), ou $[\text{Re}_2\text{OCl}_{10}]^{-4}$.

4.4 — *Alguns complexos de rênio tetravalente*

Não sendo conhecidos complexos de Re (VII), mas sabendo-se que o Re (IV) é facilmente complexado pois alguns complexos têm já sido descritos tais como os tartáricos [52], os oxálicos [52, 63], os gálicos [64], os ciânicos [65], etc., foi resolvido examinar a possibilidade de obter novos complexos. Pretendia-se prosseguir este estudo observando o comportamento cromatográfico e electroforético dos complexos registados e, quando houvesse novas disponibilidades de tecnécio, fazer ensaios idênticos tentando assim novos processos de separação.

O processo que foi seguido para verificar a formação de complexos de Re (IV) foi o seguinte: efectuar uma solução de ReCl_6K_2 no reagente a ensaiar e verificar se a adição de amónia produz a precipitação de $\text{ReO}_2(\text{OH})_2$ castanho-escuro, ou se não provoca qualquer precipitação, caso este que indica a formação de um complexo suficientemente estável para evitar a precipitação.

4.4.1 – ÁCIDO TARTÁRICO — Cristais de ReCl_6K_2 são facilmente solúveis numa solução concentrada de ácido tartárico, dando uma solução de cor verde-azulada. Esta solução tratada por amónia não precipita óxido de rénio hidratado, confirmando-se assim a formação de um complexo tartarato-Re (IV).

4.4.2 – ÁCIDO OXÁLICO — A solução de ReCl_6K_2 em ácido oxálico tem a cor verde e precipita com a amónia difícil e incompletamente.

Uma solução de perrenato não é reduzida por uma solução de ácido oxálico, nem mesmo após ebulição. Atendendo a que o permanganato é reduzido pelo ácido oxálico, pode admitir-se a hipótese de que o pertecnetato seja reduzido por ebulição com o ácido. Não foi possível efectuar o ensaio por falta de tecnécio.

4.4.3 – ÁCIDO GÁLICO — Observam-se exactamente os mesmos fenómenos que com o ácido tartárico, o que confirma o facto já citado [64] da formação de um complexo galato-Re (IV).

4.4.4 – CIANETO DE POTÁSSIO — Cristais de ReCl_6K_2 são facilmente solúveis numa solução de cianeto de potássio, obtendo-se uma solução de cor roxa muito escura. O aspecto é diferente do descrito por Morgan e Davies [65] que dizem obter uma solução vermelha-escura ao tratar uma solução de perrenato com cianeto de potássio e hidrazina.

Verificou-se que a acção de uma solução de cianeto sobre uma solução de perrenato, mesmo após aquecimento, não conduz a qualquer forma reduzida de rénio.

4.4.5 – ÁCIDO FOSFÓRICO — Parece haver a formação de um complexo fosfato-Re (IV), pois uma solução clorídrica de Re (IV) tratada com um excesso de ácido fosfórico xaroposo, modifica a sua cor de amarela para castanha quando tratada pela amónia, mas não precipita.

Os cristais de ReCl_6K_2 não são, porém, solúveis em ácido fosfórico concentrado, mesmo com aquecimento.

4.4.6 – ÁCIDO LÁTICO — Uma solução aquosa de ácido láctico dissolve facilmente cristais de ReCl_6K_2 , dando uma solução verde-azulada. A amónia escurece um pouco a solução, mas não precipita, o que é uma evidência de complexo lactato-Re (IV).

4.4.7 – ÁCIDO CÍTRICO — Comportamento semelhante ao do ácido láctico, evidenciando assim um complexo citrato-Re (IV).

4.4.8 – ÁCIDO FÓRMICO — As soluções de ReCl_6K_2 no ácido fórmico são escuras e estáveis relativamente à amónia, devendo por isso existir um complexo formiato-Re (IV).

4.4.9 – FORMALDEÍDO — Sendo conhecidas as propriedades redutoras deste composto, tentou-se a redução de uma solução de perrenato por aquecimento com formaldeído. Não se observou qualquer modificação.

Porém o ReCl_6K_2 é solúvel em formaldeído, com a formação de uma solução amarela que escurece quando tratada pela amónia, mas não precipita.

4.4.10 – PIRIDINA — Uma solução aquosa de piridina dissolve ReCl_6K_2 obtendo-se uma solução castanha-avermelhada. Esta solução não se altera quando se adiciona amónia, evidenciando assim a formação de um complexo.

4.4.11 – ÁCIDO HIPOFOSFOROSO E FENOL — Dissolveram-se cristais de ReCl_6K_2 em ácido hipofosforoso e em fenol. As respectivas soluções tratadas por amónia precipitaram em castanho-escuro. Isto prova que, ou não se forma complexo ou, se este existe, é pouco estável.

4.5 — *Comportamento electroforético e cromatográfico dos complexos cianeto-Re (IV) e piridina-Re (IV)*

Regista-se o comportamento destes dois complexos por terem sido os únicos estudados além do tartarato-Re(IV) que já foi descrito anteriormente. Seria contudo interessante efectuar-se o estudo dos restantes complexos.

4.5.1 – COMPLEXO CIANETO-Re (IV)

Electroforese — Utilizando como electrólitos soluções de cianeto de potássio de 10 %, 1 % e 0,1 %, respectivamente, efectuaram-se electroforeses de gotas de complexo roxo cianeto-Re (IV) obtido na alínea 4.4.4 e de perrenato.

O perrenato deslocou-se em todos os casos como anião. O complexo de Re (IV) marcha como catião o que se nota bem visto a gota ser corada. Porém quando o electrólito é CNK a 10 %, a cor desaparece rapidamente e a revelação posterior mostra que a mancha se torna aniónica. Com o electrólito de 1 % a desapareição é muito mais lenta, mas verifica-se igualmente.

Com o electrólito de 0,1 % a mancha não chega a desaparecer, embora se note uma diminuição. Num destes ensaios chegou mesmo a revelar-se uma mancha catiónica (roxa) e uma aniónica (incolor) sem qualquer zona de ligação.

Cromatografia — Foram conduzidas cromatografias dos mesmos compostos de rénio indicados na alínea anterior, usando os dois solventes seguintes:

Solvente A: etanol (80 ml) + cianeto de potássio a 10 % (20 ml)

Solvente B: butanol (80 ml) + cianeto de potássio a 10 % (20 ml)

Observa-se em ambos os solventes que fica retida na origem a mancha roxa do complexo de Re (IV) e que há uma pequena mancha incolor, que só a revelação localiza, que tem um R_f igual ao da mancha de Re (VII), não havendo qualquer ligação entre elas.

Os valores de R_f são 0,58 e 0,16, respectivamente em A e em B.

Os resultados cromatográficos confirmam os obtidos por electroforese pois o complexo roxo sendo catiónico é natural que fique retido na origem. A mancha semelhante à de Re (VII) que sobe na cromatografia e que é aniônica, deverá ser uma pequena fracção de Re (VII) que existisse já na solução original de Re (IV), a qual não é complexada pelo cianeto.

Estes resultados são duplamente interessantes pois não só revelam um complexo catiónico de rénio, o que é muito pouco vulgar, mas também fornecem um excelente método de separação das valências 7 e 4.

4.5.2 — COMPLEXO PIRIDINA-Re (IV)

Electroforese — Como electrólitos empregaram-se soluções de piridina em água a 50 %, 10 % e 1 %, respectivamente. Usaram-se gotas de perrenato e do complexo piridina-Re (IV) obtido em 4.4.10.

O Re (VII) marcha sempre aniõnicamente. O Re (IV) marcha catiónicamente na piridina a 50 %. Nos outros electrólitos além da mancha catiónica que continua a observar-se, nota-se uma mancha na origem e uma aniônica semelhante à de Re (VII), parecendo mesmo haver transformação gradual da mancha catiónica na aniônica.

Cromatografia — Foram efectuados diversos ensaios usando eluentes tais como: piridina pura, butanol + piridina (9:1), butanol + piridina + água (8:1:1). Em todos eles se notam fundamentalmente três manchas: uma que fica na origem ou sobe pouco, outra intermédia e finalmente uma outra que caminha na frente do solvente ou próximo dela. Todas têm a cor amarela sendo porém a da mancha mais elevada de cor mais carregada. Observam-se zonas de ligação entre as três

manchas o que faz crer em transformações graduais. Note-se que a mancha intermédia é a que corresponde ao mesmo valor de R_F do Re (VII).

Parece haver acordo entre os resultados obtidos na cromatografia e na electroforese. Assim a mancha catiónica seria a que exhibe um R_F baixo ou nulo, a aniónica a que tem um R_F intermédio e semelhante à do Re (VII) e a que não tem carga seria a mancha amarela forte que caminha na frente do solvente.

As zonas de ligação entre as manchas que são visíveis em cromatografia, são também visíveis em electroforese.

Não se dispõe no momento actual de elementos que permitam classificar as espécies iónicas assinaladas.

4.6 — *Reagentes de rénio (IV)*

Tendo tido necessidade de distinguir sobre o papel uma mancha de rénio (VII) de uma de rénio (IV), procedeu-se a uma investigação da acção de um grande número de reagentes utilizados em análise qualitativa, sobre manchas de Re (VII) e de Re (IV) colocadas sobre bandas de papel. As reacções eram efectuadas em meio sensivelmente neutro, alcalino e ácido.

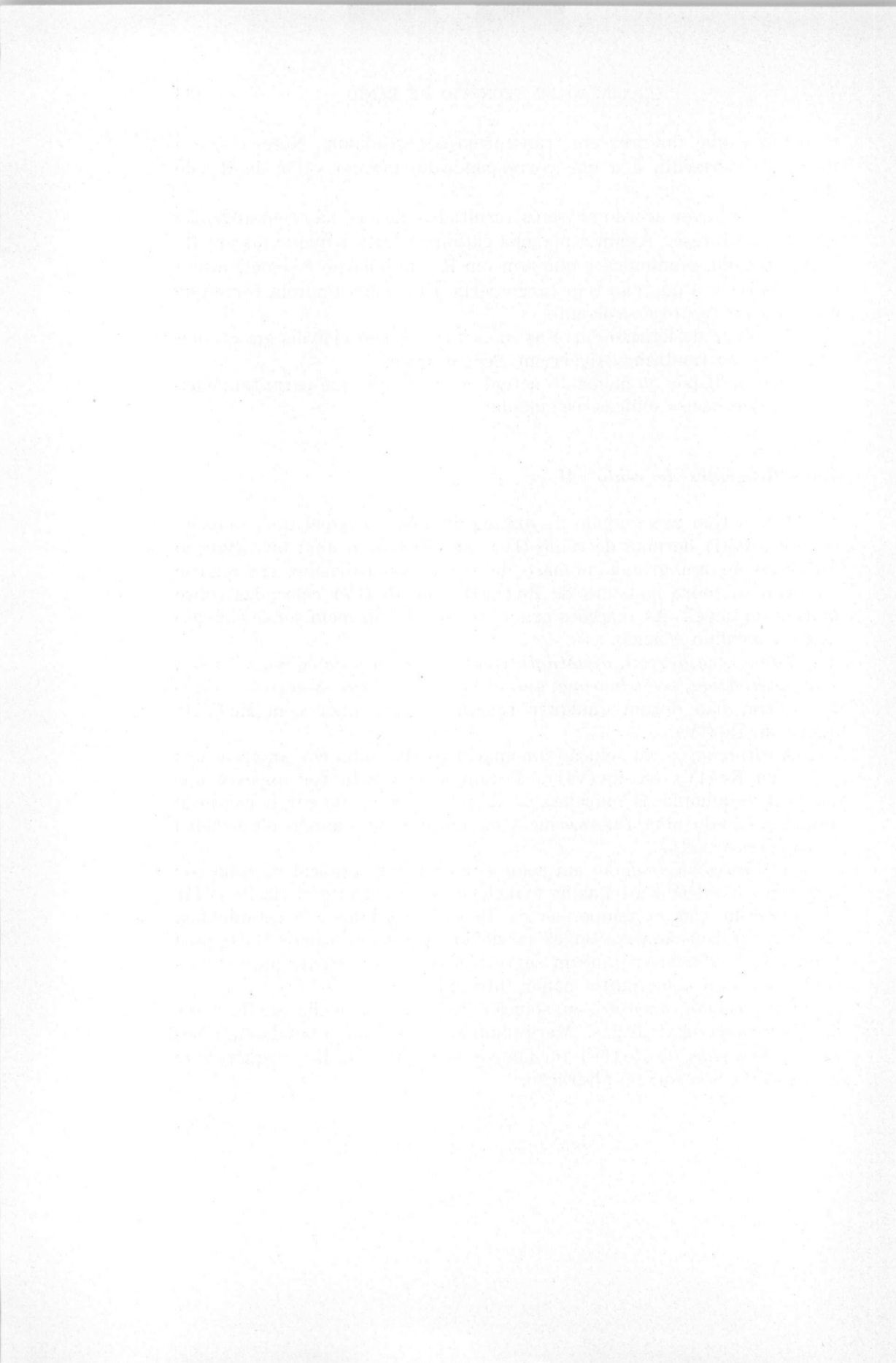
Tanino, cupferron, dimetilglioxima, rodizonato de sódio, ditizona, difenilcarbazida, fenilfluorona, quinalizarina, α -nitroso- β -naftol e α -benzoinoxima, não deram qualquer reacção corada quer com Re (VII) quer com Re (IV).

A *alizarina S* em solução amoniacal produz uma cor amarela nas gotas de Re (IV) ou Re (VII). Porém se a banda for exposta aos vapores de amónia as manchas de Re (IV) mudam de cor para verde amarelo, dando uma fluorescência da mesma cor quando observadas à luz ultra-violeta.

A *8-hidroxiquinoleina* em solução alcoólica-amoniacal dá uma cor amarela esverdeada a todas as manchas, mas enquanto as de Re (VII) desaparecem com o tempo, as de Re (IV) tornam-se acastanhadas. Esta transformação deve talvez ser devida à precipitação de ReO_2 , pois com amónia sòmente, também se verifica o aparecimento da cor castanha, embora com muito menor intensidade.

Com o *ácido rubeânico* em solução alcoólica as manchas de Re (VII) e (IV) tornam-se amarelas. Mergulhando em seguida a banda em amónia, as manchas de Re (IV) tornam-se castanhas nítidas, enquanto as de Re (VII) não sofrem alteração.

(A terceira parte deste trabalho será publicada no número 4 deste Volume).



CONTRIBUIÇÃO PARA O ESCLARECIMENTO DA ESTRUTURA DO VISNAGANO

RALHA, A. J. C. e TEIXEIRA, A. P.

Secção de Investigação do Laboratório Normal de Lisboa

A Ammi visnaga L. (Lam) é uma umbelífera que se encontra distribuída pela região mediterrânica da qual foram já extraídas diversas substâncias⁽¹⁾ derivadas da α - e da γ -cromonas. Dos compostos isolados, relacionados com a α -cromona ou cumarina, é o visnagano o representante mais importante, devido à sua acção vasodilatadora das coronárias, muito superior à da quelina e à sua baixa toxicidade.

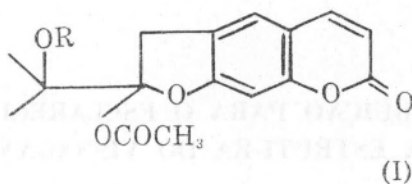
O visnagano foi encontrado pela primeira vez por Samaan [4]; mais tarde, Cavallito e Rockwell [5] conseguiram obter um produto mais puro embora ainda amorfo. Foram Smith, Pucci e Bywater [6] os primeiros a conseguirem cristalizar esta substância. Pouco tempo depois, quando procurávamos melhorar o rendimento da extracção da quelina, isolamos das águas mães, fracções mais activas que a quelina, fracções essas que, purificadas por meio de cromatografia em gel de sílica, deram um produto cristalino que fundia entre 84-6°, apresentava um espectro de absorção na região do ultra-violeta que se sobrepunha ao indicado antes por Cavallito e Rockwell (cit.) e apresentava as demais propriedades indicadas por esses autores.

Os estudos farmacológico e terapêutico do visnagano foram realizados por investigadores portugueses [3, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13] com o produto por nós isolado.

O esclarecimento da estrutura do visnagano foi iniciado por Cavallito e Rockwell (cit.) os quais lhe atribuíram uma fórmula bruta provável: $C_{20}H_{26-28}O_7$.

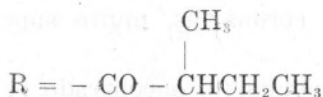
(¹) As substâncias isoladas, suas propriedades físicas e químicas e acções farmacológicas encontram-se descritas em várias revisões de conjunto [1, 2, 3].

Smith e col. [6, 14], apoiando-se nos trabalhos de Gruber e de Matzke [16, 17, 18] sobre as quelactonas (2) propuseram para o visnagano a seguinte estrutura (1):

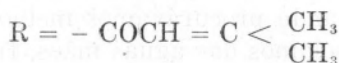


na qual R poderia variar ligeiramente. Deste modo o visnagano seria uma mistura de três substâncias muito próximas às quais os autores [14] deram os nomes de visnadina, samidina e diidrosamidina.

