UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Departamento de Química Fundamental

*Estudos sobre a redução polarográfica
de ácido azotídrico e das condições
de aparecimento de ondas catalíticas.*

Orientador:

Prof. Dr. EDUARDO ALMEIDA NEVES

ROBERTO TOKORO
Tese de Doutorado

SÃO PAULO
1 9 7 6

*A minha esposa,
aos meus filhos.*

*Ao Prof. Dr. Eduardo de Almeida Neves, que tendo
nos iniciado na pesquisa científica, através do
Mestrado, pela orientação sãbia e segura, colabora
ção e incentivo, e acima de tudo pela compreens
são e amizade sincera, o meu reconhecimento e
gratidão.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Paschoal Senise pela oportunidade concedida e confiança em nós depositada.

Ao Prof. Dr. Geraldo Vicentini pela facilidade no uso do aparelho Kjeldahl e franqueando todo o seu laboratório à nossa disposição durante a realização dos trabalhos experimentais.

Aos amigos Dr. Graciliano de Oliveira Neto, Dr. Jaim Lichtig e Dr. Ivano Eberhard Gutz pela côlaboração e pela palavra amiga e incentivadora.

À Loanda D'Euridice e ao José Vito Netto pelo cuidadoso trabalho de datilografia.

Às Bibliotecárias do Instituto de Química, senhoras Fernanda I. Piochi, Maria Cecília S. Camin, Raquel Maria G. Sturlini e Nair de Oliveira, pela assessoria técnica no setor de documentação do trabalho.

Aos professores, bolsistas e funcionários do Instituto de Química, que de diferentes maneiras contribuíram na execução deste trabalho, particularmente aos senhores Jayme Bizarro, Antônio Geraldo Marques da Silva Ayrosa , Donato de Paschoa, Yasuo Ogaki e Mary Neves.

Í N D I C E

	pag.
I - INTRODUÇÃO	1
I.1 - Revisão bibliográfica do íon azoteto	2
I.2 - Objetivos do presente trabalho	3
II - GENERALIDADES E REVISÃO SUCINTA DE PROCES- SOS POLAROGRAFICOS	
II.1 - O método polarográfico em estudo de processos de eletrodo	8
II.2 - Ondas polarográficas reversíveis ou de difusão	10
II.3 - Ondas irreversíveis	12
II.4 - Ondas cinéticas	14
II.5 - Máximo polarográfico	16
II.6 - Ondas catalíticas	17
II.7 - Ondas de adsorção	18
II.8 - Ondas catalíticas com evolução de hidrogênio	19
II.8a- Algumas características de ondas ca- talíticas de hidrogênio	21
III - RESULTADOS E DISCUSSÕES	
III.1 - Corrente catalítica "pré-sódica" de- vido ao ácido azotídrico	24
III.2 - Possíveis mecanismos de redução do HN ₃	38
III.3 - Efeito do azoteto sobre a onde de co- balto(II) e níquel(II)	42

	pag.
III.4 - Natureza catalítica da onda de <u>cobal</u> to(II) em tampão de N_3^-/HN_3	44
III.5 - Especulações sobre a natureza da <u>cor</u> rente catalítica <u>com cobalto(II)</u>	53
III.6 - Estudo da influência de N_3^- e HN_3 sobre a altura da onda catalítica de cobalto(II)	57
III.7 - Reduções por coulometria galvamostá tica	66
III.8 - Eletrólise a potencial controlado; coulometria potenciostática	72
III.9 - Estudo da curva de polarização cató dica do cobalto	80
III.10- Análise diferencial da onda polaro- gráfica	87
III.11- Estimativa da constante de veloci <u>da</u> de para a etapa determinante do <u>pro</u> cesso global	90
III.12- Onda catalítica de níquel(II) no <u>sis</u> tema N_3^-/HN_3	94
III.13- Especulações com base na formação de hidrogênio atômico	101
III.14- Resumo das principais conclusões	107
IV - PERSPECTIVAS DE TRABALHO	
IV.1 - Estudo da descarga do azotidreto	110
IV.2 - Estudos no sistema cobalto(II)/ N_3^-/HN_3	113

	pag.
IV.3 - Outras observações sobre descarga an tecipada de HN_3	115
IV.4 - Possibilidades de ondas catalíticas com outros sistemas	117
IV.5 - Estudos com CN^- e SCN^-	119
V - PARTE EXPERIMENTAL	
V.1 - Aparelhagem	123
V.2 - Reagente e soluções	130
V.3 - Alguns detalhes experimentais	132
GLOSSÁRIO DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	135
RESUMO	139
ABSTRACT	140
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	141

I - INTRODUÇÃO

I.1. Revisão bibliográfica do íon azoteto

A primeira substância a ser preparada contendo o grupo azoteto, N_3^- , de caráter orgânico, foi a fenil-azida por PETER GRIESS em 1864¹. Todavia foi THEODOR CURTIUS², em 1890, que obteve o primeiro composto inorgânico, azoteto de sódio, NaN_3 , assim como o ácido azotídrico, HN_3 , correspondente. Realizou os primeiros estudos em solução aquosa obtendo uma variedade de sais, azotetos.

