

até o nível de 10^{-6} molar. Em meio alcalino é desaconselhável a determinação de cloreto em soluções diluídas pois, comparativamente, o limite de detecção aumenta, dada a interferência do íon OH^- na resposta do eletrodo.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Prof. Dr. C.H. Weiss do Depto. de Química do Instituto Tecnológico da Aeronáutica, CTA, pelas valiosas sugestões recebidas.

ARTIGO

CARACTERIZAÇÃO DA INTERFERÊNCIA DA PLATINA NA ANÁLISE DE FERRO EM AMOSTRAS NATURAIS

Antonio Augusto Neves
Antonio Taranto Goulart
Francisca Valverde Garotti

*Universidade Federal de Viçosa,
36570 - Viçosa (MG)*

INTRODUÇÃO

Na determinação dos teores de ferro em amostras naturais, rochas e solos, estas são solubilizadas por fusão, com mistura de carbonatos de sódio e de potássio, em cadinhos de platina à temperatura de 1.000°C (1). O material fundido é tratado com ácido clorídrico e o silício separado, por filtração, como SiO_2 . A análise de ferro é efetuada tratando-se o filtrado com um redutor, solução de SnCl_2 , até o descoramento do mesmo, o que indica a redução do Fe (III) e a seguir titulando-se com solução padrão de dicromato de potássio.

Na análise de ferro contido em rochas gnáissicas, segundo o procedimento acima descrito, observa-se, durante a redução de Fe (III), a intensificação da coloração amarelada da solução, ao invés do descoramento esperado, o que vem impedir o prosseguimento da análise.

No presente trabalho procurou-se caracterizar essa interferência bem como propor meios de evitá-la em análises similares.

METODOLOGIA

0,5000g da amostra de rocha, pulverizada e secada, foi misturada com 3,0 g da mistura fundente (carbonatos de sódio e de potássio) em cadinhos de platina e levados a mufla, a 1.000°C , durante uma hora. A massa fundida foi dissolvida em solução de ácido clorídrico e levada a secar em chapa aquecida. O sólido foi novamente tratado com solução do ácido clorídrico concentrado e secado. Adicionou-se novamente ácido clorídrico concentrado e após 30 minutos acrescentou-se água, levou-se à ebulição

Referências Bibliográficas

- 1 Y., Yamamoto, T., Kumamaru, A. Tatehata and N. Yamada, *Anal. Chimica Acta*, **50**, (1970), 433-438.
- 2 C.A.F. Graner, and J.B. Paulucci - *Anal. Chimica Acta*, **123**, (1981), 347-349.
- 3 J. Koryta - *Anal. Chimica Acta*, **139**, (1982), 1-51.
- 4 P.L. Bailey - *Analysis with Ion-selective Electrodes*, Heyden & Son, London (1980).
- 5 J. Vesely, D. Weiss and K. Stulík - *Analysis with Ion-selective Electrodes*, John Wiley & Sons, N.Y. (1978).
- 6 C. Harzdorf - *Anal. Chimica Acta*, **136**, (1982), 61-67.
- 7 S.C. Dexter and C. Culberson - *Materials Performance*, sept. (1980), 16-28.

e separou-se a sílica por filtração. O filtrado foi transferido para balão volumétrico de 250 ml e aferido.

Para a análise do ferro o filtrado resultante da separação da sílica foi tratado com solução de cloreto estanoso (2, 3, 4), quando então ocorreu a intensificação da coloração da solução, o que impediu o prosseguimento da análise.

DISCUSSÃO

A primeira hipótese aventada para explicar a interferência citada foi a de que a mesma era devida à presença de outros agentes oxidantes além de Fe (III) na amostra e, cujas formas reduzidas comunicassem à solução, a cor interferente. Para comprovar essa hipótese foi preparada uma matriz sintética, onde se procurou reproduzir a composição química da rocha analisada, quanto a seus elementos maiores (Si, Al, Ca, Mg, Na e K), excluindo-se os elementos menores e traços, possíveis de ocorrerem na mesma.

