

0,150 g de m-nitrofenol⁵ e dissolva no menor volume possível de clorofórmio (cerca de 1 ml) e se a dissolução não foi completa, aqueça a mistura em banho-maria. Com o solvente apenas cobrindo a sílica, transfira quantitativamente (com a ajuda de uma pipeta Pasteur) a solução de isômeros diretamente sobre a sílica, deixando-a escorrer pelas paredes da coluna, a uma altura de cerca de 1 cm da sílica, evitando causar qualquer perturbação no empacotamento. Permita que a solução seja adsorvida lentamente pela sílica, deixando o eluente gotejar da coluna (mas não a deixe secar) e então acrescente mais clorofórmio. Desenvolva a coluna recolhendo amostras de 3 ml em tubos de ensaio. Quando a primeira mancha colorida terminar de sair, mude o solvente para éter etílico e proceda como anteriormente até a saída da outra mancha. Reúna as frações que pertencem à mesma substância (fácil de notar pela diferença de tonalidade) e evapore o solvente em um banho-maria (na capela). Em caso de dúvida das frações pertencerem à mesma substância faça teste em placas de CCD (Kieselgel G), usando clorofórmio como eluente e

revelando as manchas em uma cuba saturada com vapores de iodo. Determine a porcentagem de cada isômero recuperado. Confirme qual fração pertence a cada isômero, através do ponto de fusão e espectro de infravermelho.

Referências:

- ¹ J. Cason e H. Rapoport, "Laboratory Text in Organic Chemistry", Prentice-Hall, New Jersey, 3a. ed., 1970.
- ² C.A. Mackenzie, "Experimental Organic Chemistry", Prentice-Hall, New Jersey, 4a. ed., 1971.
- ³ Estes compostos podem ser adquiridos no comércio ou serem sintetizados pelos alunos numa etapa posterior do Curso de Química Orgânica Experimental.
- ⁴ B.S. Furniss et al., "Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry", Longman, London, 4a. ed., 1978.
- ⁵ Uma alternativa é distribuir uma mistura contendo quantidades desconhecidas; os alunos determinarão a massa de cada isômero, podendo o professor deste modo avaliar a eficiência do trabalho individual.

EDUCAÇÃO

CONFIRMAÇÃO DE FÓRMULAS MOLECULARES DE COMPLEXOS METÁLICOS ATRAVÉS DA ANÁLISE QUANTITATIVA POR ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.

Carlos A.L. Figueiras
Eva V. Marques
Ruy M. Machado

Departamento de Química
Universidade Federal de Minas Gerais
30.000 - Belo Horizonte - MG

Recebido em 01/03/83

1. INTRODUÇÃO

A espectrofotometria de fluorescência de raios X é sabidamente um método eficaz para análise química quantitativa¹⁻⁵. Mesmo em equipamentos menos sofisticados, é possível a determinação rápida e cômoda de teores de elementos químicos com número atômico acima de $Z = 11$.

No presente trabalho, este método analítico foi utilizado para a determinação do teor metálico em uma série de cinco complexos de elementos de transição (Mn, Ti, Zn e V) e, através destes teores, obteve-se uma confirmação adicional para as fórmulas moleculares destes complexos, as quais foram propostas com base na microanálise elementar, condutimetria em solução e outros métodos analíticos.

2. MÉTODO EXPERIMENTAL

2.1. Preparação dos padrões

Quantidades conhecidas de óxidos de cada um dos metais foram misturadas com borax previamente desidratado e pulverizado. As misturas, depois de homogeneizadas

por vigorosa agitação, foram fundidas em um forno de indução Rigaku mod. 831 para produção de pastilhas vítreas. Estas foram levadas ao espectrômetro juntamente com as pastilhas contendo os complexos em análise. Foram preparados padrões contendo 50, 100, 500 e 1000 ppm do elemento metálico. As pastilhas dos complexos foram preparadas de modo a conter cerca de 300 ppm do metal correspondente.

2.2. Análise espectrométrica

As medidas de intensidade de raios X emitidos pelas amostras e padrões foram feitas em um conjunto Rigaku, mod. Geigerflex-KGX. Para os elementos Ti, Zn e V foi utilizado um tubo de $\text{Cr}(K_{\alpha})$ e, para a análise de Mn, foi utilizado um tubo de $\text{W}(K_{\alpha})$ a fim de se evitar a interferência da linha $\text{Cr}(K_{\beta})$ do tubo original. Todas as intensidades foram medidas na linha K_{α} dos elementos. Um levantamento parcial de espectro de cada um dos elementos foi realizado em torno da linha K_{α} de modo a se estabelecer as condições adequadas para a medida do ruído de fundo e posterior correção das leituras de intensidade. Em todas as medidas foi utilizado um cristal analisador de LiF ($2d = 4,028\text{\AA}$) e o detector empregado foi um cristal de cintilação

(NaI/Tl). Para cada pastilha de padrão ou amostra, foram realizadas três medidas de intensidade, sendo que os valores acumulados nas três determinações ficaram entre 10^4 e 10^6 pulsos.