Uma propriedade marcante notada desde o início pelos pesquisadores foi a alta explosividade dos compostos contendo o íon azoteto. Outra característica observada foi a de caráter halogenóide³ em virtude da semelhança das propriedades do íon azoteto com as dos haletos, ressaltando-se a insolubilidade dos azotetos de prata, chumbo, mercurioso e tálio(I). O íon azoteto apresenta analogias com o íon tiocianato nas reações com íon de cobalto(II) dando soluções azuis^{4,5}, com íon de ferro(III) soluções vermelhas^{6,7} e com íon de cobre(II) soluções castanhas escuras^{8,9}, todas reações de interesse analítico, embora os poderes complexantes, em termos de constantes de equilíbrios, sejam apreciavelmente diferentes. Minuciosa discussão do caráter halogenóide ou pseudo-haleto é feita por MOELLER¹⁰. Numerosos dados de constantes de formação se encontram na compilação de SILLEN e MARTELL¹¹ e em YATSIMIRSKII e VASIL'EV¹².

Extensos estudos já foram realizados sobre o ácido azotídrico e seus compostos, encontrando-se pormenorizada revisão bibliográfica em CURTIUS², WALDEN e AUDRIETH¹³, DENNIS e BROWNE¹⁴, AUDRIETH¹⁵, BOYER e CAN-

TER¹⁶, ROSENVASSER¹⁷, EVANS, YOFFE e GRAY¹⁸, GRAY¹⁹, PATAY²⁰ e DORI e ZIOLO²¹.

A literatura enriquece-se dia a dia com dados crescentes sobre o azoteto, destacando-se uma série de estudos, iniciada por P. SENISE²² e desenvolvida neste Instituto de Química²³⁻³⁹, focalizando a formação de complexos do íon azoteto e íons metálicos em meio aquoso, com dados termodinâmicos e aplicações analíticas.

I.2. Objetivos do presente trabalho

Entre os trabalhos efetuados neste Instituto, NEVES²⁷ estudou a viabilidade do azoteto de sódio como eletrólito de suporte, em soluções aquosas, obtendo dados sobre o poder complexante do íon azoteto com vários íons metálicos pelo método polarográfico. Dentre os diversos estudos realizados, constatou, pela primeira vez, que no eletrólito de suporte de azoteto de sódio contendo ácido azotídrico, a presença de cobalto(II) produz onda polarográfica de grande intensidade e possível caráter catalítico, visto que a intensidade de corrente era muito inferior e de altura normal quando observada em meio não acidulado. Pequeno componente catalítico aparecia na onda de redução do zinco(II) em tampão de N_3^-/HN_3 , o que era observado também para o cádmio(II).

A primeira explicação sugerida para a origem da onda catalítica fundamentava-se na rápida reação do HN_3 atuando como oxidante sobre o metal depositado, regenerando a espécie eletroativa que seria novamente reduzida e assim sucessivamente. Conforme LATIMER⁴⁰ o HN_3

apresenta apreciável poder oxidante, o que pode justificar o mecanismo acima. Mas poderia também ser simplesmente onda catalítica de descarga de hidrogênio como costuma ocorrer em diversos sistemas^{41,42}, em virtude do abaixamento da sobretensão de hidrogênio.

A investigação sobre a existência de ondas polarográficas de aspecto catalítico pareceu bastante promissor, mormente tratando-se do íon azoteto, pois ondas catalíticas com compostos contendo enxofre como tiois ou dissulfetos⁴² são bem conhecidas. Todavia ondas com substâncias nitrogenadas que não formam quelatos com íons metálicos simples como cobalto(II) e níquel(II) são mais raros⁴³.

O comportamento do íon azoteto se assemelha muito com o do cianeto e cobalto(II), averiguado por LIM e ANSOM⁴⁴ e principalmente com o sistema tiocianato/ácido tiociânico e íons de cobalto(II), (III) e níquel(II) pesquisado por ITABASHI^{45,46}.

Assim, procurou-se esclarecer a natureza da onda catalítica existente no tampão de azoteto e ácido azotídrico na presença de íons de cobalto(II); foram examinados vários fatores como a concentração de azoteto, do íon metálico, do ácido azotídrico, de anions indiferentes utilizados como eletrólito de suporte, agentes tenso-ativos, oxigênio na solução e finalmente proposto um mecanismo para satisfazer as observações experimentais, admitindo-se como mais provável, tratar-se de onda catalítica com evolução de hidrogênio, catalisada por um complexo de azido-cobaltado(II), sendo a forma de HN_3 a fonte doadora de protons hidrogênio. Tal trabalho ficou consubstanciado

numa Dissertação de Mestrado³⁸. Este estudo, embora extenso, foi um trabalho incompleto, mas com várias idéias propostas para serem trabalhadas.

Dando continuidade ao trabalho anterior o presente estudo procura investigar e elucidar com maior amplitude a natureza da onda catalítica em tampão de azoteto e ácido azotídrico, com íons de cobalto(II) e níquel(II), este último apresentando onda catalítica de intensidade bem menor comparativamente ao cobalto(II). Cabe ainda mencionar que no trabalho anterior quase nada se estudou sobre onda catalítica de níquel em N_3^-/HN_3 . Somente cobalto(II) sofreu estudo mais detalhado, embora também incompleto.

Uma nova interpretação é apresentada para o mecanismo do aparecimento da onda catalítica com evolução de hidrogênio para o caso de azoteto/ácido azotídrico e íons de cobalto(II).

Os resultados experimentais efetuados no presente trabalho não só elucidaram grande parte do presente problema de ondas catalíticas de cations metálicos em N_3^-/HN_3 , como também levaram a conclusões de âmbito mais geral, extensíveis também a outros sistemas já estudados e que constam na literatura, como aqueles referentes a CN^-/HCN ⁴⁴, $SCN^-/HSCN$ ^{45,46} entre outros. O método polarográfico foi muito usado nesses estudos. Resultados muito importantes e fundamentais para as conclusões a que se chegou, foram baseados em medidas coulométricas potenciostáticas e galvanostáticas.

