

DOSAGEM ESPECTROFOTOMÉTRICA DE MICROQUANTIDADES DE GERMÂNIO

J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA
J. GONÇALVES CALADO
M. LEGRAND DE MOURA

Centro de Estudos de Química Nuclear (I. A. C.)
Instituto Superior Técnico — Lisboa

Propõe-se um novo método para determinação espectrofotométrica de microquantidades de germânio, baseado na formação de um complexo corado com a hemateína. Este complexo forma-se nas proporções 1:2 e possui um máximo de absorvância a $\lambda = 580$ m μ . A sensibilidade óptima verifica-se a pH = 4,0 e em condições de trabalho devidamente seleccionadas podem dosear-se 0,025 a 1,5 p. p. m. de germânio.

1 — INTRODUÇÃO

1,1 — IMPORTÂNCIA ACTUAL DO GERMÂNIO

Embora descoberto por WINKLER já em 1886, o germânio permaneceu quase desconhecido durante perto de 50 anos. Data de 1925 a primeira aplicação prática deste metal, na forma do seu óxido GeO_2 , como substituto da sílica em vidros especiais; hoje produzem-se comercialmente alguns destes vidros, que, devido ao seu elevado índice de refração, são principalmente utilizados no fabrico de lentes para objectivas tipo grande angular. Por outro lado, os vidros de germanato de magnésio são mais transparentes na zona do infravermelho do que os vidros de sílica, o que os torna particularmente adequados em espectroscopia.

No entanto, as grandes aplicações industriais do germânio situam-se hoje em dia noutro campo: o da Física do Estado Sólido, como semiconductor, nos transistores e noutros dispositivos da electrónica moderna. Esta utilização, só por si, justificaria a importância excepcional deste elemento; há, porém, outras aplicações possíveis que poderão vir a disputar a primazia às anteriores. Referimo-nos à utilização do germânio em ligas especiais com cobre, ouro, ferro, níquel e crómio, ao uso do óxido GeO_2 associado aos óxidos de titânio e zircónio no campo dos materiais refractários e ao extraordinário

desenvolvimento da química dos compostos organo-germânicos, parecendo particularmente promissora a produção de polímeros, análogos das siliconas e compostos diversos com propriedades terapêuticas (1).

1,2 — FONTES DE GERMÂNIO

Embora se encontre bastante disperso na Natureza — geralmente associado ao zinco, cobre, prata, arsénio e chumbo —, o germânio não deve ser considerado um elemento raro. É, pelo menos, tão abundante como o berílio e o arsénio e, sem dúvida, mais abundante que o boro, o cádmio e o antimónio. Aparece naturalmente no estado de tiogermanato acompanhando os sulfuretos dos elementos acima indicados; encontra-se também nos carvões, nas respectivas cinzas e nas poeiras volantes das centrais térmicas, em percentagens que justificam por vezes uma extracção económica em escala industrial.

É curioso notar que os carvões com poucas cinzas parecem apresentar teores mais elevados de germânio do que os carvões com muitas cinzas e que, portanto, este elemento se encontra de preferência associado aos constituintes orgânicos daquelas substâncias (2).

Na realidade, sabe-se já que cabe ao germânio um papel importante no metabolismo vegetal, papel esse que se está procurando explorar, com resultados que certamente irão aumentar o número das aplicações deste invulgar elemento.

1,3 — MÉTODOS ANALÍTICOS CORRENTES

O germânio pode separar-se facilmente de misturas

complexas com outros elementos por destilação do seu tetracloreto, $GeCl_4$, que é volátil.

A destilação faz-se em meio de ácido clorídrico concentrado mantendo a temperatura abaixo de 115°C ; nestas condições poucos elementos o acompanham, sendo a principal interferência o arsénio, (na forma de $AsCl_3$). Pode mesmo evitar-se a destilação deste elemento assegurando a sua oxidação ao estado pentavalente por meio de uma corrente de cloro, uma vez que o pentacloreto de arsénio já não é volátil.