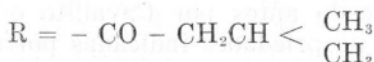
A - Visnadina



B - Samidina

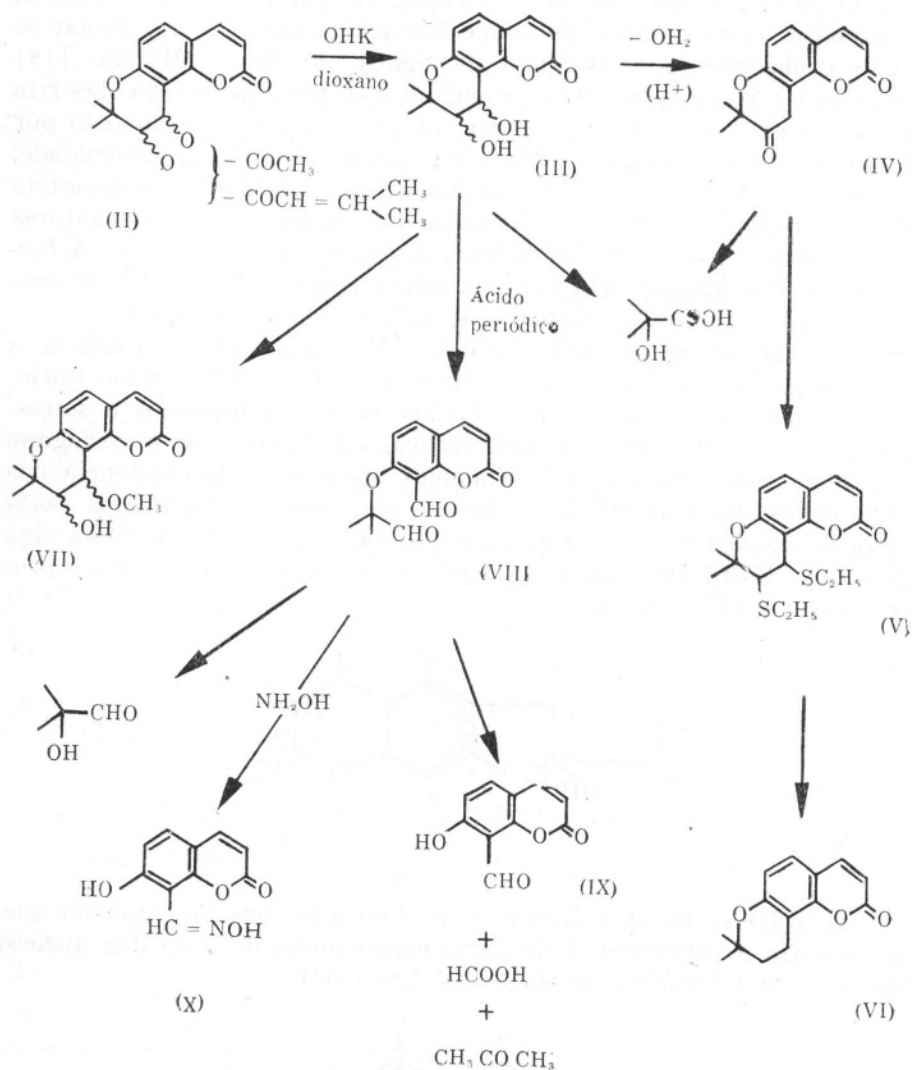


C - Diidrosamidina



(2) As quelactonas foram consideradas inicialmente [16, 17] como produtos assim existentes na Ammi visnaga e só mais tarde [18, 14] se verificou serem produtos de degradação do visnagano.

Pouco depois Benzze, Halpern e Schmid [15] propuseram uma estrutura diferente para os visnaganos (II) pelo facto de terem conseguido isolar os produtos de degradação indicados a seguir:

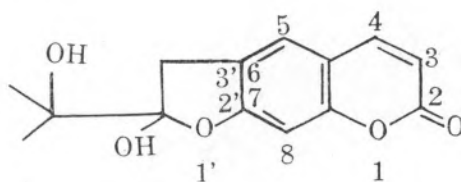


A degradação do visnagano com formação de umbeliferona-8-aldeído (IX) e especialmente a obtenção de diidroseselina (VI), pelo caminho indicado no quadro anterior, levaram os autores suíços [15] a propor essa nova estrutura na qual apenas ficava por esclarecer a posição dos dois restos ácidos e a configuração dos dois hidroxilos vizinhos.

A fracção cumarínica do visnagano, ou quelactona, teria assim a estrutura (2',3':7,8)-piranocumarínica antes sugerida por Gruber e Matzke.

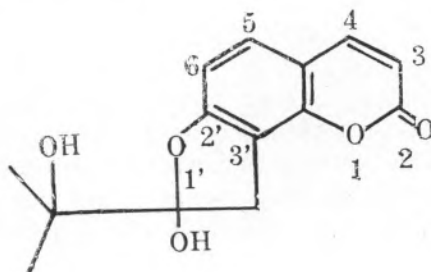
Iniciámos os estudos sobre o visnagano em 1953 e constatámos, desde o início, a existência de uma estrutura cumarínica. Ao chegar ao nosso conhecimento o trabalho de Späth, Gruber e Matzke [18] notámos as relações entre o visnagano e a metilquelactona descrita pelos autores, pelo facto de termos já obtido o mesmo composto por degradação do visnagano com soda metanólica. Uma dificuldade, porém, veio atrasar o nosso trabalho e foi o não termos conseguido obter floroglucina por fusão alcalina do visnagano. Ora os autores referidos tinham obtido esse trifenol a partir das quelactonas. A formação de floroglucina indicava a existência, muito provável, de átomos de oxigénio ligados aos carbonos 1, 3, 5 do núcleo benzénico.

O trabalho de Schmid e colab. [15] veio dar-nos também a conhecer o trabalho anterior de Smith e colab. [14] e, desse modo, as diversas estruturas propostas pelos autores americanos e suíços. Devemos confessar que, por essa altura, admitíamos ser o visnagano um único composto (não nos tínhamos apercebido da existência dos três ácidos carboxílicos de 5 átomos de carbono observados pelos autores americanos) e supunhamos que o glicol cumarínico tinha uma estrutura diidrofuranocumarínica (3',2':6,7) (XI), aliás idêntica à proposta por Smith e colab.



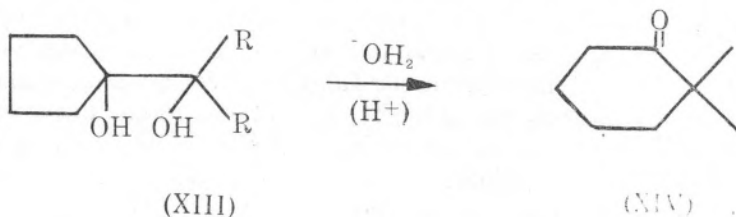
(XI)

O trabalho dos investigadores de Zurich fez-nos compreender que, a persistir a estrutura diidrofuranocumarínica, a fusão dos núcleos deveria ser diferente e do tipo (2',3':7,8) (XII).



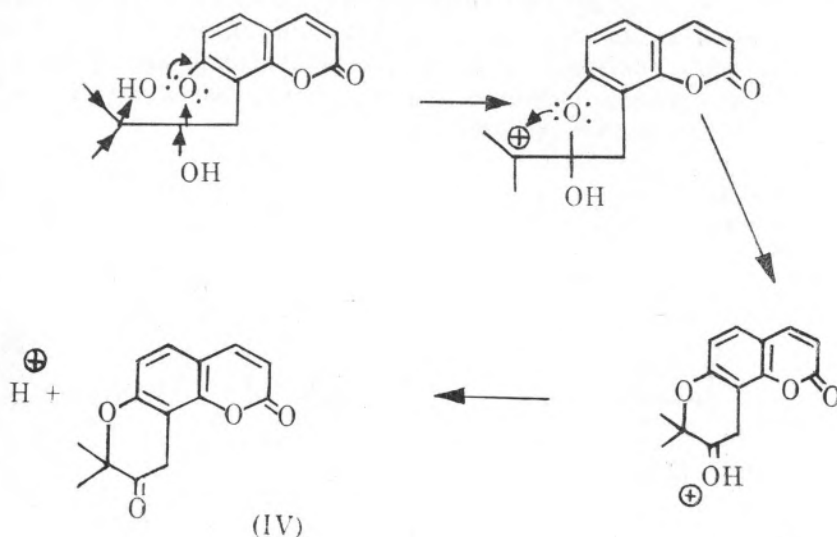
(XII)

Só ela explicaria a estrutura da cetona inactiva obtida por Späth e colab. [18] por desidratação das quelactonas com ácido bromídrico e preparada por nós também, por desidratação em meio ácido, directamente a partir do visnagano. Neste caso seria preciso admitir que durante a desidratação se daria uma transposição pinacolínica com alargamento do ciclo. Ora, a desidratação ácida de um α -glicol diterciário é, muitas vezes, acompanhada de uma modificação de estrutura. Para um glicol diterciário que tenha um hidroxilo apoiado no ciclo a transposição pinacolínica conduz a alargamento do ciclo

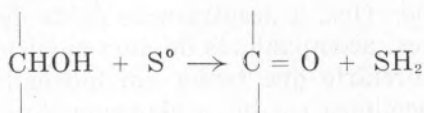


se a capacidade afinitária dos grupos R for suficientemente forte para que seja o OH extranuclear que se elimine. Com $R = \text{CH}_3$ ou C_6H_5 , por exemplo, obtêm-se unicamente a cetona ciclohexânica (XIV) [20, 21]. Os conceitos de capacidade afinitária e de aptidão migratória foram criados por Tiffeneau e colab. mas o mesmo problema pode igualmente ser abordado através do estudo comparativo dos efeitos (+ I e + T) dos grupos presentes [22].

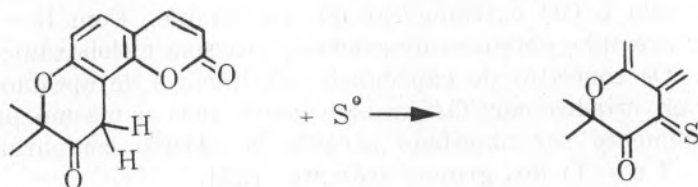
No caso da quelactona a desidratação, em meio ácido, conduziria, desse modo, à formação da diidroseselinona (IV).



Em apoio desta hipótese agora apresentada estava o facto das quelactonas não nos terem dado positiva a Reacção de Feigl, Stark e Vokac [23] característica dos alcoois secundários. Essa reacção que se passa segundo o esquema



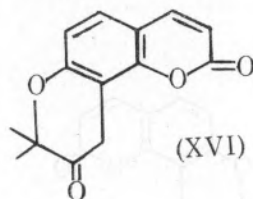
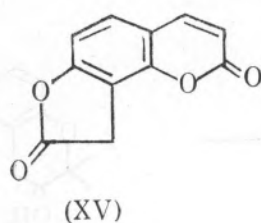
está especialmente indicada para compostos que fundam entre 120-180° e, por isso, os resultados negativos obtidos com as quelactonas⁽³⁾ que, por outro lado, mostraram ter funções alcóol quando submetidas à reacção do oxinato de vanádio [24] levou-nos a supor que os hidróxilos não estavam apoiados em carbonos secundários. Acresce que o produto da desidratação ácida do visnagano, assim como este, davam reacções positivas, embora só ao fim de muito tempo, o que se explicaria, no primeiro caso, pela existência de hidrogénios activados



e no segundo devido à existência de restos ácido carboxílico susceptíveis de se desidrogenar facilmente originando ácidos α , β -insaturados.

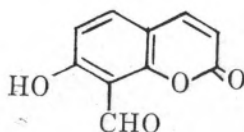
Os produtos da degradação obtidos com ácido periódico não chegavam para confirmar a estrutura piranocumarínica porque se sabe que essa reacção conduz com frequência a rearranjos das moléculas por transposições pinacolónicas [25].

Para procurar esclarecer este problema fizemos também a degradação com tetraacetato de chumbo (em meio neutro e em ácido) na esperança de conseguir respectivamente os compostos XV e XVI



⁽³⁾ Quelactona Pf = 163 - 164,5 e 176 - 178°
Metilquelactona Pf = 157 - 159°

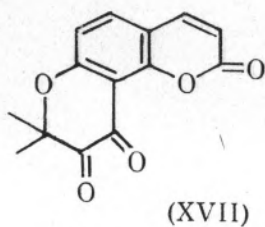
mas em qualquer dos casos isolámos sòmente o aldeído seguinte



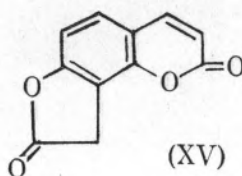
(IX)

É provável que a oxidação continue, mesmo à temperatura do laboratório, pois em qualquer dos casos os hidrogénios do carbono vizinho do carbonilo estão ainda activados pelo núcleo benzénico da cumarina.

Posto assim de lado esse caminho de elucidação da estrutura, tentamos a oxidação da quelactona com anidrido crómico em piridina. O complexo de anidrido crómico em piridina tem sido últimamente usado para oxidar selectivamente a função álcool a carbonilo quando duplas ligações ou outras funções sensíveis se encontram também presentes [26, 27]. Desta maneira seria de esperar um dos compostos seguintes (XVII ou XV):



(XVII)

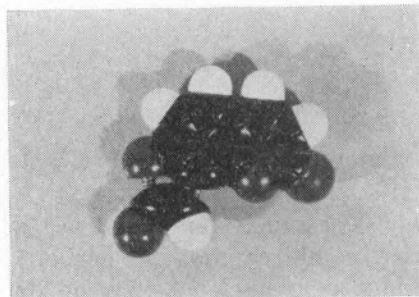


(XV)

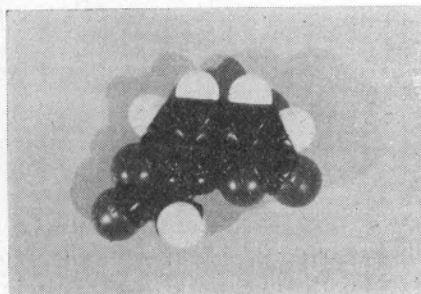
conforme a estrutura do visnagano fosse a pirano ou a furanocumarínica. A oxidação deu-se facilmente e formou-se um produto que depois de purificado deu um equivalente de neutralização⁽⁴⁾ de acordo com a estrutura XV.

(4) A análise elementar não permitiria decidir entre as estruturas XVII e XV porque os valores das percentagens de carbono e hidrogénio dos dois compostos se afastam pouco e ficam dentro dos limites de erro do método analítico.

Pelo que se expôs antes julgamos poder atribuir ao visnagano uma estrutura diester do glicol furanocumarínico XII.

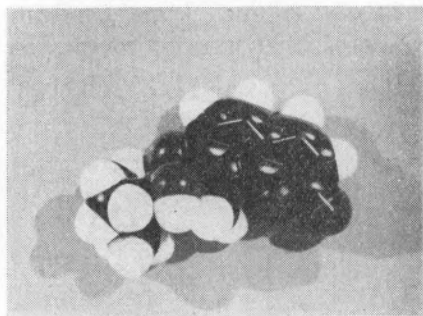


formã enólica

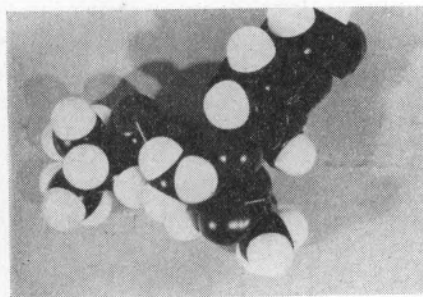


forma cetónica

Composto (XV)



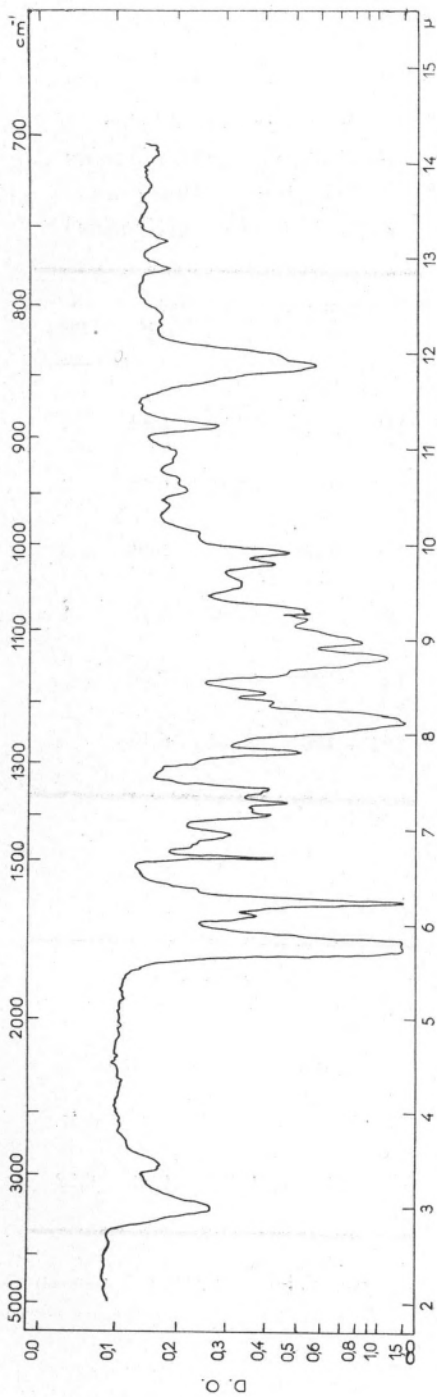
Quelactona (XII)

Visnagano
(diidrosamidina)

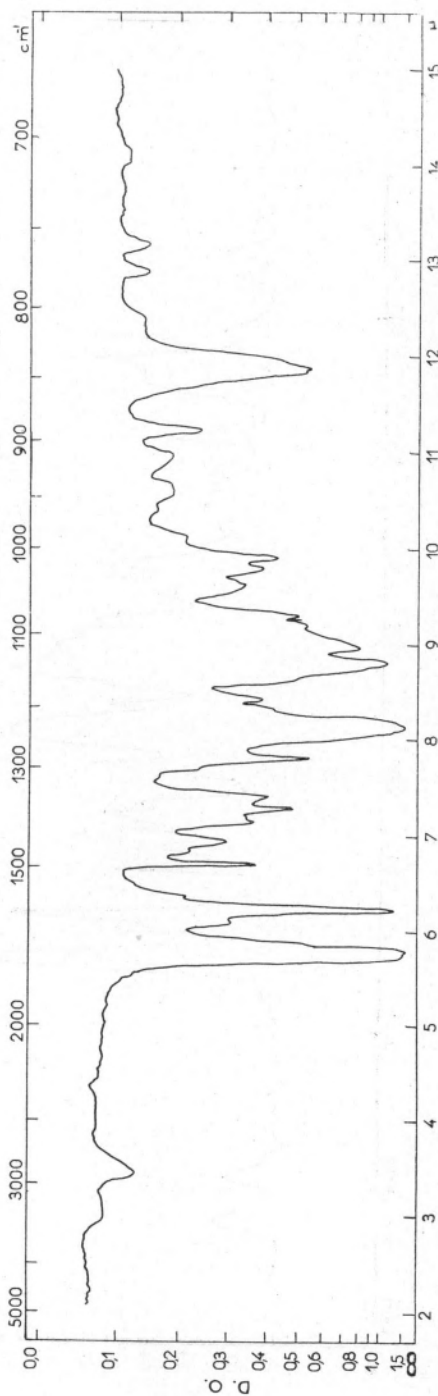
Parte Experimental

Todos os pontos de fusão estão corrigidos e foram determinados num microscópio de Koffler (precisão: até $200^{\circ} \pm 2^{\circ}$, acima $\pm 3^{\circ}$).

