

PROGRESSOS RECENTES DOS MÉTODOS DE MIGRAÇÃO DIFERENCIAL APLICADOS À QUÍMICA INORGÂNICA (*)

R. GUEDES DE CARVALHO

Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Porto - Portugal

O conjunto de processos que podem ser agrupados sob a designação genérica de «migração diferencial», constitui actualmente a mais poderosa e versátil técnica de separação de que se dispõe em química. O desenvolvimento vertiginoso a que temos assistido nestes últimos anos deste ramo da química, cujos primórdios se situam a cerca de 60 anos, mas cujo começo real se pode fixar a uns escassos 30 anos, pode avaliar-se pela citação de alguns dos mais notáveis sucessos obtidos por esta técnica.

Parece haver concordância em fixarem-se os trabalhos do botânico russo Tswett, dos quais o primeiro foi publicado em 1903, como o início da cromatografia. Aquele autor efectuou a separação de vários pigmentos e mesmo de substâncias incolores, por filtração através de colunas contendo adsorventes, seguida de eluição com solventes puros.

Inexplicavelmente estes trabalhos não foram continuados e, somente em 1931, quando Kuhn e Edgar Lederer efectuaram separações em macro-escala de carotenos e xantofila por meio de colunas de alumina e carbonato de cálcio, se pode dizer que começou realmente a cromatografia, pois então se assiste a um rápido e extenso desenvolvimento desta técnica no campo da química orgânica (Karrer, Zechmeister, etc.).

Quanto à electroforese, não falando nos trabalhos de Lodge (1886) e de outros, destinados a medir a velocidade dos iões em geleias ou em soluções, cita-se um primeiro trabalho de Kendall, em 1923, que conségue separar pares de terras raras e outros metais em geleias de

(*) Conferência proferida no Núcleo de Coimbra da Sociedade Portuguesa de Química e Física em 26 de Novembro de 1958.

agar-agar, pela aplicação de uma corrente eléctrica. No entanto, só em 1925 é que Tiselius, na continuação de trabalhos de Svedberg e outros, estabelece a electroforese como técnica analítica.

Se atentarmos a que nestes escassos 30 anos se conseguiu, pela aplicação destas técnicas, a separação dos amino-ácidos e das terras raras, a separação de ácidos gordos até 26 átomos de carbono, a separação dos elementos transuranianos, a separação dos iões do mesmo elemento em estados de valência diferente, etc.; que estas técnicas abrangem toda a gama das quantidades tratadas, desde a sub-micro à escala industrial; que dois prémios Nobel, Tiselius e Martin, se notabilizaram pelos seus trabalhos neste ramo da química; que o número de trabalhos empregando esta técnica cresce vertiginosamente, conforme se pode concluir das estatísticas do Chemical Abstracts; que no início do corrente ano uma revista foi criada (*Journal of Chromatography*) para se dedicar somente a estes ramos; então não será de estranhar, mesmo para os não iniciados, a afirmação com que iniciei a presente palestra.

As técnicas de migração diferencial podem dividir-se em dois grandes grupos: *cromatografia* e *electroforese*.

Na primeira, a migração é provocada pela deslocação de um líquido ou gás, enquanto na segunda é a corrente eléctrica que provoca a movimentação das substâncias.

A cromatografia é habitualmente dividida em três grandes grupos, a saber: *cromatografia de adsorção*, *cromatografia de permuta iónica* e *cromatografia de partição*, cada um dos quais pode ainda ser subdividido.

A electroforese pode ser combinada com a cromatografia, dando assim origem à *electrocromatografia*.

A aplicação dos métodos de migração diferencial à química inorgânica é ainda mais recente, pois o grande interesse inicial foi a resolução de misturas orgânicas para as quais não havia outros métodos que resultassem. Só nos últimos 20, ou melhor dizendo, 15 anos, se tem verificado a aplicação intensiva destes métodos a problemas analíticos e industriais no ramo da química mineral.

É meu objectivo nesta palestra focar alguns dos mais notáveis e interessantes resultados obtidos neste campo.

Cromatografia de adsorção

Esta técnica que é, cronologicamente, a primeira, consiste em fazer passar a mistura a separar através de uma coluna contendo uma substância adsorvente, efectuando em seguida uma eluição com um

determinado solvente, o que vai provocar a separação dos componentes da mistura ao longo da coluna.