Para a dosagem subsequente do germânio no destilado existem diversos métodos analíticos, com zonas de aplicação determinadas em geral pelas quantidades a dosar (3). Os métodos gravimétricos, que acabam quase sempre pela pesagem no estado de GeO_2 , são pouco utilizados porque apresentam vários inconvenientes, tais como precipitação incompleta, composição variável dos precipitados e numerosas interferências. Foram propostos alguns métodos volumétricos, quer por iodimetria quer por neutrimetria (titulação do complexo

sensibilidade. Os mais práticos são, evidentemente, os colorimétricos, que exigem aparelhagem mais simples, e, destes, os mais utilizados têm sido os que se baseiam na formação do complexo germano-molibdico (amarelo) ou na sua redução a «azul-de-molibdénio»; todavia, as reacções de formação destas espécies exigem um tratamento moroso da amostra e sofrem a interferência de alguns aniões, como o fosfato, o arsenato e, principalmente, a sílica. O reagente de escolha actual tem sido a fenilfluorona, que forma um complexo rosa com o germânio; no entanto, a série de aperfeiçoamentos consecutivamente introduzidos no método dão bem conta das suas limitações e dificuldades de aplicação.

Em 1951 H. NEWCOMBE e col. (4) propuseram um método colorimétrico baseado na formação de um complexo cor de púrpura entre o germânio e a hematoxilina oxidada. Ora, como a *hemateína* (HMT) é um dos possíveis produtos de oxidação da hematoxilina, resolvemos proceder ao estudo da reacção entre o germânio e aquela substância utilizando métodos mais precisos e condições de trabalho mais adequadas que as dos autores acima designados; fomos assim conduzidos ao estabelecimento de um novo método espectrofotométrico de grande sensibilidade.

2 — A REACÇÃO ENTRE O GERMÂNIO E A HEMATEÍNA

A escolha criteriosa de um complexante para o germânio capaz de servir de base a um processo colorimétrico deve atender, entre outros, a dois factores: (i) o ligante deve ser um composto poli-hidroxiílico contendo grupos —OH em posição *cis*, capazes de formar um anel de quelação com o germânio por eliminação de H_2O ; (ii) o ligante deve possuir já de si a estrutura responsável pela formação de complexos corados.

A hemateína satisfaz a estas condições e, na verdade, forma com o germânio um complexo cor de púrpura cuja curva de absorção é apresentada na fig. 1 — curva (a). O máximo de absorção situa-se a $\lambda = 580\text{ m}\mu$, comprimento de onda a que serão feitas todas as leituras, tanto mais que em condições de meio devidamente seleccionadas o ligante, curva (b), não absorve nesta zona.

O complexo forma-se nas proporções de 1:2 (germânio: hemateína), conforme se evidencia pelo estabelecimento das curvas de HARVEY e MANNING (5) e pelo método das variações contínuas de JOB (6) (figs. 2 e 3).

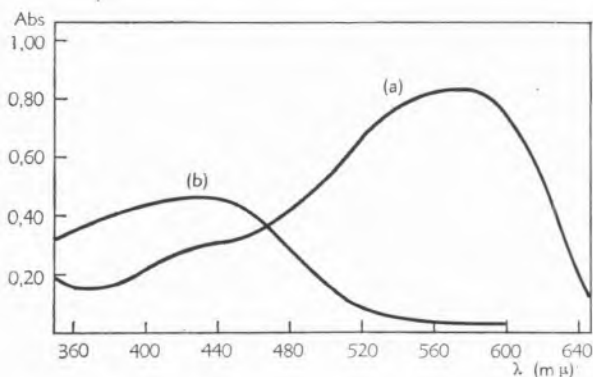


Fig. 1. (a) Espectro de absorção do complexo germânio-hemateína. Concentração de germânio $2,28 \times 10^{-5} M$; concentração de hemateína $4,56 \times 10^{-5} M$. (b) Espectro de absorção da hemateína. Concentração $4,56 \times 10^{-5} M$.

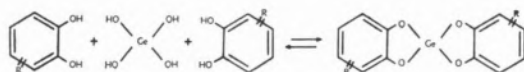
germânio-manitol, que se comporta como ácido relativamente forte), mas qualquer destes só é aplicável a quantidades apreciáveis do elemento.