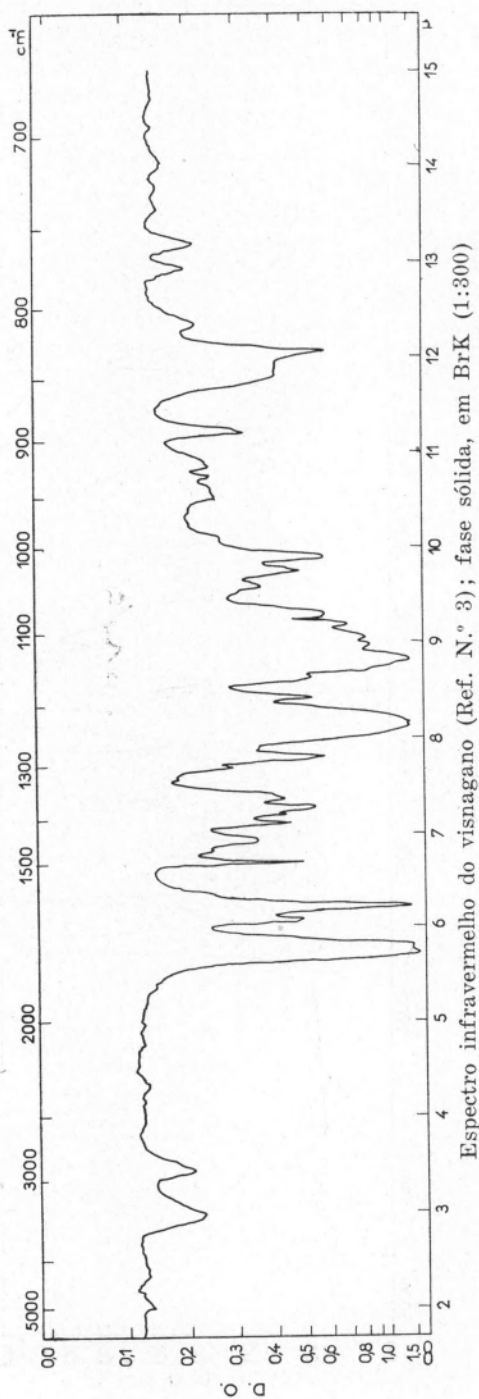
As rotações ópticas foram determinadas com um polarímetro de círculo $0,01^{\circ}$ Zeiss Winkel, os espectros (visível e ultra-violeta) com um espectrofotómetro Unicam SP 500 e (infravermelhos) com um espectrofotómetro Perkin Elmer n.º 21.



Espectro infravermelho do visnagano (Ref. N.º 1); fase sólida, em BrK (1:300)



Espectro infravermelho do visnagano (Ref. N.º 2); fase sólida, em BrK (1:300)



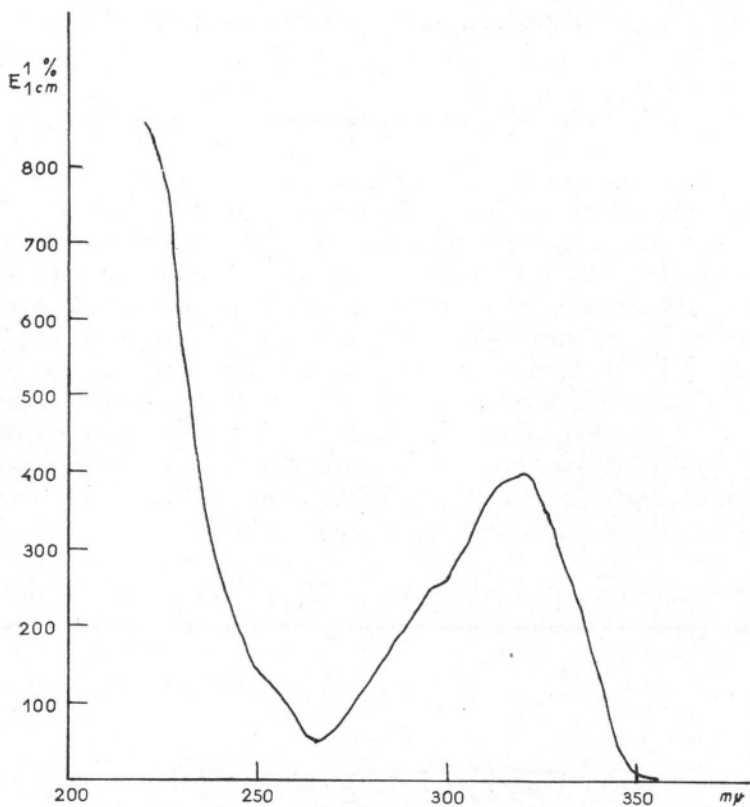
*Visnaganos obtidos
de diversas proveniências
(plantas portuguesas
espontâneas e cultivadas)*

| Visnagano P. fusão | Encontrado | | N.º Ref. |
|-----------------------|------------|------|-------------|
| | % C | % H | |
| 110 - 111° | 64,98 | 5,91 | 1 |
| 111 - 112° | 65,31 | 6,12 | 2 |
| 129 - 131° | 65,41 | 5,96 | 3 |
| 90 - 92° | 64,94 | 6,15 | 4 |
| 127 - 129° | 64,97 | 5,96 | |
| 104 - 106° | 65,31 | 6,15 | |

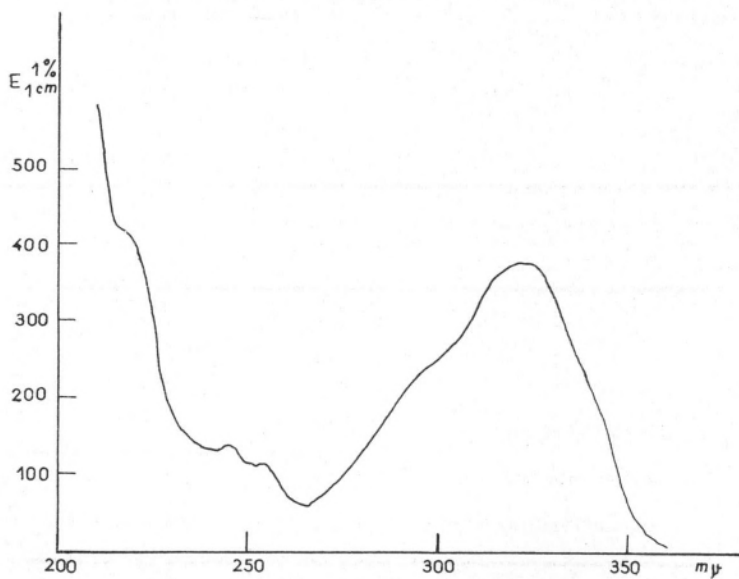
Calculado

| $C_{21}H_{22}O_7$ | | $C_{21}H_{24}O_7$ | |
|-------------------|------|-------------------|------|
| % C | % H | % C | % H |
| 65,27 | 5,74 | 64,93 | 6,22 |

Rotação $[\alpha]_{18}^D + 11,5^\circ$ (c = 4 etanol)



Espectro ultravioleta do visnagano (Ref. N.º 3) em etanol



Espectro ultravioleta do visnagano (Ref. N.º 4) em etanol

Ácidos carboxílicos obtidos por degradação do visnagano

1 g de visnagano foi dissolvido em 10 ml de metanol e adicionado de 5 ml de solução de hidróxido de potássio a 30 %. Refluiu-se a mistura durante 1 hora e depois arrefeceu-se; acidificou-se com ácido sulfúrico conc. (pH = 4) e destilou-se por arrastamento com vapor de água, sob pressão reduzida, até que o destilado não apresentasse reacção ácida. O destilado, que tinha um cheiro intenso a ácido valeriânico foi neutralizado com solução de hidróxido de sódio e evaporado até à secura. O resíduo, sais de sódio dos ácidos carboxílicos, serviu para a preparação dos ácidos hidroxâmicos respectivos (através dos cloretos de ácidos obtidos com cloreto de tionilo) que se separaram por cromatografia de papel e apresentaram valores de Rf iguais aos descritos para os ácidos acético e valeriânicos.

Cromatografia de papel do visnagano e seus produtos de degradação

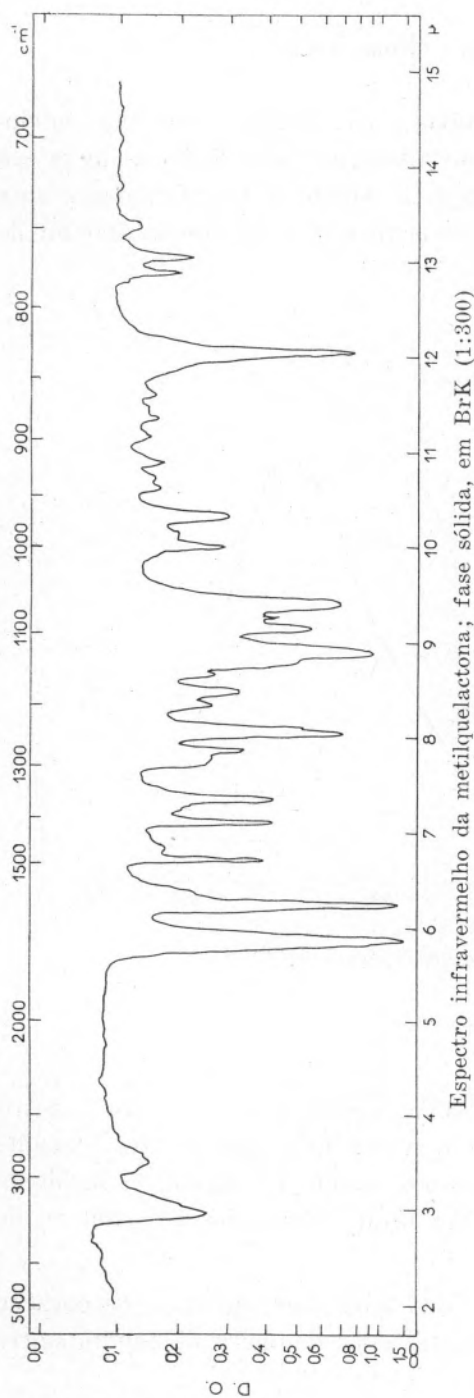
| Substâncias | Sistemas | |
|-------------------------|--|--|
| | Éter de petróleo 60°-80°, metanol, água (10:8:2) * | Álcool amílico, água, ácido acético (4:5:1) |
| Visnagano | Rf = 0,63 | Rf = 0,91 |
| Quelactona | Rf = 0,015 | Rf = 0,83 |
| Metilquelactona | Rf = 0,027 | |
| Diidroseselinona | Rf = 0,33 | |
| (Quelina) | Rf = 0,13 | Rf = 0,8 |
| (Visnagina) | Rf = 0,15 | Rf = 0,79 |

* Papel previamente embebido na fase pesada e deixado secar ao ar. A revelação é feita molhando o papel, depois de seco, com solução metanólica de hidróxido de sódio.

| Substâncias | Sistema Álcool amílico, água, ácido acético (4:5:1) |
|---------------------------------------|---|
| Ac. acetohidroxâmico (1) | Rf = 0,35 |
| Ac. valerianicohidroxâmico (1) | Rf = 0,78 |
| Ac. quelactonahidroxâmico (2) | Rf = 0,06 |

(1) Revelado com solução ácida de cloreto férrico.

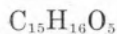
(2) Revelado por exposição aos raios ultra-violetas.



Preparação de Metilquelactona

2 g de visnagano foram dissolvidos em 20 ml de solução metanólica de hidróxido de sódio a 5%. Produziu-se imediatamente uma coloração amarela intensa. Passadas 24 horas à temperatura do laboratório diluiu-se com 50 ml de água, acidificou-se com ácido sulfúrico (Congo) e extraiu-se três vezes com 50 ml de éter. As fases etéreas depois de lavadas com pouca água, desidratadas com sulfato de sódio anidro e de filtradas, deram, por evaporação, um resíduo que cristalizou do metanol-éter. $Pf = 157.9^\circ$. Os cristais eram muito solúveis no metanol e no etanol, pouco solúveis no éter e quase insolúveis na água. Uma gota de solução alcoólica colocada sobre uma pastilha de hidróxido de sódio ou de potássio dava imediatamente uma coloração amarela.

$$[\alpha]_{18}^D + 23^\circ \quad (\text{etanol } c = 1)$$



Calc. 65,21 % C

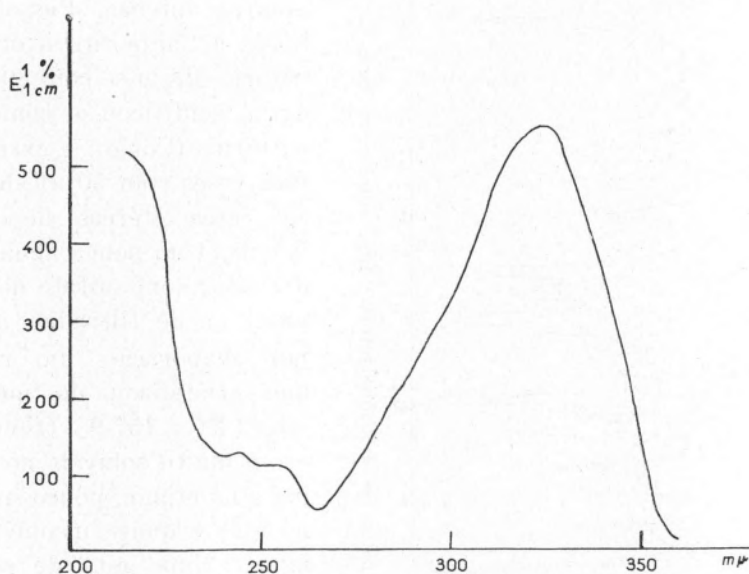
5,83 % H

Enc. 65,24 %; 65,55 % C

6,11 %; 5,85 % H

Metilquelactona e Ácidos gordos

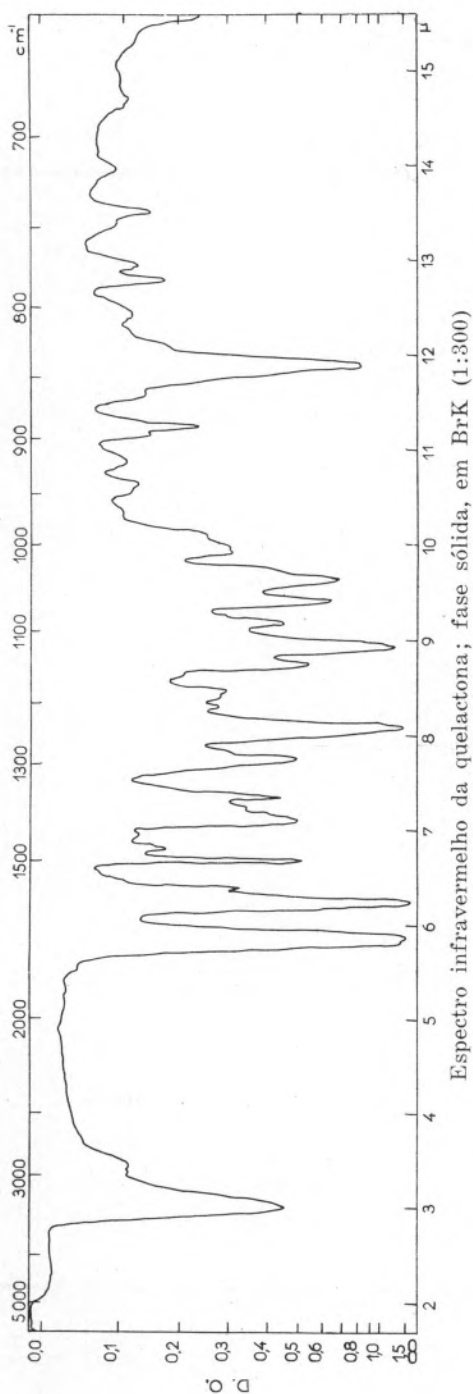
2 g de visnagano foram dissolvidos em 25 ml de metanol, adicionados de 2 g de hidróxido de sódio dissolvidos em 25 ml de água e a mistura foi refluída durante 1 hora. Produziu-se imediatamente uma coloração amarela. Depois de arrefecimento juntaram-se 100 ml de



Espectro ultravioleta da metilquelactona em etanol

água, acidificou-se (Congo) com ácido sulfúrico concentrado e destilou-se, sob pressão reduzida, até que o destilado veio neutro. Durante a destilação introduziu-se, de tempos a tempos, água no balão de modo a compensar o destilado. No total introduziram-se 400 ml de água.