Existe uma grande variedade de técnicas experimentais que, evidentemente, não vou descrever.

O adsorvente mais largamente utilizado é, tal como em química orgânica, a *alumina*, embora o CO_2Ca e o OMg , bem como outros, tenham sido também experimentados.

O mecanismo da separação de catiões e aniões parece ser diferente do da separação de substâncias orgânicas. Socconi, que em 1949 apresentou uma revisão das diversas hipóteses possíveis para a explicação, admite que se passem fenómenos de precipitação fraccionada, de hidrólise, de complexão, de permuta iónica ($Al^{+3} - H^+$) e, evidentemente, também fenómenos de adsorção iónica e adsorção molecular.

Os trabalhos mais recentes de cromatografia em coluna de alumina mostram que os investigadores se interessam mais em conhecer o mecanismo da operação do que nas separações propriamente ditas, o que aliás está dentro da linha geral de desenvolvimento de qualquer técnica científica em que, à euforia inicial da exploração desordenada das possibilidades, se seguem os estudos de base que hão-de permitir mais tarde um avanço mais racional. A importância da acção tampante da alumina na precipitação ao longo da coluna, a aplicação da lei de acção de massa ao equilíbrio de adsorção, o estudo da cinética de adsorção, etc., são algumas das muitas linhas de investigação que tendem para o esclarecimento do mecanismo cromatográfico.

A separação de catiões tem sido tratada por muitos autores que apresentam listas de sequência que são função do eluente, dos aniões presentes, da diluição, etc. A dependência de tantos factores tem dificultado enormemente uma sistematização dos resultados obtidos. Separações consideradas clássicas, tais como U-Th, Ta-Nb, Ba-Sr, foram resolvidas por esta técnica.

A separação de complexos catiónicos de cobalto bem como de diti-zonatos de vários elementos foi conseguida e a ordem de eluição estabelecida.

A separação de matérias radioactivas resultantes da cisão nuclear que na USA foi quase exclusivamente tratada por métodos de permuta iónica, foi na Alemanha resolvida, em muitos casos, por cromatografia em alumina, pois se verificou que o comportamento das quantidades sub-micro era idêntico ao das macro quantidades. Assim se separaram Th B (Pb) de Th C (Bi) sem um arrastador, o que até então não se conseguia. Também uma boa separação do Ba do Ra foi obtida.

A separação de aniões foi conseguida após pré-tratamento da alumina com NO_3H , supondo-se que o mecanismo seja uma permuta iónica.

Algumas tentativas existem de aplicação quantitativa, relacionando o comprimento da zona com a concentração. As dificuldades de reprodutibilidade da coluna não permitem grande precisão nestes métodos, que não têm assim tido grande expansão.

Tem-se feito uso de papel impregnado com alumina, o qual se prepara por uma imersão numa solução de aluminato seguida de outra numa solução de bicarbonato e de uma lavagem com água. Com raras exceções, as sequências observadas em coluna são as mesmas com o papel impregnado, sendo evidente a vantagem do emprego deste quando se trabalha com escala micro ou semi-micro.

Além da alumina têm sido utilizados outros adsorventes inorgânicos, ou mesmo misturas de adsorventes. Assim certos silicatos naturais (*bentonite, montmorillonite*) foram usados para separar o Cu do Co por eluição aquosa. A difícil separação Zr-Hf foi conseguida numa coluna de *gel de sílica* e eluição com metanol dos cloretos daqueles metais, método este que deu origem a um processo industrial. O SO_4Ca , SO_4Ag_2 , SZn , etc., têm sido sugeridos para determinadas separações.

Uma separação de gases inertes (H_2 , CO, He, Ne, A) foi recentemente conseguida por Janak, usando colunas de SiO_2 (ou carvão vegetal activado) e CO_2 como eluente.

Quanto aos adsorventes orgânicos que também têm sido grandemente utilizados, nada se conhece do mecanismo da separação, mas dado que esses adsorventes têm nítidas propriedades de formação de quelatos, é natural que o factor dominante seja a formação de quelatos entre os iões e o adsorvente.

A *8-hidroxiquinolina*, misturada com sílica como suporte, tem sido bastante usada, tendo-se estabelecido as sequências para vários eluentes e tentado alguns métodos quantitativos. Também colunas de *ácido violúrico* para a separação de metais nobres de soluções (por redução sobre a superfície do carvão), têm sido usadas entre muitas outras.