Sob o nosso ponto de vista, tem especial interesse a determinação de microquantidades de germânio, com vista à aplicação ao caso das cinzas de carvões portugueses e às poeiras volantes das centrais termoeléctricas: Para este fim serão mais adequados os métodos colorimétricos e os espectrográficos, devido à sua elevada

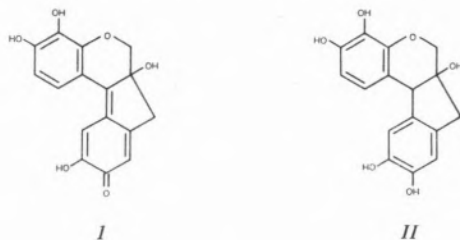
A reacção não é quantitativa (complexo pouco estável), como se depreende das curvas das figuras anteriores; aliás, o máximo residual para $\lambda = 440 \text{ m}\mu$ no espectro de absorção do complexo, correspondente ao ligante livre, é já uma indicação do mesmo facto.

As proporções de formação do complexo são o que seria de esperar da estrutura do germânio em solução aquosa — ácido germânico H_4GeO_4 parcialmente dissociado.

A reacção de complexação dar-se-á segundo o esquema:



R corresponde, evidentemente, ao resto da molécula da hemateína, cuja fórmula é a seguinte (I):



A hematoxilina (II) deverá formar complexos do mesmo tipo, mas não corados, uma vez que este ligante não tem a estrutura adequada para tal.

3 — ESTUDO DO MÉTODO ANALÍTICO

3,1 — PARTE EXPERIMENTAL

3,1,1. — Reagentes

- i) solução base de GeO_2 0,001 M. Utilizou-se o produto p. p. a. Fluka.
- ii) solução de hemateína ~ 0,001 M em etanol. Utilizou-se o produto técnico Fluka, tendo-se determinado a sua pureza por titulação potenciométrica com uma solução aferida de NaOH .
- iii) solução de ftalato ácido de potássio 0,5 M. Produto p. p. a. Baker & Adamson.
- iv) solução saturada de cloreto de potássio. Produto p. p. a. Merck.
- v) solução 1 % de gelatina em água a que se adicionou um cristal de timol para preservação.

3,1,2 — Aparelhos

Os espectros de absorção foram obtidos com o espectrofotómetro registador Bausch & Lomb «Spectronic 505» utilizando células de corex de 1 cm.

As medidas de absorvância foram feitas no espectrofotómetro Beckman modelo B, na sensibilidade 3, usando também células de corex de 1 cm. Para as medidas de pH foi utilizado um aparelho Metrohm modelo E 150 A.

3,2 — ESTUDO DA INFLUÊNCIA DAS DIVERSAS VARIÁVEIS

3,2,1 — Tempo

O equilíbrio na formação do complexo não se estabelece instantaneamente, sendo atingido com maior lentidão se se efectua a diluição final logo após a mistura dos

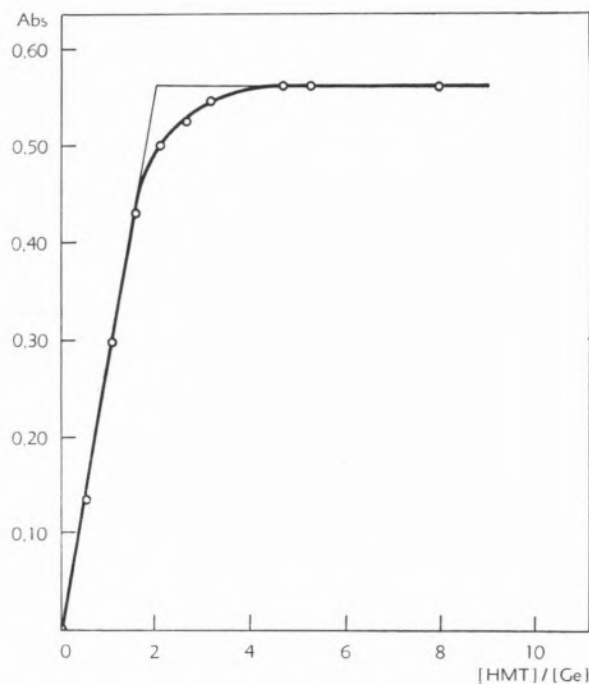


Fig. 2. — Curva de HARVEY e MANNING para a reacção entre o germânio e a hemateína.

reagentes. Tomando para origem dos tempos o instante em que estes se misturam e utilizando a técnica que adiante se descreve para vários tempos de repouso, obteve-se a curva que se apresenta na fig. 4. Conclui-se que o equilíbrio se estabelece ao fim de 30

minutos, permanecendo depois a cor estável durante várias horas.