O resíduo do balão foi extraído com éter que por evaporação deixou uma massa sólida que cristalizada do metanol fundiu entre 154-6°.



Preparação de Quelactona

5 g de visnagano foram dissolvidos em 50 ml de dioxano e adicionados de 80 ml de solução aquosa de hidróxido de sódio a 5%. Depois de agitar bem, deixou-se a mistura durante 24 horas à temperatura do laboratório. Adicionou-se, em seguida, ácido clorídrico até reacção ácida ao Congo e abandonou-se a mistura por mais 24 horas. Diluiu-se depois com metade do seu volume de água e extraíu-se três vezes com éter. O resíduo da fase etérea, que pesava cerca de 4 g, foi cristalizado do metanol-éter.

Obtiveram-se prismas de $P_f = 163-164,5^\circ$, que sublimaram à pressão de 15 mm e à temperatura de 180° (temperatura do banho) originando lâminas de $P_f = 176-8^\circ$.

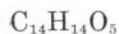
Noutras preparações obtiveram-se logo cristais com o ponto de fusão $176-178^\circ$.

O rendimento da cristalização do resíduo da extracção com éter era, contudo, bastante baixo. Experimentaram-se, por isso, diversas maneiras de o purificar. A que resultou melhor foi a cromatografia em gel de sílica. Em seguida apresenta-se um exemplo. (Crom. 5.12.57).

Crom. 5.12.57

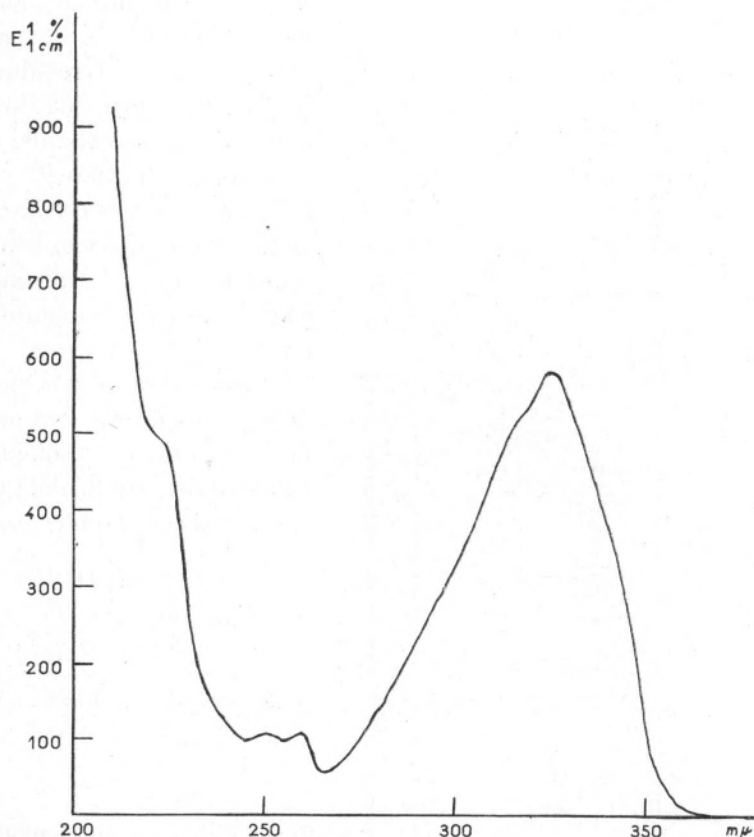
ca. 8 g de quelactona impura introduzidos com 10 ml de benzeno
160 g de gel de sílica BDH (coluna 3,5 cm) Fracções de 80 ml.

| Fracção | Eluente | Resíduo mg | | |
|---------|-------------|---------------|-----------------------------|-------|
| 1 | Benzeno | 16,5 | | |
| 2 | » | 53,4 | | |
| 3 | » | 286,0 | } líquido cheiro a ranço | |
| 4 | » | 282,0 | | |
| 5 | » | 175,0 | | |
| 6 | » | 86,0 | | |
| 7 | » | 70,0 | | |
| <hr/> | | | | |
| 8 | Clorofórmio | 66,3 | | 968,9 |
| 9 | » | 61,0 | | |
| 10 | » | 234,1 | | |
| 11 | » | 272,3 | | |
| 12 | » | 257,3 | | |
| 13 | » | 479,0 | | |
| 14 | » | 883,0 | | |
| 15 | » | 1.233,2 | | |
| 16 | » | 671,1 | | |
| 17 | » | 510,2 | | |
| 18 | » | 338,0 | | |
| 19 | » | 287,5 | | |
| 20 | » | 112,0 | | |
| 21 | » | 113,2 | | |
| 22 | » | 50,6 | | |
| <hr/> | | | | |
| 23 | Metanol | 65,3 | 5.568,3 | |
| 24 | » | 1.008,0 | | |
| 25 | » | 523,6 | | |
| 26 | » | 130,1 | | |
| 27 | » | 9,0 | | |
| 28 | » | 8,4 | | |
| <hr/> | | | | |
| | | | 1.679,1 | |
| | | | <u>8.216,3 mg</u> | |



Calc. 64,11 % C Enc. 63,94 % C
 5,37 % H 5,80 % H

Não se conseguiu a acetilação da quelactona por aquecimento com refluxo durante 2 h da mistura de 262 mg do produto com 150 mg de acetato de sódio fundido e 1,5 ml de anidrido acético.

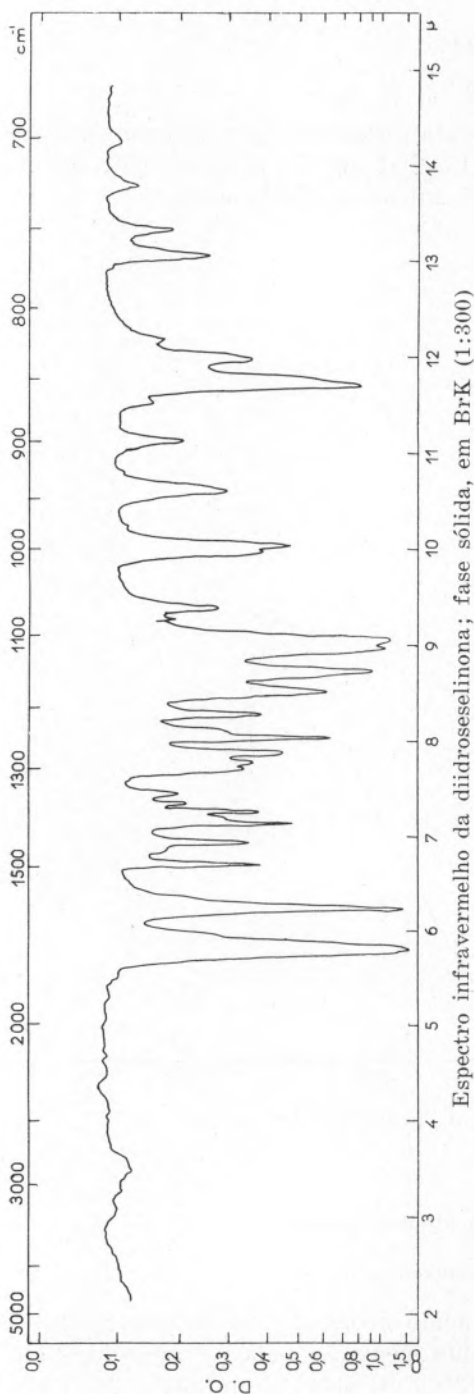


Espectro ultravioleta da quelactona em etanol

Preparação da diidroseselinona

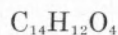
Por desidratação, em meio ácido, do visnagano

1 g de visnagano, 2,4 ml de ácido bromídrico a 48 % e 2,4 ml de ácido acético foram colocados num pequeno balão e aquecidos com refluxo (temperatura do banho 130°) durante 30 minutos. Deixou-se



arrefecer a mistura, diluiu-se com 80 ml de água e extraiu-se por duas vezes com 80 ml de éter. As fases etéreas, depois de lavadas com água, solução de bicarbonato de sódio a 5 % e de novo, água, foram desidratadas (sulfato de sódio anidro), filtradas e evaporadas até à secura. O resíduo, que pesava 676 mg cristalizou do clorofórmio. Recristalizado do éter apresentou um $Pf = 157-8^\circ$ (sublimava a 140°). Não corava com cloreto férrico, dava cor amarela com o hidróxido de sódio e era ópticamente inativo.

Obteve-se o mesmo produto quando na preparação indicada antes o visnagano foi substituído por quelactona ou por metilquelactona.



Calc. 68,84 % C

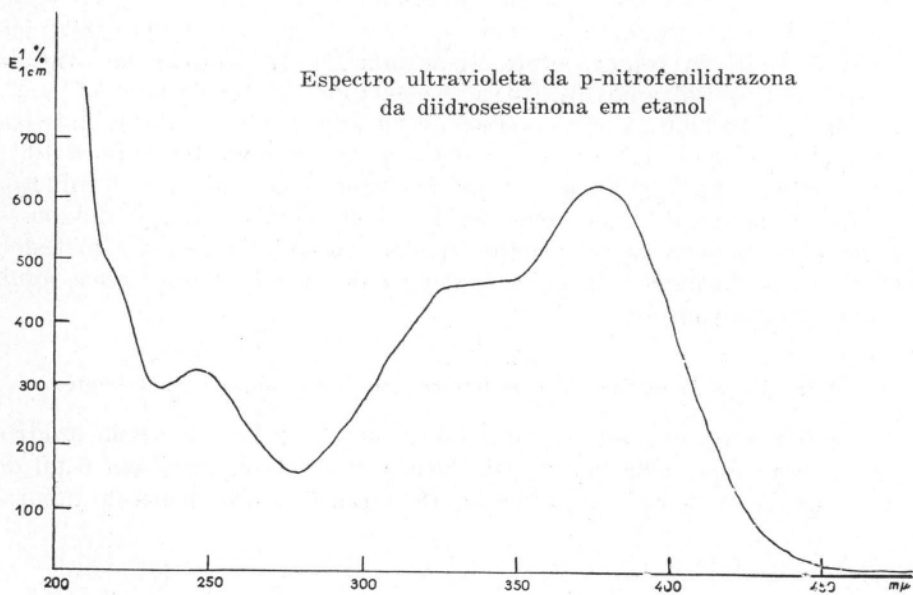
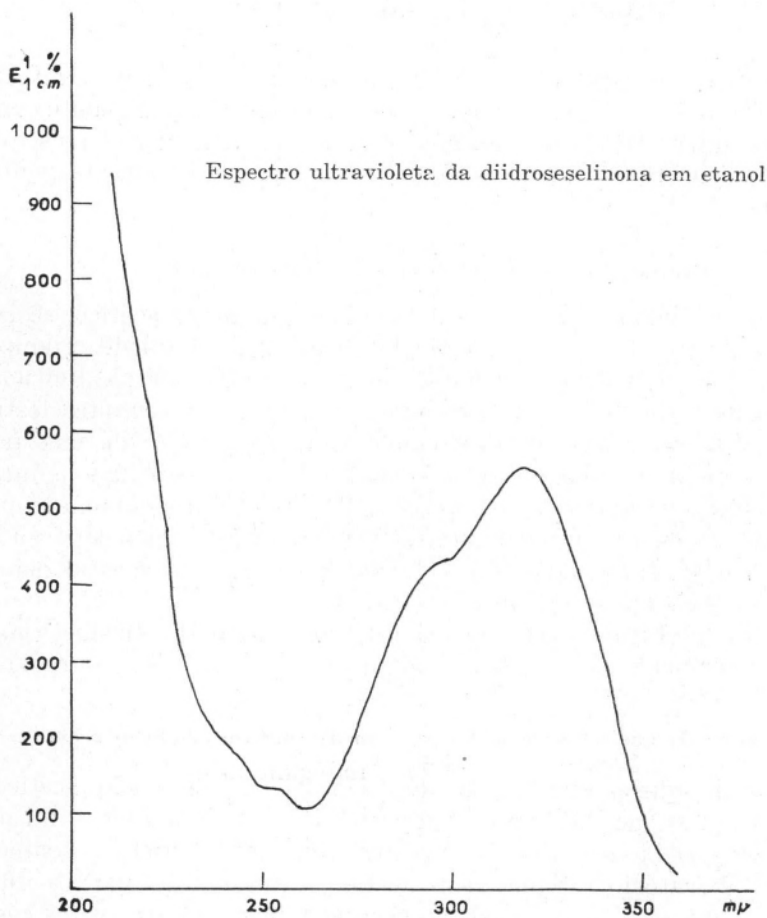
4,95 % H

Enc. 68,79 % ; 68,96 % C

5,24 % ; 4,88 % H

Preparação da p-nitrofenilidrazona de diidroseselinona

20 mg de diidroseselinona foram misturados com 2 ml de ácido acético a 80 %, 16 mg de acetato de sódio puríssimo e 30 mg de cloridrato de p-nitrofenilidrazina em 2 ml de ácido acético a 80 %. A mis-



tura foi agitada e aquecida até dissolução completa. Por arrefecimento e fricção com vareta de vidro formou-se rapidamente um precipitado microcristalino amarelo claro. Os cristais, depois de separados, foram recristalizados do metanol e apresentaram um ponto de fusão de 251-2°.

Degradação do visnagano com anidrido crômico

0,5 g de visnagano foi dissolvido em 10 ml de ácido acético, resistente ao anidrido crômico, e adicionado de 0,5 g de anidrido crômico dissolvido em 5 ml de água. 24 horas depois a mistura foi alcalinizada com hidróxido de sódio a 30 %, em banho de gelo e, em seguida, destilada. Os primeiros 2,5 ml de destilado foram adicionados da mistura de 2,5 ml de metanol, duas gotas de benzaldeído recém-destilado e duas gotas de solução de hidróxido de sódio a 10 % e o total abandonado na geleira. Ao fim de 12 horas tinham-se formado cristais que, separados e lavados com metanol-água a 1:1 foram em seguida recristalizados do metanol. Apresentaram um Pf = 113-4°.

O ponto de fusão mixto destes cristais com a dibenzalacetona, obtida sinteticamente (Pf=112-3°), não apresentou qualquer depressão.

Degradação da quelactona com tetraacetato de chumbo em meio ácido

125 mg de quelactona, dissolvidos em 2,5 ml de ácido acético, foram adicionados de 200 mg de tetraacetato de chumbo em 6 ml de ácido acético. Deixou-se ficar a mistura durante 18 horas à temperatura do laboratório e aqueceu-se depois durante meia hora a 40°. Juntaram-se em seguida, 30 ml de água e sacudiu-se por três vezes com 20 ml de éter. As fases etéreas reunidas foram agitadas cinco vezes com 5 ml de bicarbonato de sódio a 5 % e em seguida duas vezes com 3 ml de água. A solução etérea separada foi em seguida desidratada (sulfato de sódio, anidro), filtrada e evaporada. O resíduo (43 mg) foi adicionado de 0,75 ml de solução saturada de cloridrato de hidroxilamina em etanol, de 1 ml de solução de bicarbonato de sódio a 10 % e de metanol até dissolução completa. Aqueceu-se durante 10 minutos a banho-maria, diluiu-se em seguida com pouca água e deixou-se arrefecer. Separaram-se cristais que se recristalizaram do metanol. Os cristais formados (prismas), depois de lavados com pouca água e secos, fundiram entre 250-2°.

Degradação da quelactona com tetraacetato de chumbo em meio neutro

125 mg de quelactona, dissolvidos em 10 ml de benzeno anidro, foram adicionados de 200 mg de tetraacetato de chumbo em 6 ml de benzeno. A mistura ficou durante 18 horas à temperatura do labora-

tório e foi, em seguida, aquecida a 40° durante meia hora. Depois de arrefecimento, diluiu-se com água e extraíu-se com éter, como no caso anterior.

O resíduo da solução etérea, muito solúvel no metanol e pouco no éter, pesava cerca de 100 mg. O aldeído bruto foi directamente transformado na oxima como no exemplo citado antes.

A oxima, recristalizada do metanol, fundiu entre 254-6° e não se observou depressão do ponto de fusão quando misturada com a oxima obtida no primeiro caso.