O uso de papel impregnado com o adsorvente orgânico tem-se desenvolvido imenso nestes últimos anos, nas tentativas de aplicação à análise quantitativa, pois que, enquanto com as colunas não é possível obter resultados reprodutíveis, com o papel impregnado já é possível conseguir reproduções muito satisfatórias.

Cromatografia de permuta iónica

Neste tipo de cromatografia a retenção das substâncias é feita por permuta iónica, seguindo-se uma eluição com electrólitos adequados. Os permutadores iónicos sendo permeáveis, actuam inteiramente e

não apenas à superfície como sucede nos adsorventes, permitindo assim tratamentos mais rápidos de maiores volumes e, conseqüentemente, tendo aplicações industriais.

Tratando-se de uma técnica que só é aplicável a substâncias ionizadas, as suas aplicações são fundamentalmente à química mineral.

O seu grande desenvolvimento inicia-se nos anos de 40, quando os investigadores atômicos americanos têm que resolver problemas complicados da separação dos elementos provenientes da cisão nuclear, na escala de traçadores e, por vezes, em tempos muito limitados. É assim que em 1947 são publicados os trabalhos de Spedding e colaboradores acerca da separação das terras raras, os quais são a base dos actuais métodos de obtenção industrial.

Os permutadores iónicos utilizados são determinadas resinas sintéticas que apresentam a propriedade da permuta catiónica ou aniónica, tendo sido a primeira produzida por Holmes, em 1935, e existindo actualmente dezenas de tipos comerciais. Lederer introduziu uma técnica nova neste tipo de cromatografia pela uso de papéis impregnados de resina permutadora, para o que as tiras de papel são embebidas com uma suspensão aquosa da resina e, em seguida, secas. Verificou que o comportamento cromatográfico é o mesmo de uma coluna de permutador mas apresenta facilidades de manipulação no caso de microquantidades.

Recentes trabalhos de Kraus e colaboradores, publicados a partir de 1956 e expostos na recente Conferência de Genebra, mostram as propriedades de permuta iónica de certos compostos insolúveis de zircónio, como o fosfato, volframato ou molibdato, cu de titânio, como o hidróxido, conseguindo efectuar excelentes separações dos alcalinos e dos alcalino terrosos. Prevê Kraus que com o desenvolvimento desta técnica seja possível em breve fabricarem-se permutadores «por medida» (taylor made) para cada separação desejada.

As largas centenas de trabalhos publicados acerca da aplicação de permutadores iónicos a problemas de separação pode dizer-se que abrange actualmente todo o quadro da classificação periódica.

Os alcalinos conseguem separar-se totalmente do Li ao Cs, o mesmo sucedendo aos alcalino terrosos. Nestes são de salientar a separação Ba-Ra e a Ca-Mg com aplicações à análise dos minérios radíferos e das dolomites.

Ainda também de salientar o recente método indiano de separação de Be de Al por permuta iónica que permite encurtar cerca de dois dias a fastidiosa separação daqueles elementos que inevitavelmente ocorre na análise dos minérios de berílio.

A separação dos lantanídeos já citada, foi possível com o uso de complexos (cítricos ou lácticos) para assim aumentar as diferenças das constantes de equilíbrio com as resinas permutadoras.

Separação de Zr-Hf, Ta-Nb-Pa, Th ou U de outros elementos, são usadas hoje correntemente, bem como muitas outras de elementos das séries de transição.

Por exemplo, a separação de Fe de outros elementos como Al, Cr, etc., foi feita por Kraus e Moore usando um permutador aniônico e ácido clorídrico 9 M como eluente, ficando retido o ferro sob a forma de Cl_4Fe^- e passando os elementos que se encontram na forma catiónica (Al^{+3} , Cr^{+3} , etc.). Kraus prosseguiu as suas investigações determinando o comportamento de muitos elementos em soluções clorídricas de concentrações diversas, determinando assim o carácter catiónico ou aniônico de cada complexo e a possibilidade de inúmeras separações. O mesmo autor ainda discute a excelente correlação existente entre os comportamentos de permuta aniônica e de extracção por solventes, correlação essa que seria de esperar, pois ambos dependem da forma iónica dos complexos. Uma mais estreita correlação é ainda estabelecida com o comportamento cromatográfico em papel, como veremos adiante.