3,2,2 — pH

A reacção de formação do complexo $Ge(HMT)_2$ é bastante sensível ao pH, como se evidencia na fig. 5.

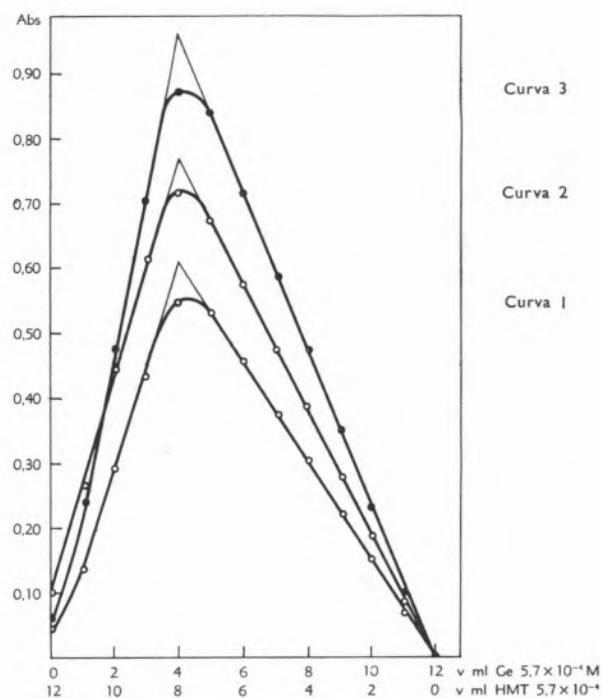


Fig. 3 — Método das variações contínuas de JOB. Curva 1, $\lambda = 630 \text{ m}\mu$; curva 2, $\lambda = 530 \text{ m}\mu$; curva 3, $\lambda = 580 \text{ m}\mu$.

O acertamento do pH das soluções foi conseguido utilizando soda cáustica e ácido sulfúrico de vários títulos. A sensibilidade máxima verifica-se para $\text{pH} \sim 4$, convindo pois tamponizar as misturas a este valor. Consegue-se o resultado desejado tornando as soluções 0,05 molares em ftalato ácido de potássio, que não interfere com a formação do complexo.

3,2,3 — Efeito salino

Dado que o método de separação usual do germânio implica a obtenção do elemento em meio ácido concentrado que terá de se neutralizar originando soluções fortemente salinas, convém estudar a influência da quantidade de sais presentes na formação do complexo germânio-hemateína.

Realizaram-se diversos ensaios tomando como base uma solução de cloreto de potássio saturada ($\sim 30\%$), da qual se fizeram diluições sucessivas. O primeiro efeito que se notou foi que o aumento de salinidade provocava a precipitação do complexo; para evitar este inconveniente adicionou-se uma solução estabilizante de gelatina a 1%.

A técnica finalmente utilizada foi a seguinte: a 1 ml da solução 0,001 M de germânio adicionou-se 1 ml das soluções de cloreto de potássio com concentrações variáveis, 5 ml de solução aquosa de gelatina a 1% e 5 ml da solução 0,001 M de hemateína. Deixou-se repousar a mistura durante 1 hora, após o que se adicionaram 10 ml de ftalato ácido de potássio 0,5 M e se diluiu a um volume final de 100 ml.

Reproduzimos com este modo de proceder as condições práticas usuais, em que o destilado contendo germânio em meio fortemente clorídrico é neutralizado e diluído a um volume fixo, do qual se retira uma parte alíquota para dosagem (em geral 1 ml). Nos ensaios realizados tudo se passa como se a solução de germânio tivesse uma concentração salina variável entre 1,5 e 150 g/l.