Calc. 58,54 % C Enc. 58,14 % C

3,44 % H 3,69 % H

6,83 % N 6,95 % N

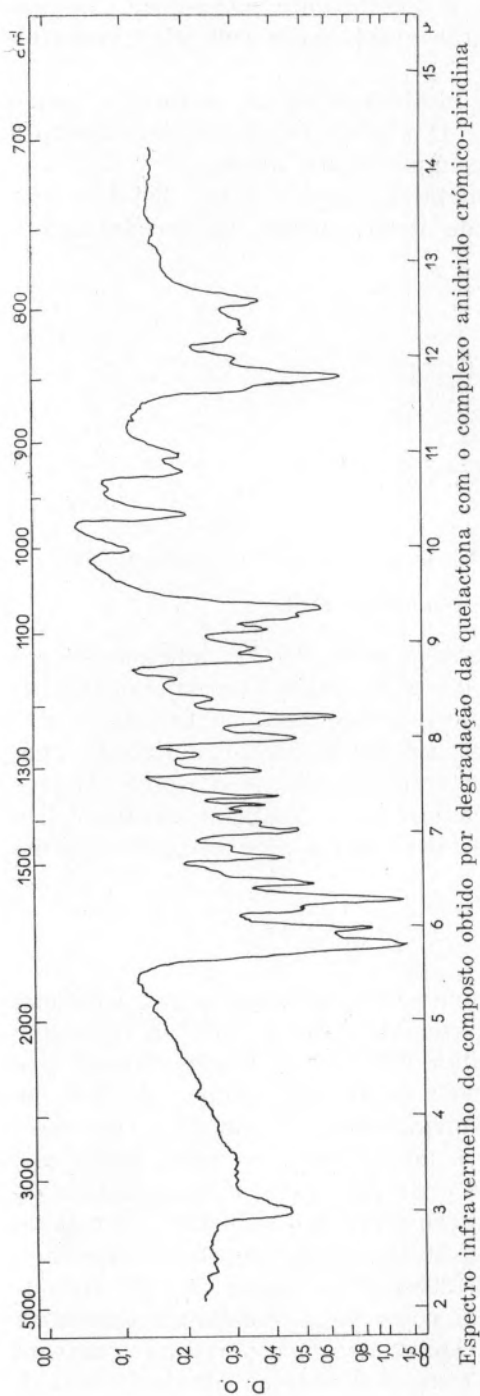
Oxidação da quelactona por meio do complexo anidrido crômico-piridina

Preparação do complexo anidrido crômico-piridina [26]

A 5 ml de piridina pura, mantida entre 15-20°, adiciona-se por pequenas porções e com agitação 0,5 g de anidrido crômico. Inicialmente dá-se apenas a dissolução do anidrido mas, ao fim de poucos minutos, o anidrido vermelho, transforma-se exotêrmicamente num complexo amarelo sólido que, a princípio, ainda se dissolve. Depois da adição do primeiro terço de anidrido, o complexo amarelo fica precipitado e é utilizado, depois de terminada a operação, sob a forma de suspensão em piridina.

Oxidação da quelactona

Ao complexo preparado antes (em suspensão na piridina) adicionaram-se 250 mg de quelactona dissolvidos em 2,5 ml de piridina. A mistura tomou rapidamente uma coloração castanho-escura e o precipitado do complexo dissolveu-se ao mesmo tempo. Ao fim de 18 horas à temperatura do laboratório, diluiu-se com 75 ml de água e extraíu-se por três vezes, com 75 ml de éter. As fases orgânicas, depois de lavadas com pouca água e de desidratadas com sulfato de sódio anidro, deixaram, por evaporação a pressão reduzida, um resíduo que pesava 130 mg. O resíduo cristalizava facilmente do metanol, dando prismas que fundiam entre 208-212° (a cerca de 190° formavam-se muitas gotículas na lamela como se a substância destilasse antes de fundir; além disso, por aquecimento, os cristais tomavam coloração amarela que desaparecia completamente ao fim de 24 horas).



Colocados os cristais no microscópio de Koffler já aquecido a 180°, a fusão deu-se entre 216-219°, sem que se tivesse notado a formação de gotículas de líquido.

Os cristais davam com a soda coloração amarela intensa e não coravam com o cloreto férrico.

O visnagano, tratado nas condições indicadas para a quelactona, não sofreu oxidação. O complexo não se dissolveu nem o líquido tomou coloração castanho-escura.

Equivalente de saponificação do produto obtido

21 mg do produto obtido antes, foram pesados num pequeno balão e adicionados de 4 ml de hidróxido de sódio em etanol, cerca de 0,1 N. Aqueceu-se a mistura com refluxo durante uma hora e quinze minutos⁽⁵⁾. Depois de arrefecimento, o tubo do refrigerante e o colo do balão foram lavados duas vezes com 3 ml de água⁽⁶⁾ e o excesso de hidróxido de sódio da mistura titulada com ácido clorídrico 0,054 N (fenolftaleína). Verificou-se exactamente a viragem por processo de retorno

(5) Após a adição de soda etanólica tomou coloração amarela que escureceu em seguida durante o aquecimento, passando a acastanhada. Ao fim de 20 minutos do início do aquecimento formou-se um pp. amarelo-claro e o líquido retomou a cor amarela.

(6) Ao adicionar a água o pp. dissolveu-se.

e fez-se um ensaio exactamente nas mesmas condições mas sem o produto em estudo.

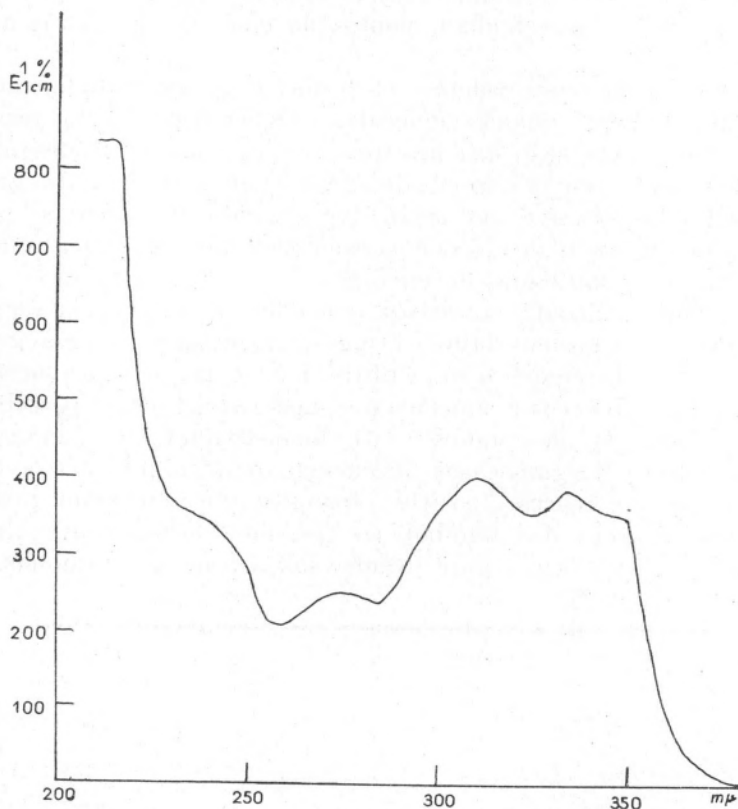
$7,4 - 3,8 = 3,6$ ml de sol. 0,054 N

Equivalente de saponificação

Calc. 101 (estrutura dilactona)

258 (estrutura 1,2-dicetona)

Enc. 108

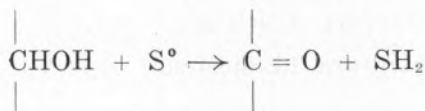


Espectro ultravioleta do composto obtido por degradação da quelactona com o complexo anidrido crômico-piridina

Esta determinação foi repetida com uma quantidade dupla de produto obtido numa outra preparação e o resultado foi um pouco mais elevado que o primeiro (111).

Aplicação da reacção de detecção da função álcool secundário por aquecimento com enxofre ao visnagano e seus produtos de degradação

Este método que é devido a Feigl [20] baseia-se na seguinte reacção redox:



A reacção está especialmente indicada para compostos que fundam entre 120-180° ou que tenham pontos de ebulição inferiores a estes limites.

Ácidos gordos com cadeias compridas e gorduras também libertam ácido sulfídrico quando aquecidas com enxofre devido, provavelmente, à desidrogenação nas posições α e β . Contudo, nestes últimos casos, a reacção não é tão nítida, mesmo quando se usam grandes quantidades de enxofre, ao passo que o ácido sulfídrico se produz rapidamente, a partir dos alcoois secundários por aquecimento, mesmo com pequenas quantidades de enxofre.

A técnica utilizada nos casos indicados adiante foi a seguinte:

Colocou-se num microtubo 1 mg de substância e uma gota de solução a 2% de enxofre em sulfureto de carbono. Evaporou-se o sulfureto de carbono por aquecimento moderado, tapou-se o tubo com um papel de acetato de chumbo e introduziu-se num banho de glicerina aquecido a 150°. Nalguns casos elevou-se mais a temperatura do banho.

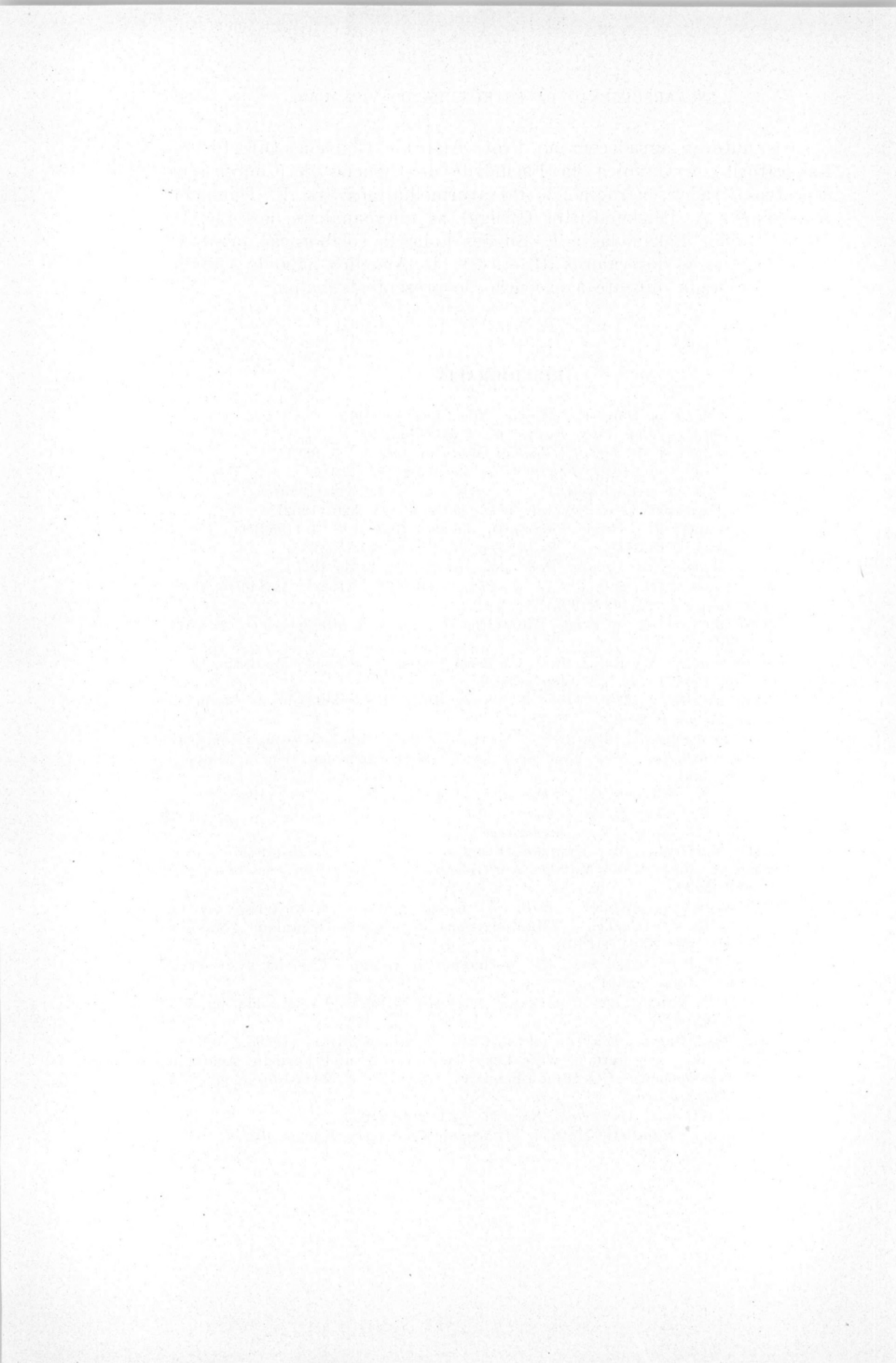
No caso de reacção positiva forma-se uma mancha preta ou castanha (sulfureto de chumbo) ao fim de 2-3 minutos. Algumas substâncias indicadas a seguir foram usadas como testemunhas.

| Substâncias | Reacção |
|-------------------------|------------|
| Visnagano | + a 180° |
| Quelactona | — até 200° |
| Metilquelactona | — até 200° |
| Diidroseselinona | + a 160° |
| Colesterina | + a 160° |
| Morfina | + a 160° |
| Xantidrol | + a 170° |
| Codeína | + a 150° |

Os autores agradecem ao Prof. Andrade Gouveia, Director do Laboratório de Química da Faculdade de Ciências de Coimbra os espectros tirados na região do infravermelho, aos Srs. E. Thommen (Basileia) e A. Peisker-Ritter (Brugg) as microanálises, aos Lic. D. Maria Leonor Fernandes e E. Simões Lopes a colaboração prestada na determinação dos valores Rf. e à Sr.^a D. Angélica Salgado a ajuda valiosa prestada durante a execução do presente trabalho.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Huttner, C. P. e Dale, E. — *Chem. Rev.*, 48, 543 (1951).
- [2] Ralha, A. C. — *Rev. Port. Farmácia*, 2, 54 (1952).
- [3] Peres Gomes, F. — *J. Soc. Ciências Médicas*, 120, (1956).
- [4] Samaan, R. — *Quart. J. Pharm. Pharmacol.*, 4, 14 (1931).
- [5] Cavallito, C. J. e Rockwell, H. — *J. Org. Chem.*, 15, 820 (1950).
- [6] Smith, E., Pucci, L. e Bywater, W. — *Science*, 115, 520 (1952).
- [7] Peres Gomes, F. — *Arch. Portugaise des Sc. Biol.*, 11, 24 (1953).
- [8] Peres Gomes, F. — *Compt. Rend. Soc. Biol.*, 147, 1836 (1953).
- [9] Peres Gomes, F. — *Compt. Rend. Soc. Biol.*, 149, 1831 (1955).
- [10] Bettencourt, J. M., Ralha, A. J. C., Peres Gomes, F. e Prista Monteiro, H. — *J. Médico*, 27, 763 (1955).
- [11] Bettencourt, J. M. e Prista Monteiro, H. — *Med. Contemporânea*, 73, 521 (1955).
- [12] Bettencourt, J. M., Ralha, A. J. C., Peres Gomes, F. e Prista Monteiro, H. — *Presse Médicale*, 64, 1468 (1956).
- [13] Vidal Sobral, J. M. — Tese de Licenciatura da Faculdade de Medicina de Lisboa (1956).
- [14] Smith, Hosansky e Bywater — Abstr. of Paper 126th Meeting American Chemical Soc., New York Sept 12-17 (1954) citado por Benze, Halpern e Schmid.
- [15] Benze, W., Halpern, O. e Schmid, H. — *Experientia*, 12, 137 (1956).
- [16] Gruber, W. — Tese Univ. Viena (1938).
- [17] Matzke, O. — Tese Univ. Viena (1945).
- [18] Späth, E., Gruber, W. e Matzke, O. — *Can. J. Chem.*, 31, 715 (1953).
- [19] Späth, E., Bose, P. K., Matzke, J. e Guha, N. C. — *Ber.dtsch. chem. Ges.*, 72, 821 (1939).
- [20] Tiffeneau, Lévy e colab. — *Bull. Soc. Chem. France*, 49, 1581-1595 (1931).
- [21] Vavon, Dulov e Lozach — «Manipulations de Chemie Organique» Masson, Paris, pg. 20-21 (1946).
- [22] Ingold, C. K. — «Structure and Mechanism in Organic Chemistry», Cornell Univ. Press (1953).
- [23] Feigl, F. — «Spot Tests in Organic Analyses» Elsevier, Amsterdão, pg. 174 (1956).
- [24] Buscarons, Marin e Claver — *Anal. Chim. Acta*, 3, 310, 417 (1949).
- [25] Griegee, R. — «Oxidations with Lead Tetraacetate and Periodic Acid» in *Newer Methods of Organic Chemistry*, Interscience, Nova Iorque, pg. 5-18 (1948).
- [26] Pooss e col. — *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 422, 2112 (1953).
- [27] Teilheimer — *Synthetic Methods of Organic Chemistry*, Karger, Basel, vol. 8, 325, 326, 465.



LA MÉTHODE ABSORPTIOMÉTRIQUE DANS L'IDENTIFICATION DES BITUMES ASPHALTIQUES INFLUENCE DE LEURS CONSTITUANTS

SEABRA, A. V.

Laboratório Nacional de Engenharia Civil

Lisbonne - Portugal

Introduction:

La présente communication fait partie d'une étude générale ⁽¹⁾ sur l'application de la technique absorptiométrique, réalisée dans la Section de Chimie du Laboratoire National du Génie Civil, et spécialement orientée vers l'étude de l'absorption des principaux constituants des bitumes.

Nous commencerons par référer, d'abord, les techniques et les appareils utilisés dans nos essais; ensuite nous présenterons les résultats de l'analyse absorptiométrique des bitumes essayés, bien aussi que quelques considérations sur le comportement de leurs constituants; pour terminer, nous enoncerons les conclusions auxquelles nous sommes arrivés.

1. Appareillage et techniques employées dans les essais:

Appareillage:

Les études que nous avons réalisées sont basées dans l'observation des absorptions produites, dans plusieurs régions du spectre visible, par une solution, convenablement dosée, d'un bitume asphaltique ou de ses constituants.

Les lectures absorptiométriques ont été faites avec un absorptiomètre Spekker modèle H 760, lequel est constitué, fondamentalement, par un photomètre à filtres de cellules photo-électriques et dont le

⁽¹⁾ *La méthode absorptiométrique dans l'identification des bitumes asphaltiques.* Publication du L. N. E. C., en préparation.

système affaiblisseur est un diaphragme. Comme éléments accessoires nous avons employé une lampe à tungstène, des filtres Kodak et des cuves en verre avec une épaisseur de 0,25 cm.