O esclarecimento do mecanismo tornou - se possível pela identificação de um dos produtos primários

formado na reação de eletrodo, por consumo de íons de hidrogênio, que leva a produto final na solução, amônia, sendo este último perfeitamente determinável por análise.

Para a elucidação e compreensão total de um processo de eletrodo exige-se um estudo bastante longo, minucioso, envolvendo até outros métodos de exame. Raras vezes um único trabalho esgota o assunto. Portanto, não se pretende neste estudo dirimir todas as dúvidas e abordagens necessárias, mas apresentar os fatos até agora obtidos que concorram para uma melhor interpretação do fenômeno catalítico observado no sistema azoteto/ácido azotídrico com íons de cobalto(II) e níquel(II).

O presente trabalho procura fornecer na parte II, a título de generalidades e revisões bibliográficas uma idéia geral de todos os tipos de ondas polarográficas, destacando-se as ondas catalíticas com evolução de hidrogênio. Na parte III procura-se desenvolver o trabalho fornecendo resultados e discussões no sentido de tentar elucidar a ação catalítica do anion azoteto em meio ácido na presença de íons de cobalto(II) e níquel(II). O trabalho é complementado com idéias sobre o seu prosseguimento e extensíveis a outros sistemas (parte IV).

Na parte experimental descrevem-se os processos utilizados e detalhes experimentais.

II - GENERALIDADES E REVISÃO SUCINTA DE
PROCESSOS POLAROGRAFICOS

II.1. O método polarográfico em estudo de processos de eletrodo

O estudo de qualquer reação química apresenta o propósito final de compreender o mecanismo íntimo da mesma. A habilidade de se formular um esquema para o mecanismo de reação ajuda consideravelmente a sua compreensão global, permitindo a formulação adequada das várias etapas intermediárias e avaliação dos parâmetros cinéticos característicos de cada etapa. Uma vez conhecido o mecanismo da reação a sua aplicação torna-se mais clara.

Analogamente, quando se estuda uma reação de eletrodo procura-se compreender o mecanismo intrínseco ocorrido no processo de eletrodo. Entende-se por processo de eletrodo a combinação dos estágios eletroquímico e químico, bem como o suprimento e remoção dos compostos, enquanto o termo reação eletroquímica significa apenas o processo de transferência de carga no eletrodo. Um processo de eletrodo pode envolver várias etapas parciais onde a cada uma delas está associada uma barreira energética.

É finalidade da cinética eletroquímica separar o processo global de eletrodo, cujo processo ocorre pela passagem de cargas através do eletrodo, da interfase e da solução eletrolítica, nos seus diversos processos parciais e, quando possível, determinar os parâmetros cinéticos próprios desses processos parciais.

Existem vários métodos para examinar os mecanismos de reações, em solução e/ou eletródica, destacando-se a polarografia como sendo um dos métodos mais

versáteis e convenientes.

A polarografia é um método potenciostático ou, por outro lado, um caso particular da voltametria, consistindo de um processo eletrolítico (com finalidade de tirar informações e não eletrolisar totalmente a solução) utilizando-se um microeletrodo gotejante de mercúrio e outro eletrodo de referência, através dos quais se aplica tensões gradativamente crescentes e se mede a corrente circulante entre os mesmos. A interpretação das curvas tensão-corrente obtidas no processo eletrolítico ocorrido no eletrodo de mercúrio constitui o método polarográfico. Geralmente se atinge uma corrente limite que, corrigida da corrente residual, é representativa de difusão da espécie eletroativa para o eletrodo. Daí o termo corrente de difusão.

O tipo de onda polarográfico obtido é característico da etapa parcial determinante da velocidade envolvida na reação e a informação conseguida da interpretação da onda polarográfica permite formular um esquema racional para a reação.

É mister, pois, caracterizar os diversos tipos de polarogramas e a sequência de abordagem dos critérios para diagnosticar uma onda polarográfica obedeceu ao trabalho apresentado por RAMASWAMY e colaboradores⁴⁷, acrescidos de conceitos e caracterizações de outros autores da literatura quando se julgou necessário.

As ondas polarográficas podem ser classificadas em dois grupos principais: as irreversíveis e reversíveis dependendo se a etapa de transferência de elétron no eletrodo é a etapa determinante de velocidade ou

não. Vale dizer quanto menor a velocidade do processo de eletrodo considerado, tanto maior será a sobretensão, ou seja, o potencial requerido para fazer passar uma dada densidade de corrente através da interfase eletrodo-solução. Assim pela medida da sobretensão é possível caracterizar um dado processo de eletrodo. Uma reação ocorrendo com sobretensão nula ou muito pequena pode ser chamada de reversível e reação com elevada sobretensão é dita irreversível. Nas ondas irreversíveis, produzidas pela transferência lenta de eletrons, podem existir outras causas concorrentes para a irreversibilidade, resultante de alguma etapa determinante de velocidade podendo ser causada por uma reação química acoplada ao processo de eletrodo.

II.2. Ondas polarográficas reversíveis ou de difusão

Sistemas apresentando a constante de velocidade elevada para a transferência de eletrons dão correntes polarográficas controladas essencialmente por difusão e são ditas ondas polarográficas reversíveis.

As ondas polarográficas reversíveis obedecem a equação de HEYROVSKY-ILKOVIC⁴⁸:

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i_d - i} \quad \text{equação 1}$$

Baseada na equação de HEYROVSKY uma onda reversível dá uma reta de inclinação igual a $-2,303RT/nF$ quando se projeta E contra $\log \frac{i}{i_d - i}$.