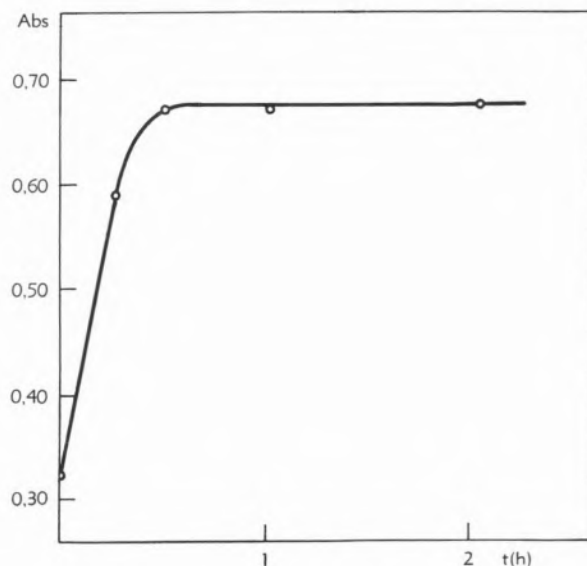


Fig. 4 — Influência do tempo de repouso da mistura reaccional na formação do complexo. $[Ge] = 1,45 \mu\text{g/ml}$.

Verificou-se que a absorvância de soluções era a mesma em todos os casos, com desvios de $\pm 0,005$ unidades, e que esta se mantinha durante pelo menos 24 horas. Parece, portanto, não haver dúvidas de que a gelatina estabiliza perfeitamente a solução e que a salinidade

desta não tem influência apreciável na formação do complexo.

3,2,4 — Temperatura

Verificou-se que a absorvância se mantinha sensivelmente constante na zona de temperaturas normais de trabalho, isto é, entre 15 a 30° C.

3,2,5 — Quantidade do reagente

Não é necessário repetir este ensaio, uma vez que a

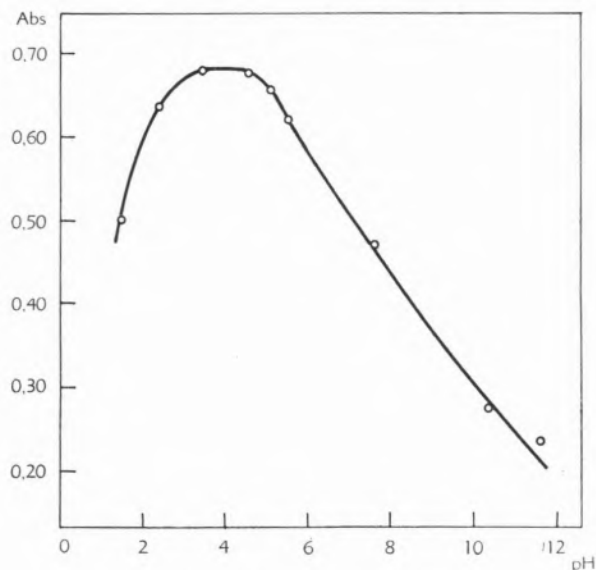


Fig. 5 — Influência do pH do meio na formação do complexo germânio-hemateína [Ge] = 1,45 µg/ml.

curva de HARVEY e MANNING (fig. 2) dá as indicações necessárias: deve usar-se no mínimo a proporção 4:1 de hemateína em relação ao germânio, não havendo qualquer vantagem em aumentá-la.

3,2,6 — Quantidade de germânio — verificação da lei de Beer

Usando a técnica especificada em 3, 2, 8, preparou-se uma série de soluções contendo de 0 a 1,5 µg Ge/ml. Os resultados obtidos apresentam-se no quadro I.

A absorvância destas soluções segue a lei de BEER como se pode verificar na fig. 6.

Deve notar-se que variações de absorvância de 0,010 unidades correspondem a cerca de 0,025 µg Ge/ml, limite prático de sensibilidade do presente método utilizando a aparelhagem indicada.