2.3. Análise dos resultados da padronização e cálculo dos teores

Os dados relativos aos padrões foram tratados pelo método dos mínimos quadrados para determinação da relação linear entre intensidade da radiação emitida e concentração dos metais. As ajustagens obtidas podem ser consideradas muito boas, uma vez que os coeficientes de ajustagens, r^2 , ficaram entre 0,9999 (Zn, Mn e V) e 0,99999 (Ti).

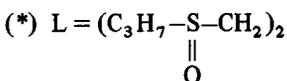
De posse das equações lineares, foram calculados os teores dos diferentes metais nas pastilhas correspondentes e através do fator de diluição, nos complexos em estudo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela abaixo indica, para cada complexo, o valor experimental obtido para o teor metálico, o valor teórico coerente com a fórmula molecular proposta com base nas análises citadas no item 1 e a diferença percentual entre estes valores.

Os erros indicados na tabela são da mesma ordem de grandeza dos erros cometidos na análise elementar (C, H, N, S e O) na qual se baseou, em parte, a proposta das fórmulas moleculares | 6 |.

Fórmula molecular	Teor do metal (%)		Erro (%)
	Teórico	Experimental	
MnNO ₃ L NO ₃ (*)	14,13	14,06	0,5
TiCl ₃ LH ₂ O	12,53	12,46	0,6
ZnCl ₂ L	18,88	17,80	6
ZnL (NO ₃) ₂	16,37	15,32	6
VOSO ₄ LH ₂ O	13,03	12,18	6



As principais fontes dos erros observados se situam tanto no trabalho de preparação dos padrões e amostras quanto nas medidas da intensidade de raios X emitidos. O erro estatístico na medida das intensidades pôde ser determinado através da média de várias leituras e seu valor situa-se na faixa de 0,4 a 2%. Os erros observados nas medidas feitas com os complexos de Mn e Ti teriam sua origem nesta flutuação estatística. No que concerne às medidas relativas aos demais complexos, deve ter ocorrido também a superposição do erro proveniente do processo de preparação das amostras. De fato, este processo envolve necessariamente a fusão dos complexos em uma matriz de borax. A

fusão, realizada em um forno de microondas, poderia levar, em certos casos, à perda de algum material por evaporação.

Para que se pudesse determinar a contribuição deste processo na composição do erro observado, seria necessário trabalhar com várias alíquotas dos complexos e calcular o erro a partir das médias das intensidades medidas. Isto não foi possível devido à pequena quantidade de material disponível para análise. Entretanto, como a fusão é extremamente rápida, pode-se considerar que esta perda é insignificante e não compromete a precisão dos resultados obtidos.

No presente trabalho, a utilização do método de espectrometria de raios X foi simplificada, uma vez que não foi necessária a introdução de correção para interferências de outros elementos presentes na amostra. O enxofre presente no ligante seria o único elemento passível de produzir alguma interferência através da absorção da radiação emitida pelos metais. Entretanto, ao se considerar o grau de diluição dos padrões e amostras pode-se pressupor a priori que não ocorreu este tipo de interferência. De fato, a concentração de enxofre e dos elementos metálicos nos complexos (da ordem de 12 a 23%) foi reduzida, por diluição em borax, de fatores que oscilaram entre 400 (para o titânio) e 800 (para o enxofre no complexo de vanádio). Neste grau de diluição, pode-se afirmar que dificilmente ocorreria interferência.

Evidentemente, a extensão do método a outros complexos dependerá sempre de uma análise das possíveis interferências. O grau de interferência deverá ser determinado, em cada caso, e dependerá da concentração dos demais elementos presentes e de seus coeficientes de absorção relativos à radiação a ser medida.

Nas circunstâncias deste trabalho, no qual não foi necessária a introdução de efeitos de matriz, o método se mostrou cômodo e adequado como meio adicional de confirmação das fórmulas moleculares propostas.

4. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da FINEP e CNPq. Agradecem ainda a colaboração do Eng. Carlos Moreira Mendes do CETEC/MG

Referências:

- H.A. Liebhafsky, H.G. Pfeiffer, E.H. Winslow, and P.S. Zeman, X-Ray Absorption and Emission in Analytical Chemistry, Wiley, New York, 1960.
- H.A. Liebhafsky, H.G. Pfeiffer, E.H. Winslow, and P.S. Zeman, X-Rays, Electrons, and Analytical Chemistry, Wiley, New York, 1972.
- A.H. Compton and S.K. Allison, X-Rays in Theory and Experiment, Van Nostrand, New York, 1935.
- L.S. Birks, X-Ray Spectrochemical Analysis, Interscience Publishers, New York, 1969.
- E.P. Bertin, Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis, Plenum Press, New York, 1975.
- E.V. Marques, Tese de Mestrado UFMG, 1983.