THOMES⁴⁷ mostrou pela equação de HEYROVSKY que $E_{3/4} - E_{1/4} = - \frac{0,056}{n}$ a 25°C. equação 2

ZUMAN⁴⁷ apresentou uma prova mais conclusiva e segura para caracterizar uma onda reversível observando a independência do valor de $E_{1/2}$ com a concentração e o fato do $E_{1/2}$ ser o mesmo tanto para a onda anódica como para a catódica. Deve-se tomar cuidado quando se aplicar este teste, corrigindo adequadamente a queda ohmica IR no circuito e observar a inércia do registrador do polarógrafo.

Como corolário da equação de ILKOVIC⁴⁷ uma onda reversível apresenta a corrente média $\bar{i}$, diretamente proporcional à raiz quadrada da altura da coluna de mercúrio, medida desde a extremidade inferior do capilar até o nível superior no reservatório de mercúrio, altura esta corrigida de um termo responsabilizado pela contrapressão (back-pressure no texto original) e MEITES⁵⁰ dá a seguinte expressão:

$$h_{\text{corr.}} = h - 3,1 \text{ (m.t)}^{1/2} \quad \text{equação 3}$$

A dependência linear de i_d com $h_{\text{corr.}}^{1/2}$ foi verificada por ILKOVIC⁴⁷:

$$I_d = \text{constante} \times h_{\text{corr.}}^{1/2} \quad \text{equação 4}$$

Teoricamente a projeção de $i \times h_{\text{corr.}}^{1/2}$ deveria passar pela origem, todavia na prática pode interceptar o eixo fora do zero dando um pequeno coeficiente linear. Este desvio do valor zero é atribuído ao fato de que a equação de ILKOVIC contém certas aproximações.

As curvas instantâneas de corrente-tempo

tiradas na primeira gota são muito utilizadas para diagnosticar a natureza da onda polarográfica. KOUTECKY e WEBER⁴⁷ realizaram uma análise teórica da função $i = f(t)$ para as ondas reversíveis e obtiveram:

$$i = kt^\gamma \quad \text{equação 5}$$

O valor de α obtida pela projeção de $\log i \times \log t$ no caso de ondas reversíveis vale 0,192 quando a curva é feita com a primeira gota ou quando se utiliza um eletrodo horizontal.

TANAKA e TAMAMUSHI⁴⁷ sugeriram a aplicação da projeção de $[E - \frac{2,303RT}{nF} \log \frac{i_d - i}{i}] = \text{constante}$ versus i , como critério mais fácil para a identificação de onda reversível.

O cálculo acima leva a um valor constante que é o $E_{1/2}$, no caso de processo reversível, para processos típicos de redução de metal ou amálgama.

II.3. Ondas irreversíveis

Nesta classe de ondas polarográficas a etapa determinante da velocidade é a transferência de carga.

KOLTHOFF e LINGANE^{49p.202} mostraram que analogamente às ondas reversíveis a projeção dos valores de E versus $\log \frac{i}{i_d - i}$ resulta uma reta porém a inclinação da reta é menor que $-\frac{2,303RT}{nF}$.

VLCECK⁵¹ cita como critério de irreversibilidade de ondas polarográficas quando $E_{1/2}$ e E^0 apresentem

tam diferença maior que $\frac{RT}{nF} \log \frac{D_{ox}^{1/2}}{D_{red}^{1/2}}$. CROW⁵² considera um processo como irreversível quando a sobretensão é elevada e a diferença entre o $E_{1/2}$ e E^0 for superior a 200 mV no caso de processo com envolvimento de 1 elétron e 100 mV no caso de 2 eletrons. Entre estas duas condições (reversíveis e irreversíveis) estão os processos "quase-reversíveis", introduzidos por DELAHAY⁵³ e objeto de discordância de outros autores⁵⁴.

KIVALO⁴⁷ sugeriu o critério de i versus $h_{corr}^{1/2}$, cujo gráfico fornece uma reta apenas na plataforma limite superior da onda e não dá reta para qualquer outro ponto da curva.

TOMES⁵⁵ demonstrou, analogamente às ondas reversíveis, a obediência dos processos irreversíveis ao seguinte:

$$E_{3/4} - E_{1/4} = \frac{-0,0542}{\alpha n_a} \log 9 = \frac{0,05172}{\alpha n_a} \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

equação 6

sendo este critério um dos mais favoráveis e convenientes para se obter o valor de αn_a . O valor de αn_a entre cerca de 0,3 e 0,6 pode ser considerado como correspondendo à etapa determinante de transferência de carga envolvendo apenas 1 elétron. O valor de αn_a acima de 0,8 pode ser considerado correspondendo a $n_a = 2$.

DELAHAY⁴⁷ mostrou a proporcionalidade direta entre $E_{1/2}$ e $\log t$ para uma onda totalmente irreversível e a inclinação da projeção linear é $2.303 \frac{RT}{nF}$.

KIVALO e colaboradores⁴⁷ estudaram a relação instantânea da corrente e tempo para uma onda total-

mente irreversível no início da onda e na parte superior da onda. Observaram nos processos irreversível com grande sobretensão, para $E_{1/2} - E^0 > \frac{200}{n}$ mV, que a forma da curva corrente-tempo era independente do coeficiente de transferência α . KUTA e SMOLER⁴⁷ observaram experimentalmente tal fato.