3,2,7 — Interferências

Para estudar o efeito da presença de alguns cátions estranhos fizeram-se vários ensaios, adicionando 0,5 ml de soluções 0,01 M do ião a investigar a uma solução contendo 53 µg Ge. A técnica utilizada foi a descrita em 3, 2, 8.

Os elementos considerados foram: o arsénio (III), o antimónio (III), o estanho (II), o chumbo (II), e o bismuto (III).

Verificou-se que interferem no método o estanho, o antimónio e, principalmente, o bismuto. Pelo contrário, nem o arsénio nem o chumbo interferem, mesmo que se encontrem em quantidades 40 ou 50 vezes superiores às do germânio.

Este facto tem grande importância prática e confere ao método especial interesse, visto que, como já foi acentuado, o germânio pode separar-se da maioria dos elementos por destilação do seu tetracloreto, no que é acompanhado principalmente pelo arsénio (III) na forma do seu tricloreto.

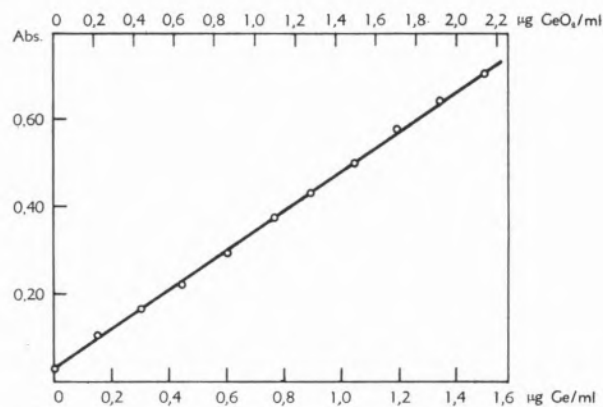


Fig. 6 — Variação da absorvância com a concentração de germânio ou óxido de germânio na solução.

Procurou-se também eliminar as interferências por outros métodos, evitando assim a destilação, sempre morosa e delicada. O que deu melhores resultados foi a passagem da solução contendo o germânio e cátions interferentes por uma coluna de resina catiónica Dowex — 50 W-X 8 na forma hidrogeniônica; o antimónio e o estanho ficam retidos e o germânio passa integralmente no efluente. Infelizmente o bismuto não é totalmente permutado ou adsorvido pela resina, o que

invalida o processo de separação quando este metal estiver presente. Variações do meio e do respectivo pH não deram melhores resultados e a precipitação prévia do bismuto com soda cáustica também não resolve o problema, pois o germânio é adsorvido pelos precipitados dos hidróxidos, não sendo possível uma separação quantitativa.

De um modo geral, e sobretudo em presença de bismuto, é, portanto, preferível a separação do germânio por destilação em meio clorídrico concentrado (7) e a dosagem do elemento no destilado; como o arsénio (III) não interfere no método que ora se propõe, não é necessário tomar a precaução de trabalhar em atmosfera

iv) deixar repousar durante cerca de uma hora.

v) juntar 5 ml de uma solução de ftalato ácido de potássio 0,5 M.

vi) diluir a 50 ml.

vii) ler a absorvância para $\lambda = 580 \text{ m}\mu$.

viii) calcular o teor da amostra em germânio ou óxido de germânio a partir da curva-padrão traçada previamente com a mesma técnica.

4. — CONCLUSÕES. COMPARAÇÃO COM OUTROS MÉTODOS COLORIMÉTRICOS

Tem interesse comparar o método estabelecido com os métodos colorimétricos usuais para o germânio,

Quadro 1

RESULTADOS OBTIDOS

Ref. ^a	GeO ₂ 0,001 M (ml)	H ₂ O (ml)	Gelatina 1% (ml)	Hemateína ~ 0,001 M (ml)	Ftalato ácido de potássio 0,5 M (ml)	Absorvância $\lambda = 580 \text{ m}\mu$
0	0	1,0	5,0	5,0	5,0	0,045
1	0,1	0,9	5,0	5,0	5,0	0,095
2	0,2	0,8	5,0	5,0	5,0	0,155
3	0,3	0,7	5,0	5,0	5,0	0,220
4	0,4	0,6	5,0	5,0	5,0	0,285
5	0,5	0,5	5,0	5,0	5,0	0,360
6	0,6	0,4	5,0	5,0	5,0	0,430
7	0,7	0,3	5,0	5,0	5,0	0,500
8	0,8	0,2	5,0	5,0	5,0	0,570
9	0,9	0,1	5,0	5,0	5,0	0,640
10	1,0	0	5,0	5,0	5,0	0,700

Volume final das soluções — 50 ml

oxidante de cloro, o que simplifica bastante as operações.