Technique des essais:

La technique que nous avons suivie dans nos essais est une variation de la méthode utilisée par D. C. Broome dans ses travaux, décrite dans l'article «The Identification of Bitumes by Colorimetric Methodes»⁽²⁾. Nous avons seulement introduit de petites modifications d'accord avec les conclusions tirées de l'étude de cette technique, afin d'éviter des variations sensibles de concentration dans la solution finale. Ainsi, pour préparer les solutions de bitumes nécessaires pour nos essais, nous avons procédé comme vient indiqué ci-dessous:

Nous avons dissous environ 0,5 g d'un échantillon de bitume homogénéisé dans 100 ml. de benzène. Cette solution a été centrifugée à une vitesse de 3.000 r. p. m., pendant 15 minutes. Après cette opération, nous avons mis 5 ml. du liquide dans un Erlenmeyer de 100 c. c., dont le poids a été préalablement déterminé avec une précision de 0,1 mg. Une fois évaporé le solvant au bain-marie jusqu'à poids constant, la différence de poids trouvée donne la quantité exacte de bitume que l'on va essayer. Ce bitume a été de nouveau dissous dans le benzène, en employant une quantité de solvant telle que l'on obtienne une solution exacte à 1 g/l. Cette solution a été manipulée dans l'obscurité afin d'éviter l'action de la lumière.

Dans la préparation des solutions des constituants des bitumes, nous avons employé la même technique, mais la concentration des solutions finales a été un quelque peu différente, par des raisons que nous présenterons plus tard.

Les lectures faites avec la série des filtres, immédiatement après la préparation des solutions et en utilisant une même cuve, ont été effectuées de façon à ne plus prendre qu'une demi-heure. L'essai en blanc a été réalisé sur du solvant pur.

Plusieurs essais, réalisés sur trois échantillons d'un même bitume, ont révélé, pour la densité optique, une différence de 10 millièmes environ entre les deux valeurs extrêmes obtenues. Nous avons encore constaté que la variation d'absorption a été relativement peu élevée, pour les filtres dont l'absorption maxima correspondait à des longueurs d'onde supérieures à 600 m μ .

(2) *Journal of the Inst. of Petroleum*, vol. 38, Février 1952, n.° 338.

2. Bitumes essayés et représentation graphique des densités optiques respectives:

Dans cette étude nous avons employé les bitumes ci-dessous référés. Pour donner une idée de la qualité des matériaux essayés, nous indiquons, dans le tableau ci-joint, leurs caractéristiques les plus importantes.

TABLEAU I
Bitumes essayés

| Origines | Obtention | Identification | Propriétés | | Type de bitume |
|--------------|---|----------------|--|-------------------------------|----------------|
| | | | Point de ramolissement Bille et Anneau | Pénétration 100 g, 5 s, 25 °C | |
| Vénézuèle | Destillation | V ₁ | 40,0 | 180 | sol |
| | | V ₂ | 45,5 | 90 | » |
| | | V ₃ | 82,0 | 43 | » |
| | Soufflage | V ₄ | 84,5 | 23 | gel |
| | | V ₅ | 163,5 | 2 | » |
| Moyen Orient | Destillation | S ₁ | 28,5 | 290 | newtonien |
| | Fluxage | S ₂ | 43,0 | 117 | sol |
| | Soufflage | S ₃ | 40,5 | 172 | » |
| Angola | Extraction des Roches asphaltiques d'Angola | R | 39,0 | 178 | sol |

Pour chaque bitume essayé nous avons tracé plusieurs courbes, au moyen des valeurs que nous avons déterminé expérimentalement — densité optique et transmission — soit en coordonnées cartésiennes, soit en coordonnées semi-logarithmiques. L'utilisation des coordonnées semi-logarithmiques permet de mettre en évidence les différences et analogies existantes parmi les courbes tracées.

Dans les graphiques déjà cités, on peut remarquer, en particulier, que :

- chaque courbe est parfaitement définie;
- les bitumes ayant une même origine forment des groupes dont les courbes ont toutes la même allure et sont situées, à peu près, entre les mêmes limites d'absorption.

La vérification de ces faits-là a rendu donc possible l'identification des bitumes par comparaison avec les courbes correspondantes à des bitumes déjà identifiés.

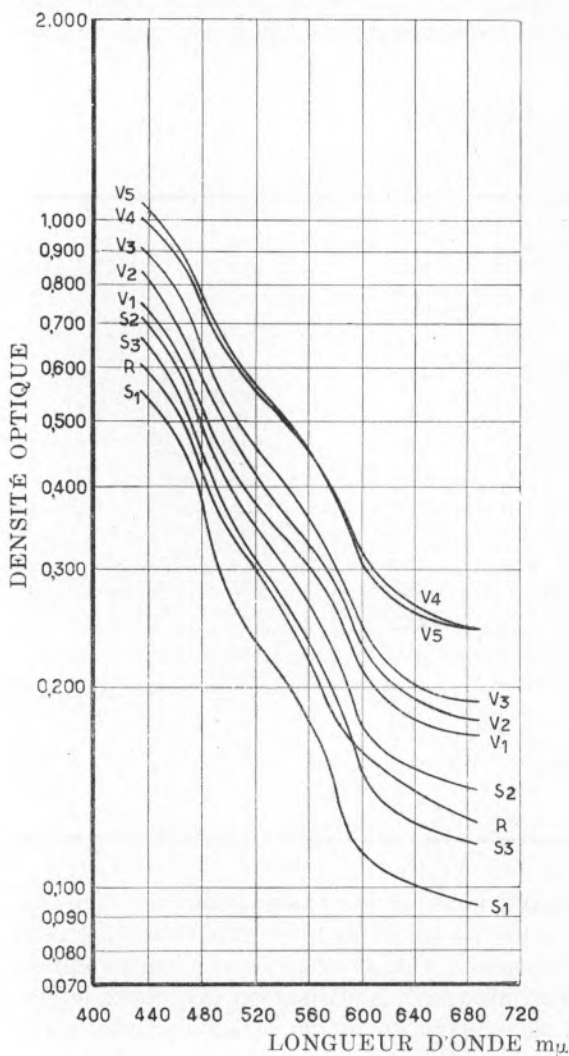


FIG. 1. Courbes de densité optique - longueur d'onde de bitumes. (Échelle semi-logarithmique)

3. Étude de l'absorption des constituants des bitumes:

Le fait que les bitumes sont des substances complexes, formés par des composés que l'on peut séparer en groupes présentant des caractéristiques physico-chimiques bien définies, et le fait que la densité optique d'un mélange est une grandeur additive dès que l'on puisse appliquer la loi de Lambert-Beer, permettent donc de poser les questions suivantes:

- a) les fractions des principaux constituants des bitumes, présenteraient-elles, pour les divers types de bitumes essayés, égales valeurs d'absorption pour une même longueur d'onde?
- b) la densité optique du bitume serait-elle égale à la somme des densités optiques des respectifs constituants?

Pour pouvoir répondre à ces deux questions nous avons dû faire des essais absorptiométriques des constituants des bitumes avec des solutions à concentrations déterminées, différentes pour chaque cas, selon on verra plus loin.

Dans ce but, nous avons procédé tout d'abord à la séparation des divers constituants des bitumes, après quoi nous avons seulement essayé ceux qui se présentaient, dans les bitumes, dans un pourcentage plus élevé, c'est-à-dire, les asphaltènes et les malthènes.

Les bitumes employés dans cette phase de notre travail ont été les suivants:

Bitumes vénézuéliens: V_1 et V_5

Bitumes du Moyen Orient: S_2 et S_3

Bitume de la roche asphaltique d'Angola: R

La séparation de leurs constituants a été faite avec les mêmes solvants qui ont été utilisés dans la détermination des différents constituants des bitumes, c'est-à-dire, le tétra-chlorure de carbone et l'éther de pétrole ($d = 0,680 - 0,690$).

Mais étant les quantités des constituants séparés variables avec la technique de séparation, la quantité et la nature des solvants employés, nous indiquons, en suite, la méthode utilisée dans cette opération:

Après avoir dissous 10 g de bitume en 100 ml. de tétra-chlorure de carbone, nous avons laissé reposer la solution ainsi obtenue jusqu'au lendemain. Les carbènes et les carboïdes sont alors séparés par filtration. Le filtré est reçu dans une capsule et évaporé jusqu'à complète élimination du solvant. Le résidu de l'évaporation a été redissous en 100 ml. d'éther de pétrole ($d = 0,680 - 0,690$) et laissé reposer, comme nous avons vu antérieurement.

Les asphaltènes sont séparés, par une nouvelle filtration, des malthènes qui restent en solution. Par évaporation de l'éther de pétrole on obtient une pâte brunâtre qui est constituée par les malthènes.

Une fois ainsi isolés les constituants des bitumes, nous avons préparé leurs solutions comme dans le cas des essais antérieurs afin de procéder à la détermination des valeurs de la transmission et de la densité optique.

Nous allons maintenant examiner, en séparé, chacune des questions formulées.

- a) Les fractions des principaux constituants des bitumes, séparés par le procédé déjà référé, présenteraient-elles, pour les divers types de bitumes essayés, égales valeurs d'absorption, pour une même longueur d'onde?

Les solutions préparées pour faire les lectures absorptiométriques n'ont pas pu avoir les concentrations de 1 g/l, utilisées pour les bitumes,

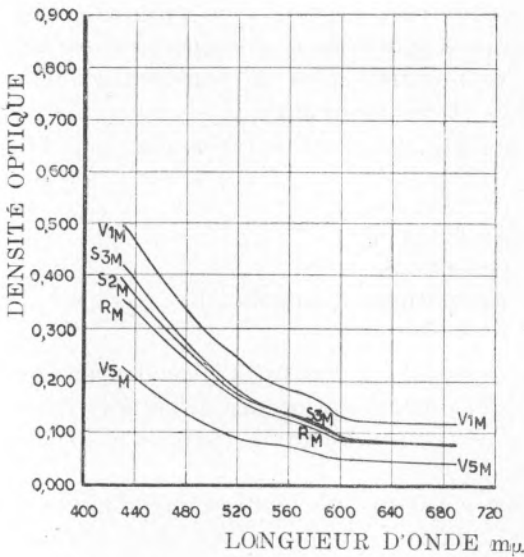


FIG. 2. Courbes de densité optique - longueur d'onde des malthènes

On doit aussi remarquer que nous n'avons pas expérimenté d'autres concentrations que les indiquées, ce qui nous aurait peut-être conduit à des résultats plus intéressants.

Les valeurs obtenues pour chaque constituant — tableau II — ont permis de tracer les courbes respectives, lesquelles sont représentées dans les graphiques n.ºs 2, 3, 4 et 5, en coordonnées cartésiennes et semi-logarithmiques.

De l'appréciation des valeurs obtenues et respectifs graphiques ont résulté les conclusions suivantes:

- 1 — Chaque constituant d'un déterminé bitume donne lieu à une courbe bien définie.

ni les solutions des malthènes ont eu des concentrations égales à celles des asphaltènes, afin de maintenir constante la sensibilité de l'appareil pendant les lectures.

Alors les concentrations employées ont été:

asphaltènes — 0,2 g/l
malthènes — 0,8 g/l

car les asphaltènes donnaient des solutions beaucoup plus denses, au point de vue optique, que les malthènes.

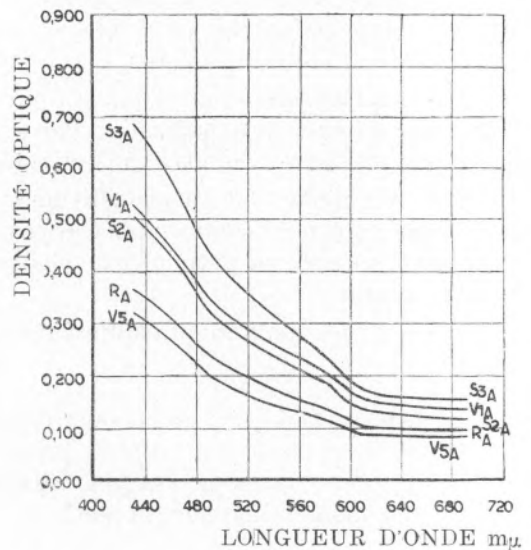


FIG. 3. Courbes de densité optique - longueur d'onde des asphaltènes

TABLEAU II

| Bitume | Longueur d'onde mm | Malthènes 0,8 g/l | | Asphaltènes 0,2 g/l | |
|----------------|-----------------------|----------------------|--------------|------------------------|--------------|
| | | Densité optique | Transmission | Densité optique | Transmission |
| S ₃ | 430 | 0,416 | 38,3 | 0,684 | 20,9 |
| | 470 | 0,297 | 50,3 | 0,519 | 30,2 |
| | 490 | 0,238 | 57,8 | 0,429 | 37,1 |
| | 520 | 0,181 | 66,6 | 0,353 | 44,3 |
| | 550 | 0,145 | 71,2 | 0,291 | 51,0 |
| | 580 | 0,121 | 75,5 | 0,237 | 57,8 |
| | 600 | 0,094 | 80,4 | 0,190 | 64,7 |
| | 690 | 0,076 | 84,0 | 0,151 | 70,7 |
| V ₁ | 430 | 0,494 | 32,0 | 0,526 | 29,7 |
| | 470 | 0,359 | 43,8 | 0,407 | 39,0 |
| | 490 | 0,296 | 50,5 | 0,341 | 45,5 |
| | 520 | 0,241 | 57,4 | 0,287 | 51,5 |
| | 550 | 0,194 | 63,9 | 0,243 | 57,0 |
| | 580 | 0,166 | 68,2 | 0,205 | 62,3 |
| | 600 | 0,131 | 73,9 | 0,168 | 68,0 |
| | 690 | 0,119 | 75,9 | 0,136 | 72,9 |
| V ₅ | 430 | 0,225 | 59,6 | 0,314 | 48,3 |
| | 470 | 0,149 | 70,9 | 0,240 | 57,3 |
| | 490 | 0,120 | 75,8 | 0,198 | 63,2 |
| | 520 | 0,090 | 81,1 | 0,162 | 68,8 |
| | 550 | 0,079 | 83,3 | 0,133 | 73,3 |
| | 580 | 0,062 | 86,5 | 0,115 | 76,6 |
| | 600 | 0,051 | 88,9 | 0,098 | 79,9 |
| | 690 | 0,046 | 89,9 | 0,082 | 82,5 |
| S ₂ | 430 | 0,390 | 40,7 | 0,505 | 31,2 |
| | 470 | 0,278 | 52,8 | 0,390 | 40,6 |
| | 490 | 0,222 | 60,0 | 0,320 | 47,8 |
| | 520 | 0,173 | 67,1 | 0,266 | 54,0 |
| | 550 | 0,142 | 72,0 | 0,220 | 60,2 |
| | 580 | 0,111 | 77,3 | 0,182 | 65,8 |
| | 600 | 0,091 | 81,0 | 0,145 | 71,5 |
| | 690 | 0,078 | 83,8 | 0,122 | 75,4 |
| R | 430 | 0,354 | 44,1 | 0,360 | 43,7 |
| | 470 | 0,260 | 54,9 | 0,277 | 52,8 |
| | 490 | 0,212 | 61,2 | 0,235 | 58,1 |
| | 520 | 0,167 | 68,1 | 0,191 | 64,3 |
| | 550 | 0,134 | 73,3 | 0,161 | 68,9 |
| | 580 | 0,109 | 77,8 | 0,134 | 73,2 |
| | 600 | 0,087 | 81,6 | 0,113 | 77,0 |
| | 690 | 0,081 | 83,0 | 0,092 | 80,8 |

2 — Il existe une certaine proportionalité entre les différentes valeurs de l'absorption des asphaltènes.

3 — Cette proportionalité se vérifie également pour les malthènes, entre les courbes correspondantes aux bitumes V_1 et V_5 . Les autres malthènes, relatifs aux bitumes R , S_2 et S_3 , présentent des valeurs presque identiques et, dans ce cas, on peut encore constater qu'il y a un point, à environ 630 $m\mu$, où le coefficient d'extinction des trois bitumes prend une même valeur.

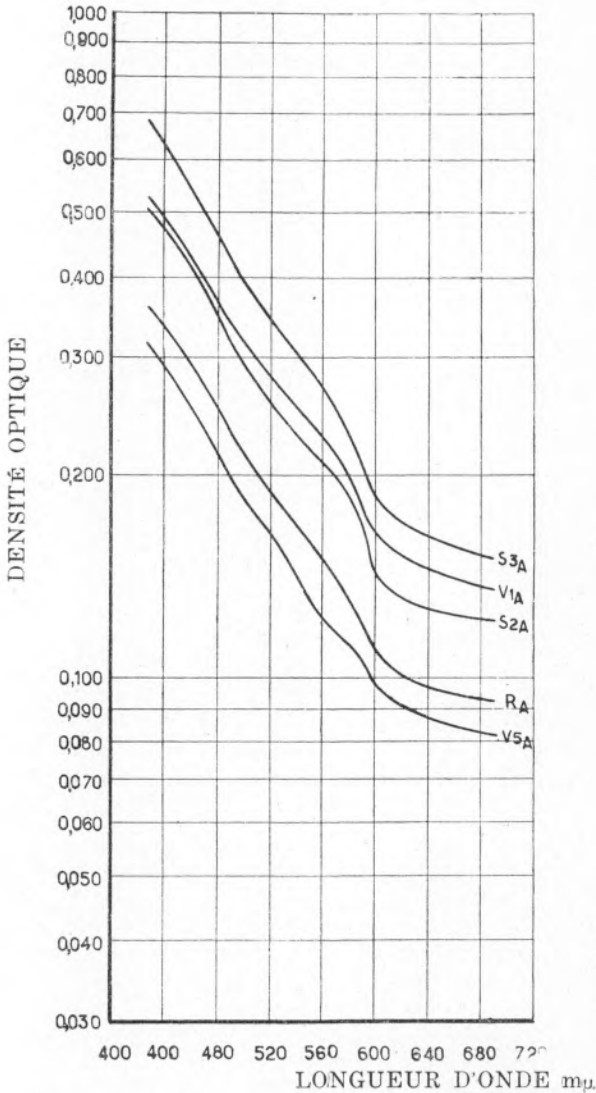


FIG. 4. Courbes de densité optique-longueur d'onde des asphaltènes (semi-logarithmiques)

4 — La position relative des courbes d'absorption des constituants des bitumes de différentes origines varie selon il s'agit des asphaltènes ou des malthènes, selon on peut facilement observer par comparaison des graphiques respectifs.