Para processo de redução com baixa sobretensão, $E_{1/2} - E^0 < 30$ mV, notaram o crescimento do expoente no início até atingir um valor máximo e finalmente uma diminuição com o decréscimo da relação i/i_d . O expoente adquiria sempre valores inferiores a 2/3, demonstrando ser a onda não totalmente irreversível na sua região inicial, até 15% de i_d . Esses autores sugerem a dependência da corrente com a variação da altura da coluna de mercúrio como critério de irreversibilidade, onde existe uma progressiva transição da dependência da corrente com a altura da coluna de mercúrio: no início da onda a corrente é independente da altura da coluna de mercúrio, enquanto na região da plataforma superior a corrente é proporcional à raiz quadrada da altura da coluna de mercúrio. Nas ondas reversíveis a corrente é proporcional à raiz quadrada da altura da coluna de mercúrio ao longo de toda a onda polarográfica.

II.4. Ondas cinéticas

Em alguns processos de eletrodo a reação eletroquímica propriamente dita, transferência de carga, pode ser precedida por uma reação puramente química. Assim, sistemas onde a espécie eletroativa é gerada por uma reação química anterior e a velocidade controla a forma-

ção da espécie eletroativa, apresentam onda polarográfica limitada pela velocidade desta reação química e daí o nome de ondas cinéticas.

A corrente limite cinética é governada pela área da gota sendo por isso independente da altura da coluna de mercúrio, fato observado por BRDIGKA e WIESNER^{49p.294} e confirmada por MULLER e DAVIS^{49p.294}. Este critério constitui um dos melhores para diagnosticar uma onda cinética pura, bastando variar a altura da coluna de mercúrio e não se observar nenhuma modificação na altura da onda. A explicação teórica deste comportamento é dada por DELAHAY⁵⁶.

A temperatura afeta o coeficiente de difusão e a cinética de reações. O coeficiente de temperatura para i_d , para a maioria dos íons, é da ordem de 1-2% de variação para cada grau centígrado. Em onda cinética é da ordem de 5 a 10% por grau, chegando a 80%. O estudo da variação do coeficiente de temperatura utilizando a expressão mencionada por MEITES^{50p.140}, $C_T = \frac{2,303}{\Delta T} \log \frac{i_2}{i_1}$, é muito elucidativo.

As curvas de corrente-tempo (diagrama i_{xt}) fornecem relações constituindo outro critério bastante seguro para se caracterizar as ondas cinéticas.

Uma onda cineticamente controlada deve dar uma curva obedecendo a seguinte lei:

$$i = \text{constante} \times t^{2/3} \quad \text{equação 7}$$

Esta lei deve ser seguida tanto para a primeira gota como para as sucessivas em virtude de não se

observar a limitação por difusão e conseqüentemente não ocorrer a transferência da polarização por concentração das gotas anteriores para as subseqüentes.

II.5. Máximo polarográfico

As vezes as ondas polarográficas exibem picos chamados de máximo polarográfico. O aparecimento de máximo numa corrente pode ser atribuído ao movimento da solução eletrolítica próximo da interfase solução eletrodo. Quando o fluxo da solução tem a sua origem na desigualdade de tensão superficial nas diferentes partes da gota de mercúrio, desde o pedunculo até a parte baixa da gota, então o fenômeno é referido como máximo de primeira classe⁵⁹ ou "stirring maximum".

No caso do fenômeno de máxima ter a sua causa na rápida velocidade de fluxo de mercúrio dentro da gota (> 2mg/segundo) é conhecido como máximo polarográfico de segunda classe.

O máximo polarográfico de primeira classe é eliminado por substâncias tenso-ativas e estes supressores de máximo podem ser utilizados como teste para verificar se se trata de máximo de primeira classe.

O máximo de segunda classe é facilmente identificado pelo fato de que diminuindo-se a velocidade do fluxo de mercúrio no capilar ocasiona a eliminação do máximo.

Existem outras causas que dão origem ao aparecimento de picos além dos dois fatos mencionados. Assim, picos na redução polarográfica do $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$,

Eu^{3+} e ClO_4^- não são devidos aos máximos polarográficos, fatos observados por GIERST⁴⁷. Nestes casos estão envolvidos problemas cinéticos. FRUMKIN⁶⁰ seleciona ainda uma terceira classe de máximo polarográfico causado pela adsorção de substâncias com propriedades tenso-ativas. A adsorção deve ocorrer para acontecer este tipo de máximo, porém o recobrimento da superfície da gota é menor que 100%.

O único teste digno de confiança para caracterizar o máximo polarográfico parece ser a observação direta da movimentação real do eletrólito nas vizinhanças da gota^{48p.429}.

II.6. Ondas catalíticas

Nas reações catalíticas, o produto (primário ou final) formado no processo de eletrodo pode reagir com alguma outra espécie existente na solução regenerando o catalisador original ocorrendo em paralelo à reação eletroquímica.

Caso o processo de regeneração ocorra suficientemente rápido a corrente limite da onda observada é bem maior que a corrente controlada por difusão da espécie eletroativa. Vale dizer que a corrente limite é sempre maior que a corrente governada pela equação de ILKOVIC^{51p.227}.

Com o aumento da concentração do catalisador a corrente máxima tende a um limite e esta propriedade é muito importante para a identificação de ondas catalíticas⁵⁷.

A corrente limite normalmente torna a forma de um máximo arredondado^{51p.329}.

As correntes cinéticas e catalíticas são muito semelhantes, todavia podem ser diferenciadas uma da outra devido às circunstâncias peculiares da solução^{50p.182}.

A dependência da corrente catalítica com a altura da coluna de mercúrio é muito complexa não sendo muito útil como critério⁴⁷. No entanto VLCECK^{51p. 229} dá diversos tipos de dependências entre a corrente catalítica e a variação da altura da coluna de mercúrio.