A matriz sintética foi submetida à fusão com a mistura de carbonatos, em condições idênticas a da amostra natural. Na análise do ferro contido nessa matriz observou-se novamente o aparecimento da interferência já citada, quando do tratamento com solução de cloreto estanoso. Esse fato levou a conclusão de que o interferente era de origem externa à amostra.

Passou-se então a suspeitar de contaminantes presentes nos fundentes ou no material constituintes dos cadinhos utilizados.

Foram efetuados então os seguintes procedimentos:

1. Utilizou-se fundentes e cadinhos de várias procedências.
2. Fundiu-se apenas a mistura $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$, em ca-

TAB. I. Posição dos picos e distâncias interplanares correspondentes do composto $K_2 [PtCl_6]$ obtidas por difratometria de raios-X a que foi submetido o precipitado amarelo.

θ°	9,1	10,5	15,0	17,7	21,5	28,4	31,2	32,8	35,4
$d (a^\circ)$	5,66	4,91	3,46	2,94	2,44	1,88	1,73	1,65	1,49
θ°	36,9	40,8	41,3	43,3	52,6	61,0	65,8	66,5	69,2
$d (A^\circ)$	1,49	1,37	1,36	1,31	1,13	1,02	0,98	0,97	0,96

dinhos de platina, fazendo-se a extração da massa fundida em água.

Nesses procedimentos foi ainda constatado o desenvolvimento da cor amarelo-alaranjada, após a adição da solução de $SnCl_2$ à solução resultante.

Quando da solubilização da massa resultante da fusão dos carbonatos (procedimento 2) foi observada a presença de um precipitado escuro, insolúvel em ácido clorídrico diluído a frio, mas solúvel a quente. A solução obtida a partir desse precipitado quando tratada com solução de $SnCl_2$ apresentou a coloração amarelo-alaranjado, semelhante a aquela observada na análise do ferro. Esse fato indica que a interferência já citada, tem sua origem nesse precipitado.

Uma vez que o precipitado escuro é proveniente de uma fusão contendo somente uma mistura de carbonatos de sódio e de potássio, em cadinhos de platina e, que o mesmo é insolúvel em HCl a frio, pode-se supor tratar-se o mesmo de PtO_2 .

A solução acima foi ainda submetida aos seguintes tratamentos:

- Reação com $AgNO_3$. Formou-se um precipitado amarelo, insolúvel em amônia.
- Reação com solução de KI. Formou-se um composto avermelhado.
- Após concentração da solução, ocorreu a precipitação de um sódio amarelo.

Os resultados desses tratamentos e a coloração observada, após a adição de $SnCl_2$, corroboraram a hipótese de que se tratava de PtO_2 o precipitado escuro, uma vez que estes comportamentos estão de acordo com as reações de PtO_2 e $[PtCl_6]^{2-}$ (5) representadas abaixo:

- $PtO_2 + 6 HCl \rightleftharpoons [PtCl_6]^{2-} + 2 H^+ + 2 H_2O$
- $[PtCl_6]^{6-} + 2 Ag^+ \rightleftharpoons Ag_2[PtCl_6]$
ppt amarelo
- $[PtCl_6]^{2-} + 6 I^- \rightleftharpoons [PtI_6]^{2-} + 6 Cl^-$
sol. avermelhada
- $[PtCl_6]^{2-} + 2 K^+ \rightleftharpoons K_2[PtCl_6]$
ppt amarelo
- $[PtCl_6]^{2-} + Sn^{2+} \rightleftharpoons Pt + 2 Sn^{4+} + Cl^-$
Coloide

O precipitado escuro foi submetido a difratometria e a fluorescência de raios-X. O difratograma, pela ausência de picos, mostrou ser o mesmo um composto amorfo. O espectro de fluorescência de raios-X, obtido usando-se um tubo de W e cristal de LIF, apresentou picos nas posições:

O (em graus) 26,8; 27,5; 31,7; 32,3; 38,1; 66,5; 67,6 e 113,1, além daqueles que correspondiam ao tubo. Estes picos correspondem exatamente às transições $L\delta_2$, $L\delta_1$, $L\beta_2$, $L\beta_1$, $L\alpha_1$, $L\beta_3(2)$, $L\beta_1(2)$, $L\beta_1(3)$.