5 — Les constituants provenant des bitumes les moins pénétrants de chaque groupe présentent une densité optique inférieure à ce qui serait d'attendre en

vue des courbes qui avaient été déterminées pour ces bitumes. Telle est, par exemple, la différence existante entre les constituants des bitumes V_1 et V_5 .

Ces faits, déterminés expérimentalement, nous ont amené à répondre à la question posée en faisant remarquer que ces valeurs, que nous avons considéré être égales, ne le sont en réalité, en particulier dans le cas des asphaltènes et de certains malthènes, et ainsi nous avons été conduits à admettre que, en plus que leur pourcentage relatif, il y a d'autres facteurs qui peuvent avoir une grande influence sur le comportement optique des bitumes.

Alors on peut conclure que les composés connus par le nom générique de malthènes et asphaltènes, même employant pour faire leur séparation des techniques tout à fait similaires, présentent des compositions très différentes selon les origines des bitumes asphaltiques essayés et leurs respectifs procédés de fabrication.

Nous allons maintenant nous occuper de la deuxième question :

b) La densité optique du bitume sera-t-elle égale à la somme des densités optiques des respectifs constituants ?

Pour sa résolution nous avons effectué des déterminations de la densité optique avec des solutions dont les concentrations en malthènes et asphaltènes étaient égales aux concentrations de ces mêmes constituants dans la solution de bitume de 1 g/l.

Ces concentrations ont été calculées en partant de la connaissance des pourcentages des constituants de chaque bitume, déjà déterminés dans l'étude sur les bitumes dont nous avons fait mention au début de cette communication.

Les lectures du tambour de l'absorptiomètre, représentées dans le tableau III, colonnes D_1 et D_2 , ont été faites en employant des solutions des constituants du bitume provénients de la séparation qui a été effectuée pour les essais cités antérieurement, mais préparées en époques différentes. L'intervalle de temps entre la préparation de la première solution, immédiatement après la séparation, et de la deuxième solution, correspondant à la lecture D_2 , a été de trois mois.

Les colonnes S_1 et S_2 donnent les sommes des densités optiques indiquées respectivement dans les colonnes D_1 et D_2 , pendant que la colonne B est constituée par les densités optiques des bitumes qui leur correspondent, pour les mêmes longueurs d'onde.

La représentation graphique de ces valeurs est indiquée dans les graphiques n.ºs 6, 7 et 8, où l'on peut encore trouver les densités déterminées pour les divers bitumes, bien aussi que les densités données par la somme des valeurs expérimentales.

TABLEAU III

| Bitume | Longueur d'onde mm | Concentration | Malthènes | | Concentration | Asphaltènes | | Some des densités optiques | | Densité optique du bitume |
|----------------|--------------------|---------------|----------------|----------------|---------------|----------------|----------------|----------------------------|----------------|---------------------------|
| | | | Densités | | | Optiques | | S ₁ | S ₂ | |
| | | | D ₁ | D ₂ | | D ₁ | D ₂ | | | |
| J ₃ | 430 | 0,85 g/L | 0,456 | 0,422 | 0,15 g/L | 0,563 | 0,419 | 1,019 | 0,841 | 0,666 |
| | 470 | | 0,322 | 0,295 | | 0,437 | 0,312 | 0,759 | 0,607 | 0,488 |
| | 490 | | 0,253 | 0,240 | | 0,361 | 0,265 | 0,614 | 0,505 | 0,388 |
| | 520 | | 0,200 | 0,184 | | 0,294 | 0,216 | 0,940 | 0,400 | 0,301 |
| | 550 | | 0,162 | 0,143 | | 0,243 | 0,179 | 0,405 | 6,322 | 0,247 |
| | 580 | | 0,129 | 0,114 | | 0,198 | 0,138 | 0,327 | 0,252 | 9,191 |
| | 600 | | 0,101 | 0,091 | | 0,156 | 0,111 | 0,257 | 0,202 | 0,152 |
| | 690 | | 0,085 | 0,069 | | 0,132 | 0,092 | 0,217 | 0,161 | 0,115 |
| J ₂ | 430 | 0,83 g/L | 0,361 | 0,345 | 0,17 g/L | 0,403 | 0,461 | 0,764 | 0,806 | 0,718 |
| | 470 | | 0,261 | 0,246 | | 0,310 | 0,355 | 0,571 | 0,501 | 0,534 |
| | 490 | | 0,204 | 0,191 | | 0,271 | 0,294 | 0,475 | 0,485 | 0,426 |
| | 520 | | 0,158 | 0,146 | | 0,212 | 0,239 | 0,370 | 0,385 | 0,345 |
| | 550 | | 0,124 | 0,115 | | 0,175 | 0,198 | 0,299 | 0,313 | 0,280 |
| | 580 | | 0,103 | 0,089 | | 0,142 | 0,165 | 0,245 | 0,254 | 0,224 |
| | 600 | | 0,082 | 0,072 | | 0,116 | 0,131 | 0,198 | 0,204 | 9,171 |
| | 690 | | 0,069 | 0,060 | | 0,095 | 0,101 | 0,164 | 0,161 | 0,139 |
| V ₁ | 430 | 0,87 g/L | 0,509 | 0,530 | 0,13 g/L | 0,285 | 0,407 | 0,794 | 0,937 | 0,748 |
| | 470 | | 0,367 | 0,388 | | 0,218 | 0,309 | 0,585 | 0,697 | 0,565 |
| | 490 | | 0,300 | 0,313 | | 0,185 | 0,265 | 9,485 | 0,578 | 0,456 |
| | 520 | | 0,242 | 0,255 | | 0,155 | 0,221 | 0,397 | 0,476 | 0,379 |
| | 550 | | 0,198 | 0,208 | | 0,128 | 0,188 | 0,326 | 0,396 | 0,312 |
| | 580 | | 0,164 | 0,172 | | 0,111 | 0,158 | 0,275 | 0,330 | 0,261 |
| | 600 | | 0,135 | 0,142 | | 0,093 | 0,131 | 0,228 | 0,273 | 0,208 |
| | 690 | | 0,107 | 0,122 | | 0,085 | 0,109 | 0,192 | 0,231 | 0,169 |
| V ₅ | 430 | 0,60 g/L | 0,195 | 0,146 | 0,40 g/L | 1,041 | 0,900 | 1,236 | 1,046 | 1,05 |
| | 470 | | 0,137 | 0,098 | | 0,831 | 0,702 | 0,968 | 0,800 | 1,830 |
| | 490 | | 0,113 | 0,079 | | 0,673 | 0,578 | 0,786 | 0,657 | 0,662 |
| | 520 | | 0,085 | 0,061 | | 0,560 | 0,488 | 0,645 | 0,549 | 0,555 |
| | 550 | | 0,075 | 0,047 | | 0,475 | 0,399 | 0,550 | 0,446 | 0,467 |
| | 580 | | 0,060 | 0,039 | | 0,387 | 0,331 | 0,447 | 0,370 | 0,381 |
| | 600 | | 0,052 | 0,034 | | 0,310 | 0,265 | 0,362 | 0,299 | 0,305 |
| | 690 | | 0,046 | 0,034 | | 0,241 | 0,212 | 0,287 | 0,246 | 0,245 |
| H | 430 | 0,84 g/L | 0,302 | 0,283 | 0,16 g/L | 0,375 | 0,308 | 0,677 | 0,591 | 0,606 |
| | 470 | | 0,211 | 0,201 | | 0,290 | 0,236 | 0,501 | 0,437 | 0,461 |
| | 490 | | 0,171 | 0,163 | | 9,245 | 0,200 | 0,416 | 0,363 | 0,362 |
| | 520 | | 0,129 | 0,131 | | 0,201 | 0,167 | 0,330 | 0,298 | 0,295 |
| | 550 | | 0,101 | 0,104 | | 0,169 | 0,129 | 0,270 | 0,233 | 0,239 |
| | 580 | | 0,082 | 0,081 | | 0,138 | 0,113 | 0,220 | 0,194 | 0,197 |
| | 600 | | 0,064 | 0,070 | | 0,111 | 0,093 | 0,175 | 9,163 | 0,157 |
| | 690 | | 0,059 | 0,061 | | 0,095 | 0,076 | 0,154 | 0,137 | 0,122 |

De la comparaison de ces valeurs les unes avec les autres et avec celles obtenues auparavant, nous pouvons retirer les considérations ci-après indiquées :

- En ce qui concerne la concentration, il y a, d'une façon générale, proportionnalité entre les valeurs registrées dans les deux tableaux.
- Pour une même variation de concentration, on trouve des différences d'absorption plus grandes dans le cas des asphaltènes que pour les malthènes.
- Les valeurs obtenues dans la deuxième série de lectures - D_2 - sont presque toutes inférieures à celles de la première lecture, pour les malthènes; pour les asphaltènes, elles sont inférieures dans le cas des bitumes S_5 , V_3 et R et supérieures pour les bitumes S_2 et V_1 .
- D'après les cas observés, il n'existe pas une relation régulière entre les densités optiques des bitumes et celles de leurs respectifs constituants. Ainsi, les lectures de la première série d'essais donnent des sommes supérieures aux densités des

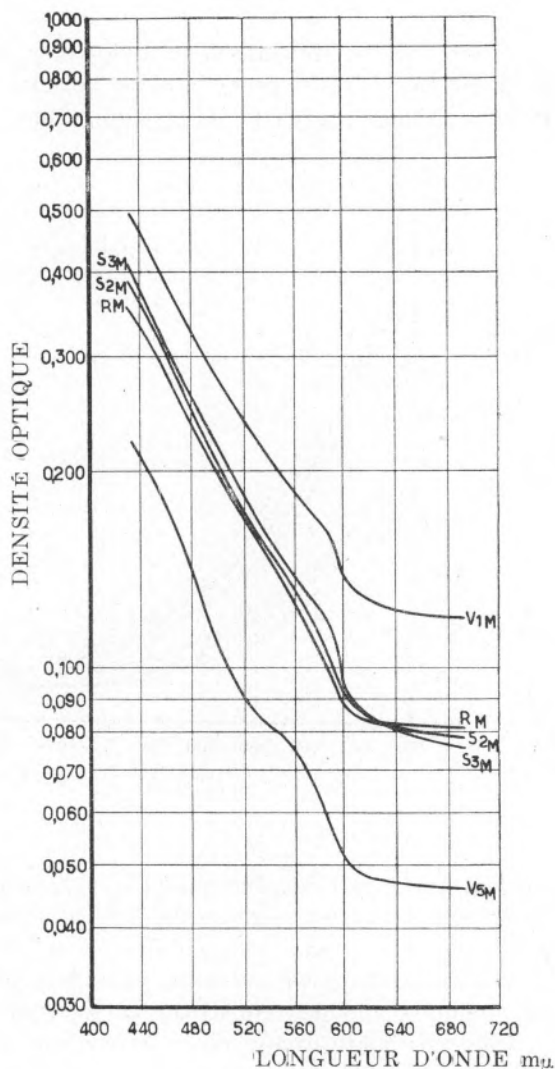


FIG. 5. Courbes de densité optique - longueur d'onde des malthènes (semi-logarithmiques)

bitumes correspondants; les lectures de la deuxième série s'approchent beaucoup de ces densités dans le cas des bitumes S_2 , V_5 et R, étant pratiquement égales pour V_5 et R; elles se maintiennent supérieures pour les bitumes S_3 et V_1 .

Cette disparité dans les valeurs des densités optiques représente, d'une certaine façon, une évolution vers un état plus stable que l'obtenu immédiatement après la séparation, comme c'est le cas des premières

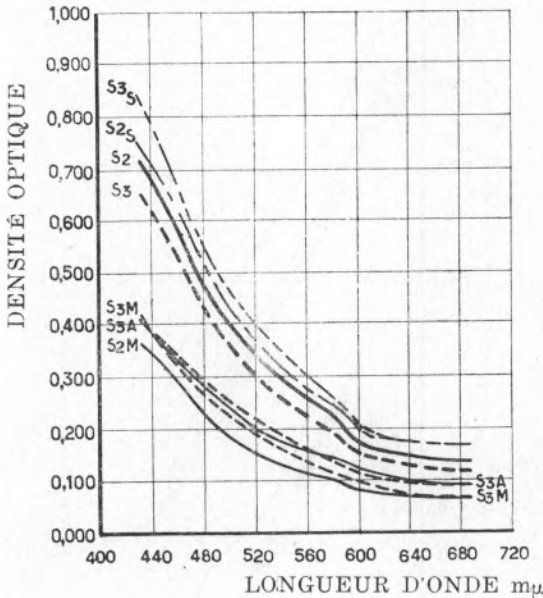


FIG. 6. Courbes de densité optique - longueur d'onde des bitumes S_2 et S_3 et ses constituants

lectures. Ce fait semble pouvoir être expliqué par la thixotropie à laquelle, d'une façon générale, ces matériaux sont soumis, en particulier ceux du type gel, comme c'est le cas du bitume V_5 . Il est possible que, dans les mesures faites lors de la séparation, la structure de quelques uns des constituants séparés ne soit pas correspondante à celle qui existe quand de la formation du bitume respectif. Le fait que plusieurs de ces valeurs sont inférieures à ce qu'on attendait peut être expliqué :

- pour ne pas avoir été considérés tous les constituants des bitumes essayés;
- du à des particularités de la structure du bitume lui-même, considérée dans son ensemble parce que la constitution des

matériaux bitumineux est très complexe et leurs constituants ont une inter-action très importante les uns sur les autres.

Les valeurs présentées par les bitumes S_3 et V_1 sont celles qui nous semblent plus difficiles d'interpréter.

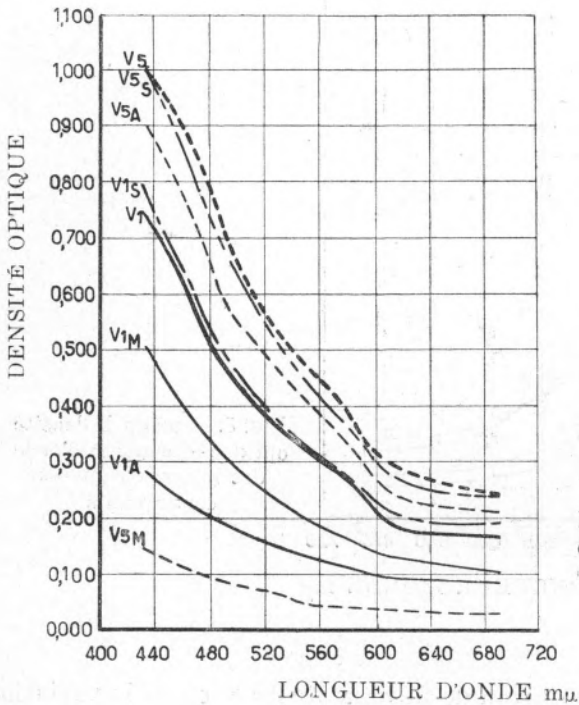


FIG. 7. Courbes de densité optique - longueur d'onde des bitumes V_1 et V_5 et ses constituants

Conclusions:

Des considérations déjà présentées on peut tirer les conclusions suivantes:

- En ce qui concerne la valeur de l'absorption des constituants des bitumes étudiés, asphaltènes et malthènes, on a constaté que la nature de ces constituants était plus importante que leurs pourcentages relatifs.
- Après la séparation, la capacité d'absorption des constituants des bitumes semble changer avec le temps.
- La densité optique d'un bitume semble être, dans certains cas égale à la somme des densités optiques de ses constituants, la condition de stabilité étant satisfaite.

Les reserves qu'il faut faire à ces conclusions sont une conséquence de la nécessité d'obtenir une confirmation des résultats ainsi obtenus, au moyen d'autres déterminations et essais que ceux que nous avons

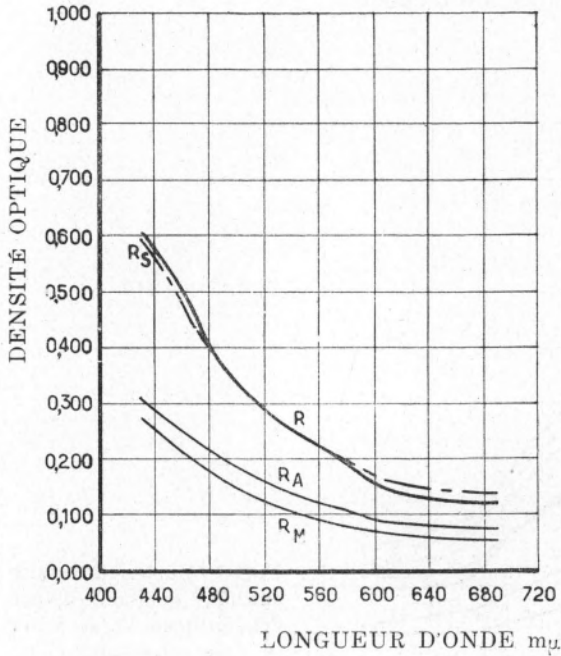


FIG. 8. Courbes de densité optique - longueur d'onde des bitumes R et ses constituants

réalisés. Nous sommes en train de faire la vérification de la variation, dans le temps, de la capacité d'absorption déjà référée, jusqu'à l'obtention de valeurs constantes. Telles études permettront, certainement, une meilleure connaissance des matériaux bitumineux, soit du point de vue chimique, soit au sujet de son évolution thixotropique.