Também numerosas separações de aniões são executadas presentemente por cromatografia de permuta aniônica: os halóides (do F^- ao I^-), o ReO_4^- - TcO_4^- , $\text{Fe}(\text{CN}_6)^{-3}$ - $\text{Fe}(\text{CN}_6)^{-4}$, os fosfatos condensados (orto, piro, tri-, tetrameta-, e trimeta-fosfatos), etc.

Destacaremos por fim, dada a sua grande importância e actualidade, a separação dos actinídeos que é quase exclusivamente feita por cromatografia de permuta iónica, dada a rapidez do método e a facilidade em seguir o curso da eluição pela medida de radioactividade das fracções eluídas, quer por um processo descontínuo, quer por um processo contínuo. São de Seaborg as seguintes palavras proferidas numa conferência no passado mês de Setembro, em Genebra: «A analogia entre o comportamento de permuta iónica dos lantanídeos e dos actinídeos correspondentes, foi a chave para a descoberta da maioria dos elementos transurânicos. Os primeiros isótopos obtidos eram em quantidades muito diminutas e podiam ter vidas muito curtas. Além disso os elementos transplutónicos têm uma semelhança química muito grande. A cromatografia por permuta iónica, em contraste com a maioria dos métodos convencionais de separação química, possui a necessária selectividade e rapidez para efectuar a identificação química destes elementos». E ainda o mesmo cientista, ao fazer previsões sobre novos elementos, afirma: «Parece provável que a identificação química do elemento 103 e de isótopos do elemento 102 com períodos relativamente longos seja feita por métodos de permuta iónica, método que tem a necessária selectividade e rapidez».

Contudo as resinas permutadoras são alteradas pelas radiações ionisantes, perdendo a sua capacidade de permuta, conforme vários autores têm verificado, na separação de combustíveis nucleares recen-

temente irradiados. A explicação do fenómeno ainda não foi encontrada, mas parece ser devida a uma excitação dos sistemas de electrões valência, que levaria à ruptura das ligações dos átomos.

É precisamente por este facto que os trabalhos de Kraus e colaboradores de que atrás falámos, têm tanta importância em radioquímica, pois nos permutadores inorgânicos não se verifica a alteração mencionada.

Cromatografia de partição

Este ramo dos métodos de migração diferencial, que é talvez o mais importante da actualidade, foi iniciado por Martin e Synge, em 1941, com a cromatografia em colunas de sílica gel. É ainda Martin (com Gordon e Consden) que, em 1944, introduz a cromatografia em papel, e também o mesmo autor que, com James, desenvolve, em 1952, a cromatografia gás-líquido.

A cromatografia de partição não é mais do que um refinamento do método de extracção líquido-líquido em que se usa uma coluna de um material capás de fixar a solução das substâncias a separar e se faz passar através da coluna um solvente (ou mistura de solventes) imiscível com a água. À solução aquosa chama-se *fase estacionária*, ao eluente chama-se *fase móvel*, e à eluição chama-se, por vezes, *desenvolvimento*. A fase estacionária é geralmente constituída por água ou solventes hidroxilados polares, enquanto a fase móvel é, habitualmente, formada por solventes não polares, embora, por vezes, na chamada cromatografia de *fase invertida* que se usa para a separação dos lipídeos, seja o inverso.

A teoria da cromatografia de partição que foi desenvolvida por Martin, considera esta análoga a uma destilação fraccionada com refluxo total. Calcula-se assim que uma coluna cromatográfica de sílica gel de poucos centímetros de altura, é equivalente a uma coluna de destilação com algumas centenas de pratos teóricos.

Os materiais mais usualmente empregados como suportes da fase estacionária são: o gel de sílica, o kieselguhr, o amido e a celulose. Esta última pode ser usada em pó como enchimento de colunas, ou em folhas de papel na chamada *cromatografia em papel*.

Quanto à *cromatografia gás-líquido*, que é a mais moderna técnica da cromatografia de partição, pode dizer-se que operou já, não obstante os seus escassos seis anos de existência, a mais espantosa revolução nos meios de controle industrial, pois permite efectuar em tempos incrivelmente pequenos, separações e, depois, mesmo doseamentos, em misturas gasosas as mais complexas.

Foram James e Martin que, verificando que a principal limitação da separação na cromatografia de partição era a velocidade de difusão

nas duas fases líquidas das moléculas a serem separadas, imaginaram substituir a fase móvel por um gás permanente, o que aumenta enormemente a difusão e, portanto, a rapidez e as possibilidades de separação.