O precipitado amarelo citado no item c foi separado por filtração e submetido à difratometria de raios-X. O difratograma mostrou tratar-se de um composto cristalino. A análise do mesmo permitiu identificar o composto como $K_2 [PtCl_6]$.

Os dados espectroanalítico vieram fornecer subsídios para as suposições aventadas anteriormente, de se tratar de PtO_2 o precipitado escuro obtido; da presença do íon $[PtCl_6]^{2-}$; após o ataque a quente do referido óxido e da formação de Pt^0 coloidal, após a redução com solução de $SnCl_2$.

Foi observado ainda que a adição de amônia à solução, seguida de tratamento com HCl, impede o aparecimento da interferência. Acredita-se que a amônia forme com a platina complexos estáveis que impedem a formação da platina coloidal, quando da adição do $SnCl_2$. (6)

CONCLUSÃO

Na análise de ferro, por dicromatometria, em amostras naturais submetidas a fusão com mistura de carbonatos de sódio e de potássio em cadinhos de platina e posterior solubilização com ácido clorídrico, observa-se uma interferência quando da redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} , com solução de $SnCl_2$. Esta interferência se manifesta pela intensificação da coloração amarela da solução, ao invés do esperado descoloramento conseqüente da redução do ferro.

Durante a fusão o cadinho é atacado pela mistura fundente, resultando um precipitado escuro identificado como PtO_2 . Este óxido, solúvel em HCl a quente, leva à formação do complexo $[PtCl_6]^{2-}$ responsável pela interferência citada, uma vez que pela ação do redutor $SnCl_2$, este complexo produz Pt coloidal de coloração amarelo-alaranjada.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CNPq (Proc. 40.2326/81) e a U.F.V. pelo auxílio financeiro. Ao Departamento de Química da U.F.M.G. pela realização das análises por raios-X.

REFERÊNCIAS

- P.G. Jeffery - Chemical Methods of Rock Analysis; Pergamon Press; London, 1981.

- ² J.A. Maxwell – *Rock and Mineral Analysis*; Interscience Publishers; New York, 1975.
³ H.A. Laitinen – *Chemical Analysis*, McGraw – Hill, New York, 1975.
⁴ A.I. Vogel – *Química Analítica Cuantitativa*; Kapelusz S.A.; B. Aires, 1960.
⁵ A.I. Vogel – *Química Analítica Cualitativa*; Kapelusz S.A.;

- ⁶ B. Rosenberg; L. Van Camp; J.E. Trosko; V.H. Mansour. *Nature* **222**: 385, 1969.
⁷ R.C. Weast – *Handbook of Chemistry and Physics*; CRC Press; Florida; 1978-79.
⁸ O.A. Ohlweiler – *Química Analítica Qualitativa v. 1*; Livros Técnicos e Científicos Ed. SA; Rio de Janeiro; 1974.

SÍNTESE E REAÇÕES DE BIHETARILAS

Misbahul Ain Khan, Alvaro Augusto Alves Pinto e
 Antônio Carlos Carreira Freitas

*Seção de Química, Instituto Militar de Engenharia, Praia Vermelha, 22290 – Rio de Janeiro (RJ) e
 Faculdade de Farmácia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro (RJ)*