ESTUDO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO SISTEMA FERRO III — ÁCIDO LÁCTICO

PIMENTA, A. A. S. e SILVA CARMO, M. M.

Laboratório de Radioquímica da Faculdade de Ciências de Lisboa
Lisboa - Portugal

SUMÁRIO

Trabalho de espectrofotometria que mostra, através do método das variações contínuas, que, em meio azótico, o ião férrico e o ácido láctico se combinam para formarem um complexo na proporção molar de 1:1, estável numa região de pH compreendida entre 1,5 e 2,5.

I — INTRODUÇÃO

A — *Notas prévias*

O trabalho cujos resultados se apresentam nesta comunicação faz parte de um programa de investigações que tem por objectivo estabelecer as bases para separar vestígios de elementos de massas ponderáveis de outros.

Em certos casos, estes problemas têm um interesse primordial; basta recordar que proporções da ordem de 0,0001 % de alguns elementos — terras raras, por exemplo — são suficientes para diminuir, apreciavelmente, a qualidade do urânio a usar nas barras dos reactores nucleares.

No caso presente, o objectivo final em vista é a separação entre urânio e quantidades infinitesimais de outros elementos. Para melhor se abordar tal problema, convém fazer um estudo prévio do comportamento daqueles elementos em condições experimentais pré-estabelecidas, tais como aquelas em que eles possam intervir na formação de complexos com variados aniões, nomeadamente os de natureza orgânica. Como regra, estes últimos complexam de modo menos estável do que os inorgânicos mas, em muitos casos, o produto orgânico permite resultados quantitativos e de alta precisão.

Diferentes métodos se têm ensaiado, alguns deles com assinalado êxito. Entre estes, figuram os de permuta entre iões em solução e os da periferia de resinas sintéticas.

Como EDWARD FREILING e LELAND BUNNEY [1] afirmam, os complexos lácticos permitem quando da aplicação dos citados métodos, uma selectividade consideravelmente maior do que a dos complexos cítricos, para certas separações como as das terras raras entre si. Dadas as afinidades que se julga existirem entre estas e os elementos que formam o grupo dos actinídios [2], pareceu de interesse averiguar se o ácido láctico proporcionaria idênticas vantagens em separações entre urânio e outros elementos, não só do referido grupo em que modernamente ele foi integrado, mas também no caso de outros sistemas: «urânio-ferro», «urânio-terras raras», etc.

Por enquanto, e na presente comunicação, dá-se conta, apenas, dos resultados que directamente se obtiveram com o sistema «Ferro III — ácido láctico».

Método das variações contínuas — Ao averiguar a conduta do sistema em estudo, fez-se uso do «método das variações contínuas», proposto por P. Job [3] e [4].

É já sabido que para determinar a composição máxima em complexo para uma série de misturas, basta estudar a variação de uma adequada propriedade dessas misturas em função da sua composição molar. Para aplicar o método de Job, essa propriedade deve ser praticamente independente dos constituintes simples ou, pelo menos, aditiva em relação a eles. A densidade óptica é, entre outras, uma propriedade que obedece àquelas condições e a sua medida permite uma determinação muito exacta da composição máxima em complexo, tanto mais que se fez uso do Espectrofotómetro Beckmann modelo DU que permite efectuar os ensaios com uma grande precisão e fidelidade.

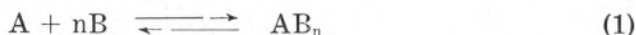
Nestas condições, haverá um máximo ou um mínimo para uma mistura de uma certa composição; tem-se admitido que essa propriedade é o índice da formação do complexo cuja fórmula corresponde exactamente à «composição máxima» (1).

Segundo Job, «é condição necessária e suficiente para que a composição máxima não varie se se mudam as concentrações das duas soluções simples, que essas duas soluções sejam equimoleculares. Neste caso, e somente neste caso, a composição máxima corresponde à proporção dos dois constituintes que reagem para formarem o complexo. Se as concentrações molares das soluções não são as mesmas, a posição do máximo é função da constante de equilíbrio e mede, portanto, a estabilidade do complexo».

(1) P. Job chamou, por comodidade, «composição máxima» àquela que corresponde ao volume da mistura para o qual a concentração do complexo é máxima.

B — Informação teórica

Representem-se por A e B os dois constituintes que hão-de reagir para formarem o complexo, segundo o esquema:



Prepare-se uma solução de concentração C em moléculas simples de A por litro e uma solução de igual concentração em moléculas simples de B. Misture-se, em seguida, um volume x litros de solução inicial de B com um volume (1-x) litros de solução inicial de A ($x < 1$) e admita-se que, por efeito da mistura, não há variação sensível de volume. Procure-se o valor de x para o qual a concentração do complexo, na solução, é máxima. Se se representarem por C_1 , C_2 e C_3 as concentrações de equilíbrio respectivamente dos constituintes A e B e do complexo AB_n , as teores de A e de B na mistura, exprimem-se por:

$$C_1 = C(1-x) - C_3 \quad (2)$$

$$C_2 = Cx - nC_3 \quad (3)$$

A l. d. m. aplicada ao equilíbrio (1) dá:

$$C_1 C_2^n = K C_3 \quad (4)$$

Uma vez que são calculadas C_1 e C_2 , a concentração do complexo depende exclusivamente da composição x da mistura considerada.

Assim, haverá um máximo na curva $C_3 = f(x)$ se:

$$\frac{d C_3}{dx} = 0 \quad (5)$$

Diferenciando as equações (2), (3) e (4) vem:

$$\frac{d C_1}{dx} = -C - \frac{d C_3}{dx}$$

$$\frac{d C_2}{dx} = C - n \frac{d C_3}{dx}$$

$$\frac{d C_1}{dx} \cdot C_2^n + n C_1 C_2^{n-1} \frac{d C_2}{dx} = K \frac{d C_3}{dx}$$

e por virtude de (5) resulta:

$$\frac{d C_1}{dx} = - \frac{d C_2}{dx}$$

e

$$- C_2^n \frac{d C_2}{dx} + n C_1 C_2^{n-1} \frac{d C_2}{dx} = 0$$

$$\frac{d C_2}{dx} (n C_1 C_2^{n-1} - C_2^n) = 0$$

e por ser:

$$\frac{d C_2}{dx} \neq 0$$

vem:

$$n = \frac{C_2^n}{C_1 C_2^{n-1}} \text{ ou } n = \frac{C_2}{C_1}$$

ou ainda, atendendo a (2) e (3):

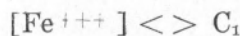
$$n = \frac{Cx - nC_3}{C(1-x) - C_3}$$

donde

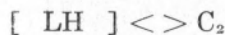
$$n = \frac{x}{1-x}$$

Quer dizer, conhecido o valor de x para o qual C_3 é máximo, pode determinar-se n.

Ora, como em primeira aproximação, as concentrações de equilíbrio diferirão pouco das iniciais, poder-se-á escrever para o presente sistema:



e



Representando por R a relação:

$$R = \frac{C_1}{C_1 + C_2}$$

tem-se:

$$R = \frac{[\text{Fe}^{+++}]}{[\text{Fe}^{+++}] + [\text{LH}]}$$

em que $[\text{Fe}^{+++}]$ e $[\text{LH}]$ representam as concentrações iniciais naqueles componentes.

Desta forma, n e R estão relacionados pela expressão:

$$R + Rn = 1$$

II — EXPERIÊNCIA

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A — Reagentes

Usaram-se reagentes de grande pureza e todos rigorosamente verificados. Os dois constituintes a estudar, nitrato férrico e ácido láctico foram respectivamente doseados pelo método Zimmermann-Reignhard e pelo método proposto por Fetzer e Jones [5].

Partindo de soluções equimoleculares preparou-se uma série de novas soluções misturando o nitrato férrico e o ácido láctico em várias proporções e por forma a que o número total de moles dos dois constituintes fosse constante em todas aquelas soluções, bem como o volume total das mesmas.

O pH e a força iônica foram mantidos constantes através de cada série de soluções.

B — Aplicação do método óptico

Mediu-se a densidade óptica de cada solução, à temperatura ambiente, $(18 \pm 0,2)$ °C, e a vários comprimentos de onda entre 345 e 485 m.μ.

Os quadros I e II e o gráfico da figura 1, traduzem os resultados obtidos.

QUADRO I

-- Determinação da relação de ferro para lactato no complexo ---
 Ferro total mais ácido láctico = 8×10^{-3} moles por litro

| R | Comprimentos de onda em m.μ. | | | | | | | | pH |
|---|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 345 | 365 | 385 | 405 | 425 | 445 | 465 | 485 | |
| 0,3 | 1,478 | 1,325 | 0,980 | 0,610 | 0,350 | 0,181 | 0,088 | 0,041 | 2,100 |
| 0,4 | 2,290 | 1,959 | 1,438 | 0,870 | 0,498 | 0,259 | 0,124 | 0,057 | 2,075 |
| 0,5 | 2,700 | 2,140 | 1,548 | 0,939 | 0,535 | 0,278 | 0,138 | 0,061 | 2,075 |
| 0,6 | 2,510 | 2,050 | 1,438 | 0,840 | 0,481 | 0,251 | 0,121 | 0,056 | 2,100 |
| 0,8 | 2,400 | 1,620 | 1,015 | 0,575 | 0,318 | 0,167 | 0,083 | 0,041 | 2,100 |
| 4×10^{-3} moles/l de nitrato férrico em NO ₃ H 0,01N (sem ác. láctico) | 1,210 | 0,495 | 0,168 | 0,042 | 0,018 | 0,010 | 0,008 | 0,005 | 2,100 |
| 4×10^{-3} moles/l de ácido láctico (sem ferro) | 0,006 | 0,004 | 0,003 | 0,002 | 0,001 | 0,001 | 0,000 | 0,000 | 2,100 |

A todas as soluções se adicionou ácido azótico suficiente para evitar a hidrólise. O desvio dos valores de pH é inferior a 0,02, valor que corresponde à precisão de leitura do aparelho (pH — Meter tipo E — 196).

QUADRO II

Determinação da relação de ferro para lactato no complexo
 Ferro total mais ácido láctico = 5×10^{-2} moles por litro

| R | Comprimentos de onda em m.μ. | | | |
|---|------------------------------|-------|-------|-------|
| | 425 | 445 | 465 | 485 |
| 0,2 | 2,110 | 1,068 | 0,504 | 0,225 |
| 0,4 | 2,700 | 1,321 | 0,680 | 0,313 |
| 0,5 | 2,600 | 1,430 | 0,695 | 0,318 |
| 0,6 | 2,310 | 1,228 | 0,601 | 0,280 |
| 0,3 | 1,640 | 0,910 | 0,469 | 0,239 |
| $2,5 \times 10^{-2}$ moles/l de (NO ₃) ₃ Fe em NO ₃ H 0,01N (sem ácido láctico) | 0,167 | 0,134 | 0,105 | 0,078 |
| $2,5 \times 10^{-2}$ moles/l de ácido lác- tico (sem nitrato) | 0,004 | 0,002 | 0,000 | 0,000 |

No gráfico, marcam-se em ordenadas os valores das diferenças entre os coeficientes de extinção observados e os que se calcularam na hipótese de não haver reacção entre ferro III e ácido láctico; em abscissas, os valores da relação:

$$R = \frac{[\text{Fe}^{+++}]}{[\text{Fe}^{+++}] + [\text{LH}]}$$

a que se fez referência em I — B.

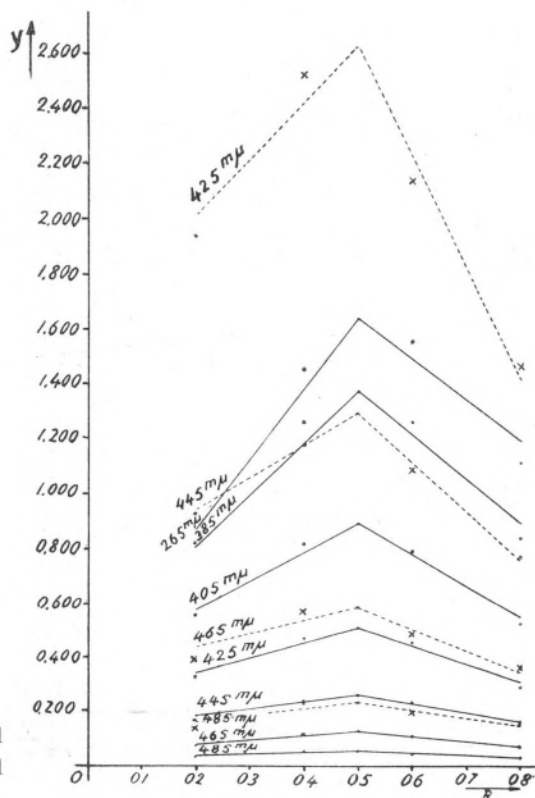


FIG. 1. Método das variações contínuas aplicado ao sistema «Ferro III - ácido Láctico

Em cada solução:

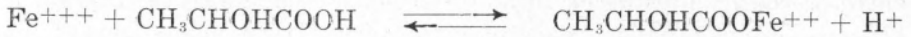
/° $[\text{Fe}^{+++}] + [\text{LH}] = 8 \times 10^{-3} \text{ m/l}$

/x $[\text{Fe}^{+++}] + [\text{LH}] = 5 \times 10^{-2} \text{ m/l}$

C — Discussão dos resultados

a) O gráfico apresenta um máximo para $R = 0,5$ a todos os comprimentos de onda e a diferentes concentrações iniciais, o que prova a presença de um único complexo em solução no qual a proporção do ferro III para o ácido láctico é unitária, $n = 1$, e o complexo

será da forma $\text{CH}_3\text{CHOHCOOFe}^{++}$, correspondente ao equilíbrio:



b) Os resultados experimentais sobre o efeito de pH na formação do complexo, são traduzidos pelo gráfico da figura 2.

Verificou-se que o complexo é relativamente estável entre os valores limites de pH: 1,5 — 2,5, sendo 2,05 o valor óptimo e correspondente ao ponto de tangência da recta cujo coeficiente angular é igual à unidade.

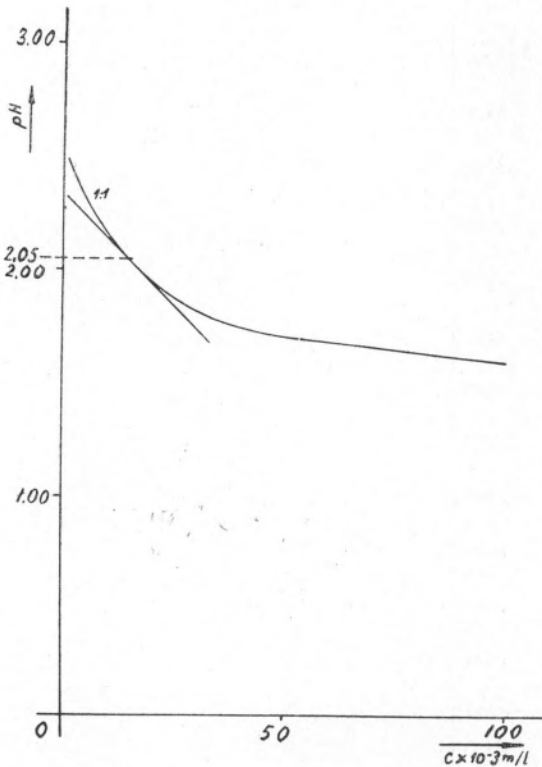


FIG. 2. Efeito do pH do complexo, para a razão molar 1:1

Isaac Feldman e Jean Havill [6] mostraram que a um valor de pH = 3,5, o método das variações contínuas aplicado ao sistema «uranil-lactato» apresenta um máximo perto de $R = 0,5$. Deste resultado e daquele a que acaba de se chegar no presente trabalho, é de prever que o ácido láctico venha a ser um bom eluente na separação, em coluna, de urânio e ferro, uma vez que se seleccionem os valores de pH em cada caso.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Edward C. Freiling e Leland R. Bunney — *J. of the Am. Chem. Soc.*, vol. 76, n.º 4 (1954).
- [2] Branca Edmée Marques — Os actinídios e uma pesquisa de neptúnio e de plutónio na pechblenda da Urgeirica.
- [3] Job, P. — Nota apresentada por Georges Urbain. *Comptes Rendus des Séances de l'Academie des Sciences*, vol. 180 (1925).
- [4] Job, P. — *Annales de Chimie*, 10^e série (1928).
- [5] Fetzler e Jones — *Anal. Chem.*, vol. 24 835 (1952).
- [6] Feldman, I. e Havill, J. — *J. of the Am. Chem. Soc.*, vol. 76, n.º 8 (1954).

XV CONGRESSO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA
E APLICADA

Encontra-se publicado o I Volume das Actas do Congresso que contém os Discursos e as Comunicações da I e III Secções. Este volume que tem cerca de 1.000 páginas pode ser pedido à Secretaria Geral do Congresso — Instituto Superior Técnico — Lisboa.

O preço dos 3 volumes das Actas do Congresso é de 320\$00, incluindo embalagem e porte (por avião 330\$00).

Composto e impresso nas Oficinas Gráficas de
RAMOS, AFONSO & MOITA, LDA.
Rua de «A Voz do Operário», 8 a 16 - S. Vicente de Fora - Lisboa