Até ao presente momento, e que seja do meu conhecimento, não existem aplicações desta técnica à química inorgânica, excluindo, evidentemente, a separação de substâncias gasosas permanentes. É porém natural que dentro em breve essas aplicações surjam, pois, segundo comunicações recentes, já se aplica esta técnica a substâncias cujo ponto de ebulição não exceda 500° C.

Dedicarei agora um pouco mais de atenção à cromatografia em papel, por ser aquela que mais tem sido estudada e, portanto, mais resultados tem fornecido.

O *mecanismo* da separação neste tipo de cromatografia ainda não foi explicado. Existem algumas hipóteses em que parece provado existir, além de uma partição entre as duas fases, também uma adsorção pelo papel, bem como uma permuta iônica com os grupos carboxílicos livres da celulose. O mecanismo é muito complexo, mas só o seu conhecimento poderá fornecer explicações completas para alguns fenômenos observados mas até agora inexplicáveis.

Os *solventes* (fases móveis) usados primitivamente, eram imiscíveis na água, tendo-se mais tarde começado a usar, também, os solventes miscíveis. Quando uma molécula pode existir numa forma não ionizada e numa ionizada, o R_F da primeira é geralmente mais elevado do que o da segunda, pois aquela forma é mais solúvel no solvente não polar.

A adição de um ácido ao solvente faz geralmente subir o R_F , pois aumenta a solubilidade do solvente na água. No caso dos iões metálicos há por vezes variações bruscas de R_F devido à formação de complexos.

Em certos casos observa-se a formação de *cometas* ou *caudas*, isto é, a mancha cromatografada em lugar da sua habitual forma circular ou ovóide, apresenta uma cauda mais ou menos longa. Com produtos orgânicos trata-se geralmente de produtos de ionização que, por terem R_F mais baixos vão ficando retidos no papel. A adição de um pouco de ácido evita habitualmente esta anomalia. Em química inorgânica as causas podem ser outras: hidrólise como no caso do Sb, do Zr, etc.; redução como no caso do Au e Ir; precipitação parcial como no caso da Ag, Pb, W; existência simultânea de várias espécies iônicas, como no caso do Cr, Rh, etc. Os remédios serão, respectivamente, a adição de ácidos, de oxidantes, de complexantes.

Por vezes as manchas devidas aos diferentes complexos, ou às diversas formas ionizadas, chegam a separar-se e temos o chamado fenômeno das *manchas múltiplas*, que tem imensa importância no estudo dos complexos inorgânicos.

Em cromatografia inorgânica os solventes podem dividir-se em três grupos:

- 1 — Solventes contendo ácidos fortes. Estes solventes fornecem valores constantes de R_F mesmo com traçadores radioactivos, tendo-se demonstrado que com estes solventes não há permuta iónica com o papel.
- 2 — Solventes contendo ácidos fracos e agentes complexantes, ou bases fracas. Nestes solventes são possíveis permutas iónicas com o papel e os traçadores têm muitas vezes comportamento diferente das macro quantidades.
- 3 — Separação em condições de não equilíbrio tais como em atmosferas saturadas com outro solvente.

Uma vez que as separações de iões inorgânicos são baseadas em diferenças de complexação e, ou, diferenças de polaridade (Lederer, Pollard, etc.), a adição de agentes complexantes ao solvente, tais como 8-hidroxiquinolina, tiocianato, etc., ou o uso de solventes complexantes como as β -dicetonas, é muito usado para permitir separações de iões que, quando não complexados, não tinham uma ΔR_F que permitisse a separação.

A *temperatura* tem uma enorme influência nos valores dos R_F e na velocidade da operação. Uma comunicação apresentada por cientistas da Armour & Co. na reunião de Setembro deste ano da Sociedade de Química Americana, em Chicago, diz que usando a cromatografia horizontal em papel, em tanque fechado e a 60° C, se efectua em 2 horas a separação de aminoácidos que, pelos métodos cromatográficos clássicos, demoraria 2 a 3 dias.

Os *papéis* empregados podem ser muito variados, devendo-se ter em conta a espessura, a rapidez de desenvolvimento e a pureza exigida. As casas fabricantes produzem, hoje em dia, papéis especialmente destinados às técnicas cromatográficas, com a indicação das características.

Também é frequente o uso de papéis impregnados de sais (CINa, etc.), para conseguir separações diferentes.