Curvas de corrente-tempo não são úteis para verificar se um dado processo fornece ou não uma corrente catalítica. Elas entretanto são úteis para fornecer importantes informações sobre o processo catalítico. STACKELBERGER e FASSBENDER⁴⁷ realizaram estudos de corrente-tempo a diferentes potenciais em ondas polarográficas.

II.7. Ondas de adsorção

Quando a espécie eletroativa ou o produto da reação é fortemente adsorvido na superfície da gota, em tais circunstâncias observa-se uma outra onda separada da onda principal conhecida como onda de adsorção. Os melhores critérios para caracterizar as ondas de adsorção estão a seguir:

- a) a corrente limite é diretamente proporcional à altura da coluna de mercúrio corrigida, $i_a = K h_{\text{corr}}$ ^{51p.229}.

- b) As curvas instantâneas de corrente-tempo para as ondas de adsorção segue:

$$i = K t^{-1/3} \quad \text{equação 8}$$

- c) A altura da onda de adsorção tende a um limite com o aumento da concentração da espécie eletroativa verificada por BRDICKA^{50p.187}.
- d) HASEBE e KAMBARA⁵⁸ chamam a atenção para a medida da curva eletrocapilar e dependência da altura da onda com a temperatura.

II.8. Ondas catalíticas com evolução de hidrogênio

Conforme KOLTHOFF e LINGANE^{49p.273}, o potencial no qual o gás hidrogênio é liberado na eletrólise de soluções aquosas é bem mais negativo que o potencial reversível do hidrogênio-íon hidrogênio.

A diferença entre o potencial no qual hidrogênio é liberado e o potencial do par reversível hidrogênio-íon hidrogênio é chamada de sobretensão de hidrogênio. Esta sobretensão depende de diversos fatores como : natureza do metal usado como eletrodo, da condição física do eletrodo, da grandeza da corrente, da concentração do íon hidrogênio na solução, da presença de outros íons na solução e da temperatura.

Várias teorias foram propostas na literatura para interpretar quantitativamente a relação entre o potencial de um lado e a concentração de hidrogênio e a corrente de outro lado, sendo esta relação estabelecida

pela equação empírica de TAFEL, $E = a \ln (H^+) - b \ln i + k$.

Minuciosas revisões sobre as várias teorias da descarga de hidrogênio podem ser encontradas em HEYROVSKY e KUTA⁴⁸, BRDICKA⁶¹, KOLTHOFF e LINGANE⁴⁹, BOCKRIS e REDDY⁶², BREZINA e ZUMAN⁴², MAIRANOVSKII⁵⁷, CALUSARU⁴³.

Algumas substâncias aumentam a sobretensão de descarga de hidrogênio como a presença de cations com potencial de descarga mais negativo que o hidrogênio.

Assim HERASYMENKO e SLENDYK^{49p.238} constataram o aumento da sobretensão de descarga de hidrogênio quando se eleva a concentração do sal neutro na solução. Mostraram ainda a maior elevação da sobretensão quanto maior fosse a carga do cation no sal neutro, porém em todos os casos a descarga de hidrogênio aproximou-se de um valor limite constante com o aumento da concentração do sal neutro. ILKOVIC^{49p.238} realizou experiências evidenciando o aumento da sobretensão com a presença, mesmo de traços, de cation potássio. SLENDYK^{49p.238} mostrou que amálgamas diluídas de ouro, prata, cobre, chumbo e cádmio não afetam a sobretensão de hidrogênio.

HEYROVSKY e KUTA^{48p.407} destacam a diminuição da elevada sobretensão, observada durante a evolução de hidrogênio no eletrodo de mercúrio, pela presença de certas substâncias catalisadoras onde elas próprias não são, necessariamente, afetadas nos processos de eletrodo e contribuem para a evolução de hidrogênio molecular com simultâneo consumo de íons de hidrogênio. Ondas catalíticas de hidrogênio são observadas em potenciais mais positivos que as ondas usuais de descarga de hidrogênio nas mesmas soluções sem o catalisador. Assim, de conformidade com MAIRANOVSKII⁵⁷

pode-se dizer que o catalisador diminui a sobretensão acelerando a descarga do íon hidrogênio; daí o nome de ondas catalíticas. Substâncias diminuidoras da sobretensão de hidrogênio podem ser classificadas em dois grupos:

- a) espécies eletroativas que após sofrerem redução formam um núcleo de átomos cataliticamente ativo (centro ativo na superfície da gota;
- b) certa classe de substâncias, de natureza orgânica, contendo grupos capazes de se protonarem.

No primeiro caso podemos citar a redução de sais de platina, PtCl_4 , em meio ácido estudado por SLENDYK.

No segundo caso abrangendo uma gama maior de compostos de natureza orgânica apresenta maior número de trabalhos, podendo se encontrar excelentes trabalhos de revisão na literatura como de KIRKPATRICK, KNOBLOCH, KUTA e DRABEK, STACKELBERGER e FASSBENDER, NURNBERG, BREZINA e GULTJAJ^{57p.78}.