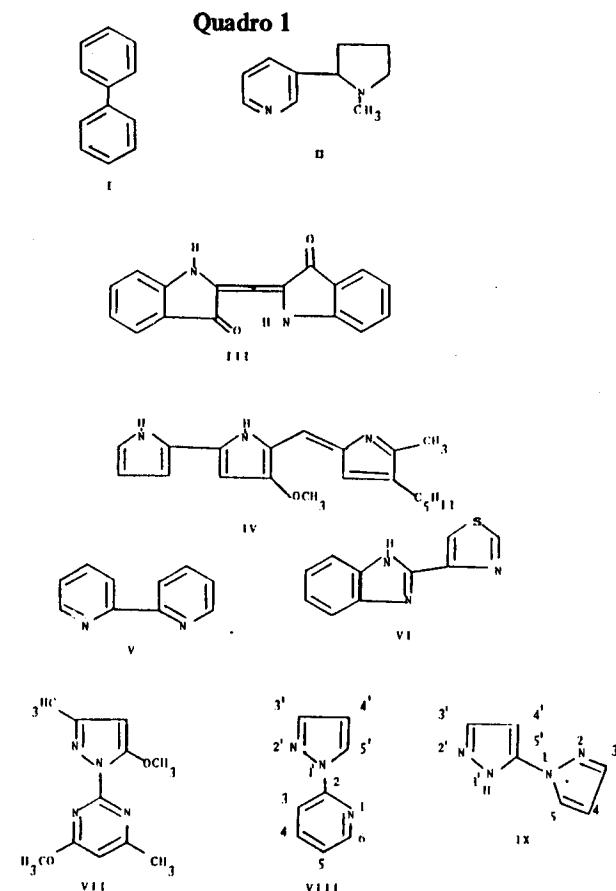
1. INTRODUÇÃO

Bihetarilas são substâncias análogas às biarilas (I). Os dois anéis interligados, porém, são heteroaromáticos. Existem alguns exemplos de produtos naturais, contendo dois heterocíclicos ligados desta forma, como alcalóides do fumo a anatabina e a nicotina (II)¹, o corante indigo (III)² dos tempos antigos e a prodigiosina (IV) – um antifungo extraído do *chromobacterium prodigiosum*³. Ainda encontramos vários produtos sintéticos tipos bihetarilas a saber: *alfa, alfa*-dipiridila (V)⁴ bastante útil na química analítica e um antielmíntico e tiabendazol (VI)⁵. Recentemente um novo fármaco, o mepirazol (VII), foi introduzido no mercado como um eficiente analgésico, antitérmico e anti-inflamatório⁶. Uma *N*-substituição no anel pirazólico por um outro anel heteroaromático e especialmente por um outro anel pirazólico, fornecerá sistemas muito interessantes. Entre os vários sistemas estudados em nossos laboratórios, destacamos o pirazol-1'-ilpiridina (VIII) e o 1,5'-bipirazol (IX)⁷⁻¹⁰. (Quadro 1)

2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Embora os dois sistemas VIII e IX possam ser sintetizados pela reação de Ullmann¹¹ ou pela condensação de hidrazinas apropriadas¹², neste artigo descreveremos a reação de arilação para obtenção de VIII e para IX o método de ciclização via hidrazinas.

Síntese de 2-pirazol-1'-ilpirindas⁷ – Esta síntese está demonstrada na figura 1. A 2-bromopiridina (X) foi preparada pela diazotação de 2-aminopiridina na presença de ácido bromídrico. A arilação do pirazol e pirazóis substituídos foi realizada por uma reação nucleofílica de azóis, catalisada por sais de cobre- a reação de Ullmann¹¹. A reação foi realizada com pirazóis e halopiridinas; os rendimentos variaram de 20 a 60%, podendo ser otimizados por estudos de variações das condições experimentais. A reação é bastante simples e aplicável na síntese de uma grande variedade de *N*-arilazóis deste tipo (XI).



Síntese de 1,5'-bipirazóis¹⁰ – 1-Fenil-3-metil-5-pirazolo-na (XII) foi obtida pela condensação de fenilhidrazina e acetoacetato de etila. Uma reação de clorodesoxigenação de XII usando-se oxiclureto de fósforo levou ao produto XIII, cuja nitração seletiva por acetilnitrato forneceu a substância 5-cloro-1-fenil-3-metil-4-nitropirazol (XIV). Esta reação de nitração é bem sensível às condições utilizadas, devendo-se tomar bastante cuidado devido a natureza exotérmica desta. O controle da temperatura e a adição lenta do reagente são