As *técnicas* usadas não vou descrevê-las em detalhe, mas farei a sua enumeração:

- desenvolvimento ascendente (em uma ou duas direcções)
- » descendente (discontínuo ou contínuo)
- » múltiplo (ascendente ou descendente)
- » com gradiente de solvente
- » radial (simples ou com centrifugação).

Esta última técnica, que é muito recente, permite reduzir de 20 vezes o tempo normal de separação, usando uma velocidade entre 300 a 1 000 r. p. m.

A *detecção* das manchas é feita por pulverização ou imersão num revelador apropriado. Em cromatografia inorgânica, ao contrário do que sucede na análise qualitativa, procuram-se como reveladores, reagentes pouco selectivos. Interessam aqueles que dão produtos corados com o maior número possível de iões, pois assim com um só revelador se consegue localizar um maior número de manchas.

A caracterização de cada uma é fornecida pelo valor do seu R_F e não pela cor produzida.

Assim o gás sulfídrico ou o $S(NH_4)_2$ são excelentes reveladores. Também alguns compostos orgânicos como a 8-hidroxiquinolina em solução amoniacal, a alizarina em solução amoniacal, o ácido rubeânico, etc., são muito usados.

Finalmente, variações de condutibilidade ao longo do papel e variações da corrente quando o cromatograma é passado através de um circuito de alta frequência, foram recentemente propostos como métodos de detecção.

As *determinações quantitativas* são efectuadas após a eluição da mancha cromatografada e pelos meios habituais da análise, ou directamente sobre o papel, quer por comparação óptica (visual ou instrumental), quer por comparação de áreas, quer ainda por técnicas de traçadores radioactivos. Também o uso da fluorescência e da absorção no ultra-violeta e no infra-vermelho têm sido recomendados.

Separações de iões têm sido intensivamente estudadas, de tal forma que será difícil encontrar hoje qualquer problema clássico de separação em química mineral que não tenha sido já abordado por métodos cromatográficos.

Esquemas gerais de separação analítica de iões têm aparecido, dos quais destacaremos o primeiro de Pollard et al. (1951) e o mais recente (1957) de Elbeih.

Dentro de cada grupo analítico dezenas de métodos de separação têm sido apresentados, destacando-se especialmente os alcalinos e os alcalino-terrosos.

Difíceis separações têm sido conseguidas como as dos seis elementos da família da platina, e resultados parciais têm sido obtidos, por Lederer, na separação de terras raras.

Os aniões, embora menos estudados, também já se separam quase todos por via cromatográfica.

Um problema de imenso interesse que a cromatografia conseguiu resolver foi o da separação dos diferentes estados de valência de um elemento, quando estáveis no mesmo meio. Assim se separa Tl (I) de Tl (III), U (IV)-U (VI), Fe (II)-Fe (III), Hg (I)-Hg (II), Cr (III)-

-Cr (VI), etc. Num meu trabalho recente, parece terem-se obtido três estados de valência para o *Mo* e para o *Re*.

Uma outra aplicação recente e que continua em estudo de ampliação no National Research Laboratory, de Teddington, é o emprego dos métodos de cromatografia em papel na análise de amostras de 0,5 a 2 gramas de solo para separar e determinar rapidamente em dezenas de ensaios, quantidades da ordem dos decimiligramas e, desta forma, permitir, economicamente, a análise das centenas ou milhares de amostras necessárias a este tipo de prospecção. Métodos para Ni, Co, Cu, Pb, U, Ta, Nb, etc., já se encontram estudados.

Das aplicações a macro-quantidades, em que se usam colunas de celulose em pó, interessa focar, pela actualidade, a separação do tório e do urânio dos seus minérios por mais complexos que estes sejam, e, principalmente, o isolamento e a separação do tântalo e do nióbio, único método verdadeiramente satisfatório para a análise destes elementos.

Ainda uma aplicação muito importante da cromatografia em papel tem sido a separação e purificação dos radioelementos quer naturais quer artificiais.

Faz-se a separação de Ra-Ba, Po-Ra (D)-Ra (E), Th-Pa, etc. O francio foi separado por cromatografia bem como o promécio. Muitos traçadores radioactivos têm sido isolados cromatograficamente, devendo-se ter em vista, contudo, aquilo que atrás foi dito relativamente aos tipos de solventes.