II.8.a. Algumas características de ondas catalíticas de hidrogênio

O método polarográfico tem sido utilizado para o estudo de ondas catalíticas, apresentando inúmeros casos experimentais que auxiliam na compreensão da atividade catalítica dessas substâncias orgânicas. MAIRANOVSKI⁵⁷ considera as ondas catalíticas, em virtude de sua complexidade, como um ramo especial e muito interessante da polarografia. O processo catalítico podendo ser considerado como uma sequência de etapas, sendo algumas

delas influenciadas por: adsorção de substâncias no eletrodo gotejante, estrutura da dupla camada elétrica, agitação observada nas condições onde ocorre o máximo polarográfico de segunda classe. Na sua essência as ondas catalíticas são totalmente diferentes das ondas limitadas por difusão. As correntes catalíticas não obedecem a equação de ILKOVIC. Apresenta uma relação complicada entre a corrente limite catalítica, os potenciais de meia onda das correntes catalíticas e a concentração do catalisador. A corrente limite catalítica de hidrogênio aumenta de maneira não linear com a concentração do catalisador até atingir um certo limite, cujo limite depende da concentração hidrogeniônica na solução (ou da concentração de alguma outra fonte doadora de prótons hidrogênio). A corrente catalítica é muito maior que a prevista pela corrente de difusão do correspondente doador protônico. Em muitos casos de correntes catalíticas observa-se a formação de bolhas de hidrogênio nas vizinhanças da gota de mercúrio. A corrente limite para a evolução catalítica de hidrogênio depende normalmente do potencial e geralmente a corrente torna a forma de um máximo arredondado lembrando uma corcova. Elas têm um coeficiente de temperatura muito alto ou muito baixa; de regra geral não depende da altura da coluna de mercúrio, mas pode chegar a aumentar a altura da onda com a diminuição da coluna.

III - RESULTADOS E DISCUSSÕES

III.1. Corrente catalítica "pré-sódica" devido ao ácido azotídrico

A onda "pré-sódica"⁴³ é característica de certas substâncias de natureza orgânica, como os íons de piridônio, tióis e proteínas, ocasionando a mudança da descarga do íon hidrogênio para potenciais mais positivos. A presença dessas substâncias na solução acelera a descarga de íons de hidrogênio e daí o aspecto catalítico do processo.

A denominação onda "pré-sódica" (praenatrium) tem um cunho histórico, sendo primeiro notada por HERLES e VANCURA⁶³. Estes autores observaram um novo tipo de onda em polarografia, após a adição de proteínas nas soluções de cloreto de sódio, ocorrendo próximo da descarga do sódio do eletrólito suporte. Eles chamaram tal onda de "pré-sódica" e este título persevera até os dias de hoje, mesmo para os casos de soluções tamponadas. A interpretação dada é de que tal onda trata de descarga de hidrogênio antecipada proveniente da forma protonada dos referidos compostos orgânicos. A capacidade de certos compostos se protonarem reside no fato de apresentarem pares de eletrons não compartilhados em átomos de nitrogênio, oxigênio, enxofre, fósforo e arsênio, constituindo núcleos favoráveis para a protonação. O composto protonado, se catiônico, recebe a desinência de "onium" e é a natureza química do íon "onium" a responsável pela atividade eletroquímica dos compostos passíveis de protonação, e nem tanto a carga positiva existente no composto. Mas ambas as propriedades facilitam a

aproximação da partícula ao eletrodo, por estar negativo, ocorrendo a consequente descarga.

Sabe-se que formas protonadas constituídas de ácido fraco, HA, também dão descarga de hidrogênio controlada por difusão, à semelhança do observado para ácido forte:

Nesta reação não está incluído o discutido mecanismo de descarga de hidrogênio. Representa apenas uma etapa do processo que no final leva à formação de H_2 .

Geralmente os ácidos fracos são descarregados em potenciais ainda mais negativos em comparação aos ácidos fortes (etapa 2) devido à energia envolvida na etapa 1, com ou sem problemas cinéticos. Normalmente são bem definidas as descargas de hidrogênio para ácidos fracos de pK até 5. Os ácidos acéticos e azotídricos se enquadram dentro desta categoria e espera-se descarga de íons hidrogênio antes da descarga do sódio do eletrólito suporte.

É interessante para o presente estudo de ondas catalíticas de cobalto(II) em tampões de N_3^-/HN_3 conhecer previamente a região de descarga de íons de hidrogênio neste tampão, bem como comparar esta região de descarga com aquela observada para tampão análogo de ácido acético/acetato. É importante notar que houve diferença a

preciable entre os dois sistemas. A comparação dos polarogramas a e b da figura I permite constatar a antecipação da descarga de hidrogênio de cerca de 400 mV, no sistema N_3^-/HN_3 , relativamente ao sistema Ac^-/HAc . A escolha para a confrontação recaiu sobre o tampão de acetato/ácido acético em virtude do pKa do ácido acético ser próximo do pKa do ácido azotídrico.

$$(K_{\text{HAc}} = 1,76 \times 10^{-5} \text{ a } 25^\circ\text{C}^{64} \text{ e } K_{\text{HN}_3} = 1,80 \times 10^{-5} \text{ a } 25^\circ\text{C}^{40\text{p.102}})$$

Sendo a constante de dissociação do ácido azotídrico ligeiramente maior que a do ácido acético, a solução tampão de azoteto apresenta uma pequena concentração hidrogeniônica livre maior quando comparada a uma solução tampão de acetato de mesma concentração, este fato deveria deslocar apenas discretamente o potencial de descarga para regiões mais negativas^{48p.239}. No entanto o observado foi uma antecipação muito grande da descarga. Portanto é lícito pensar numa antecipação da descarga de hidrogênio causada pela natureza do anion azoteto, o qual, associado com ions de hidrogênio dá um produto protonado, HN_3 , capaz de se descarregar com grande antecipação por um possível mecanismo semelhante ao da descarga do íon piridonium⁶⁵ onde forte adsorção foi constatada. Cabe, porém, fazer uma ressalva para admitir uma outra hipótese para o referido processo que seria a não ocorrência de uma simples descarga de íons de hidrogênio, mas sim, uma outra reação completamente diferente, termodinamicamente possível, conforme dados compilados por LATIMER^{40p.102}.