3,2,8 — Técnica analítica

Com base nos resultados anteriores estabeleceu-se a seguinte norma para a determinação de microquantidades de germânio:

- i) tomar um volume da solução a analisar contendo de 1 a 100 μg de germânio.
- ii) adicionar 5 ml de uma solução recente de gelatina a 1%.
- iii) adicionar 5 ml de uma solução de hemateína ~ 0,001 M

em especial com o método em que se utiliza como reagente a hematoxilina oxidada. Prepararam-se para tal soluções desta substância segundo a técnica indicada pelos autores do método (4) e obtiveram-se com elas curvas de absorção do complexo hematoxilina oxidada-germânio. As curvas são idênticas às do complexo formado com a hemateína, apresentando um máximo para $\lambda = 580 \mu$; para o ligante isolado obtém-se $\lambda_{\text{máx}} = 440 \mu$. Parece, pois, que se trata do mesmo complexo nos dois casos, não havendo necessidade de recorrer à hematoxilina oxidada, com o que se simplificam as operações de preparação e se limitam as variáveis operacionais. Além disto, verificou-se que a oxidação da hematoxilina não é total e a sensibilidade

do método torna-se bastante menor do que quando se utiliza como reagente a hemateína pura.

Os restantes métodos colorimétricos de dosagem do germânio não são, em geral, tão sensíveis e possuem numerosas interferências que se tem procurado eliminar, quer por destilação quer por extracção com tetracloreto de carbono em meio clorídrico 9-10 M. Assim, por exemplo, o método do ácido germanomolibdico permite dosear 1 a 30 ppm de germânio, sendo pouco sensível na zona das microquantidades; com a fenil-fluorona ou a redução a azul-de-molibdénio o limite inferior é também cerca de 1 ppm, estendendo-se até 4-10 ppm. Apenas o método em que se utiliza como reagente o ácido quercetina-6'-sulfónico (8) parece permitir dosear quantidades de germânio entre 0,13 e 1,06 ppm; assim mesmo não se atingem os limites que o novo método ora proposto torna acessíveis.

Em futuro artigo serão publicadas algumas aplicações analíticas do presente método.

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem ao Ex.^{mo} Sr. Prof. HERCULANO DE CARVALHO a sugestão do tema de trabalho e o interesse tomado pela sua realização.

BIBLIOGRAFIA

1. Rochow, E. G., *Ind. Eng. Chem., Intern. Ed.*, **55**, 32 (1963).
2. Corey, R. C., Meyers, J. W., Schwartz, C. M., Gibson, F. H. e Colbassani, P. J., *Bur. Mines Bull.*, **575** (1959).
3. Krause, H. H. e Johnson, O. H., *Anal. Chem.*, **25**, 134 (1953).
4. Newcombe, H., McBryde, W. A. E., Bartlett, J. e Beamish, F. E., *Anal. Chem.*, **23**, 1023 (1951).
5. Harvey, A. E. e Manning, D. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4488 (1950).
6. Job, P., *Ann. Chim. (Paris)*, **9**, 113 (1928).
7. Frederick, W. J., White, J. A. e Biber, H. E., *Anal. Chem.*, **26**, 1328 (1954).
8. Takuji Kanno, *Nippon Kagaku Zassi*, **79**, 306 (1958).

SUMMARY

Germanium forms with hematein a 1:2 red-purple complex which absorbs at $\lambda_{\max} = 580 \text{ m}\mu$. The highest sensitivity is found at $\text{pH} = 4,0$ and Beer's law is followed in the range of concentration 0,025 to 1,5 p. p. m. of the element.