O estudo dos complexos tem recebido substancial auxílio das técnicas cromatográficas. Lederer e colaboradores têm tentado relacionar os dados cromatográficos existentes e outros por eles obtidos, com a estabilidade dos complexos nos diferentes meios. O estudo é difícil porque tratando-se habitualmente de solventes complexos e não sendo conhecido o mecanismo cromatográfico, as ilações a tirar não são fáceis.

Lederer deu um grande passo neste caminho ao aplicar à cromatografia inorgânica o novo valor R_M , que tinha sido proposto em 1950 para a cromatografia orgânica. O seu grande valor neste campo é o da previsão da localização das manchas pois se demonstrou que o R_M é constituído por valores aditivos representando os grupos existentes na molécula e função de uma constante para cada solvente, papel, etc. Este valor está relacionado com o R_F da seguinte forma:

$$R_M = \log \left(\frac{1}{R_F} - 1 \right)$$

e é proporcional à energia livre da passagem de uma molécula de uma fase a outra num sistema de dois solventes não miscíveis. É assim

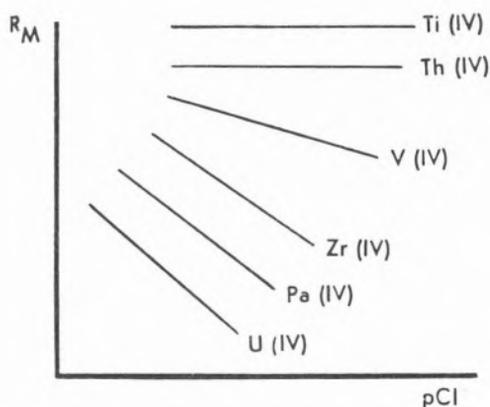
fornecida uma relação entre R_F e o coeficiente de partição (ou constante de distribuição).

Num trabalho publicado em Março deste ano, Lederer deduz, para um sistema acetona-ClH-OH₂ onde estudou um certo número de iões, a seguinte expressão:

$$-pK = R_M + 2 \times pCl^- + k$$

em que K é a constante de instabilidade do complexo $MCl_x^{y\pm}$ e k é uma constante do sistema cromatográfico

Representando num gráfico os valores de R_M em função dos de pCl^- para cada ião, encontram-se rectas que terão uma dada inclinação para cada valor de x .



Vê-se que o número x é o mesmo para U , Pa e Zr , enquanto que com V (IV) é maior. Com iões como Ti (IV) e Th (IV) parece não haver mudanças na complexação pois o seu R_F se mantém constante.

Desta forma é possível comparar, qualitativamente, os complexos de vários elementos, não sendo contudo ainda possível quaisquer determinações quantitativas da constante de instabilidade.

Ainda como aplicação de interesse neste sector é a separação dos compostos isómeros cis-trans. No interessante trabalho jugoslavo de Janjic, saído no último número da *Analitica Chimica Acta* (Novembro), conclui-se que os compostos cis têm sempre R_F mais elevados do que os trans, e são apresentadas excelentes separações em complexos de Co , Cr e Pt .

É interessante a correlação de resultados apresentada no n.º 2 do *Journal of Chromatography*, de Março de 1958, entre as curvas obtidas por Kraus na cromatografia de permuta iónica e as obtidas pelo autor na cromatografia em papel usando solventes em que a acidez se faz variar gradualmente. A semelhança das curvas para um grande número de iões é flagrante e está intimamente ligada com a natureza da carga dos iões.

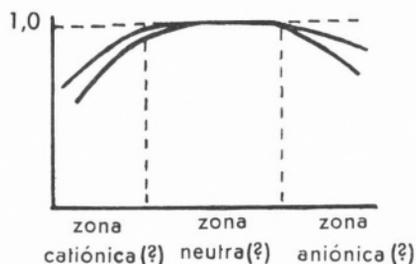
As curvas por mim obtidas por cromatografia em papel usando como eluente o butanol + ClH, apresentam formas diversas. Assim os alcalinos e alcalino-terrosos, que em meio clorídrico são catiónicos, apresentam a forma seguinte:



Já por exemplo o *Cu*, o *Au*, e o *Ti* mostram um tipo de curva que indica o aparecimento de uma espécie aniônica que depois parece manter-se independentemente da concentração em ClH:



Caso semelhante se observa com o *Zn*, *Cd* e *Bi*:

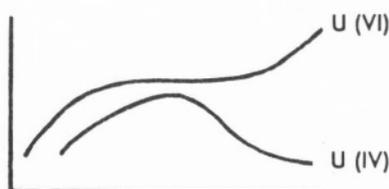


Muito característica a passagem do *Ga* e do *Ge* de catiónicos a aniônicos:



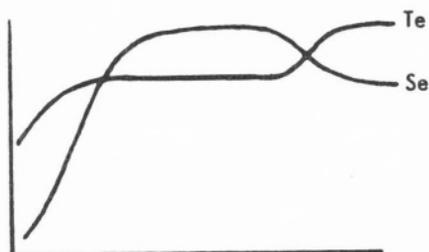
Com o urânio temos duas curvas bem diferentes para as valências (IV) e (VI).

Parece haver uma inflexão que indica a formação de um complexo aniônico.

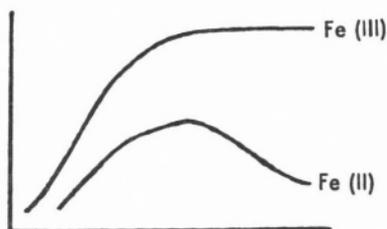


O *Co* e o *Te* apresentam curvas muito semelhantes à do *U* (VI), embora em níveis diferentes.

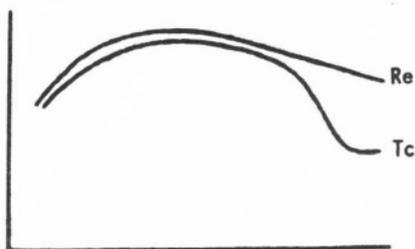
O caso do *Se* e *Te* é muito interessante pois há por duas vezes uma inversão de valores:



As curvas do *Fe* (III) e *Fe* (II) são também curiosas, pois se obtém uma boa separação das duas valências:



Finalmente o caso do *Re* e do *Tc* que permitiu encontrar um processo de separação:



Electroforese

Nesta técnica é a corrente eléctrica que provoca a deslocação dos iões e as diferenças de cargas e de mobilidades destes são as causas fundamentais das diferenças de migração que são a base das separações obtidas.

As substâncias são colocadas numa geleia impregnada de um electrólito, ou, mais vulgarmente, colocadas numa banda de papel embebida num electrólito.

As aplicações à química mineral desta técnica, que tão fecunda se tem mostrado em química orgânica, são ainda recentes e, portanto, em pequeno número.

A natureza dos trabalhos publicados neste campo, fragmentados e sem sistematizações, mostra bem que estamos no início de uma época. Alguns trabalhos de M. Lederer acerca dos complexos clorados dos elementos dos 1.º e 2.º grupos analíticos, o estudo do comportamento destes mesmos elementos em electrólitos diversos, que está presente-mente a ser conduzido por investigadores japoneses, e ainda os trabalhos de M. Lederer relativos à separação de alguns pares de terras raras e ao comportamento de um grande número de aniões usando carbonato de amónio como electrólito, são as mais recentes tentativas de sistematização.

Isoladamente aparecem trabalhos que tratam de casos particulares mas estudados com mais detalhe como a separação do tântalo do nióbio feita por Gillis et al. em 1956, a do rénio do tecnécio feita pelo autor, etc.

A rapidez das separações conseguidas torna esta técnica excelente na separação de isótopos radioactivos de períodos curtos, campo onde tem conseguido interessantes aplicações conforme se pode ler no artigo de Chemla, publicado no n.º 1 do Journal of Chromatography, de Janeiro de 1958.

As indicações da natureza das cargas dos complexos que a electroforese fornece, serve frequentemente para prever ou interpretar o comportamento cromatográfico dos mesmos complexos, e inversamente, donde a reconhecida utilidade de conduzir paralelamente ensaios pelas duas técnicas em trabalhos de investigação.

Finalmente, das inovações técnicas recentes com interesse para a química mineral, são de salientar a de Pucar (1957), com a qual se podem fazer electroforeses em electrólitos fortes (até ClH, 6 M) o que é de grande utilidade para o estudo dos complexos em meios ácidos concentrados, e a de Taube que, num trabalho apresentado na Conferência de Genebra de Setembro passado, cita resultados obtidos em electrólitos constituídos por solventes orgânicos misturados com ácidos minerais, o que abre possibilidade de estudo dos complexos naqueles meios.