Segundo este autor a redução do ácido azo-

FIGURA I

Polarogramas na ausência de supressor de máximo e de oxigênio das seguintes soluções:

(a) Tampão de azoteto de sódio e ácido azotídrico na proporção de 1,0 M do sal para 0,10 M do ácido.

(pH~5,75)

(b) Tampão de acetato de sódio e ácido acético na proporção de 1,0 M do sal para 0,10 M do ácido.

(pH~5,76)

(c) e (d) Correntes residuais de NaN_3 1,0 M e NaAc 1,0 M respectivamente.

tídrico termodinamicamente mais provável é a seguinte:

Isto corresponde a um elevado poder oxidante do HN_3 ou seja uma grande tendência a ser reduzido em processo eletrolítico. O fato de não ser normalmente eletroativo na região de potencial usualmente utilizado em polarografia mostra que o processo acima deve ocorrer com sobretensão muito elevada, maior mesmo que a sobretensão de descarga de hidrogênio em mercúrio. A reação acima deve ser convenientemente modificada para o meio de azoto - to, já que a fonte de protons é o HN_3 que se ioniza. Para a redução do HN_3 em tampão de N_3^-/HN_3 a seguinte equação é a apropriada:

Mas esta não é a única possibilidade. Há outras etapas do HN_3 funcionando como oxidante e formando por exemplo, a hidrazina. Mas como será discutido nos próximos capítulos, nunca se encontrou hidrazina nas reduções, a potencial controlado, feitos neste trabalho. Por isso não se levará em conta a tendência do processo de eletrodo se dirigir à produção deste intermediário. Cabe considerar outra possibilidade de processo de eletrodo, embora termodinamicamente menos favorável que o anterior, reação 4 ou 5, mas também com ΔG° e correspondente E° , in

dicando processo catódico altamente provável.

Conforme dados compilados por LATIMER⁴⁰, observações antigas de CURTIUS e DARAPSKY⁶⁶ o ataque a metais pelo HN_3 , de alumínio até cobre, leva à formação de amônio, sem desprendimento gasoso, processo que corresponde à ação do ácido azotídrico funcionando como oxidante conforme a reação 6 e não como 4. Em discordância com estes resultados outros autores se referem à liberação de nitrogênio, com formação de amônio pela ação de agentes redutores sobre o HN_3 . O mais provável é que ambos os processos são possíveis e podem ocorrer simultaneamente. Assim o desprendimento gasoso de nitrogênio pode ser observado mas não necessariamente na proporção prevista pela equação 4, desde que parte do processo se dê conforme reação 6.

Voltando às condições do presente trabalho a reação 6 deve ser modificada, já que a fonte de protons é o próprio HN_3 :

Para fins de estequiometria é interessante reescrever esta equação para o mesmo meio de transferência de eletrons que a reação 5:

Em condições bem diferentes do atual, em elevada concentração de ácido sulfúrico, 15 M, meio não mais aquoso, MASEK⁶⁷ propõe o seguinte processo, com formação do cátion hidrazônio:

Voltar-se-á ao assunto no capítulo III.8. Cabe adiantar que se evidenciou, com base em dados experimentais, que a solução de HN_3 se dá com despreendimento gasoso em meio aquoso, nas condições deste trabalho. Observou-se formação de cátion NH_4^+ . Há também reação secundária conforme se discutirá melhor nos capítulos seguintes. Conclui-se, assim, que não se trata mais de uma simples descarga de hidrogênio para a corrente que se observa em soluções de ácido azotídrico, na vizinhança de -1,1 V vs. E.C.S. (NaCl). Parece tratar da reação 5, com possível participação do processo conforme 7a.

Em meio alcalino, ou melhor se expressando, na ausência do ácido, tanto o acetato de sódio como o azoteto de sódio apresentam descarga na mesma região próxima de -2,0 volts, com moderada antecipação para o azoteto de sódio, conforme se pode ver nas curvas c e d da figura I. De qualquer forma cabe dizer que somente os ácidos são eletroativos e não os anions azoteto e acetato. Na ausência de ácido ocorre, pois, simples redução de íons de Na^+ , com formação do correspondente amálgama.

As quatro curvas da figura I são curvas do tipo "sem polarização"^{48p.30} porque as espécies eletroativas HN_3 , HAc e Na^+ estão em altas concentrações.

FIGURA II

Estudo da influência da concentração de HN_3 sobre as alturas das ondas obtidas com soluções de $N_3^- = 0,50$ M; $I = 2,0$ M com $NaClO_4$; $pK_{HN_3} = 4,60$ ($I=2,0$ M a $25^\circ C$)

a) $HN_3 = 0,0050; 0,010; 0,015; 0,025$ e $0,035$ mM.

b) $NH_4^+ = 10; 20; 30$ e 40 mM.

Fizeram-se então estudos com concentrações mais baixas de HN_3 para se ter as correntes limites, como ocorre normalmente em polarografia, a fim de obter esclarecimentos sobre a reação de HN_3 , no eletrodo.

A figura IIa ilustra que para a mesma concentração de azoteto, a corrente do ácido azotídrico se mostra proporcional à sua concentração. Embora isto possa parecer corriqueiro é observação importante na elucidação do presente mecanismo porque se trata de condições de pH variável, já que o sistema é tampão e a concentração hidrogeniônica depende da seguinte relação aproximada:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{N}_3^-]}{[\text{HN}_3]} \quad \text{equação 9}$$

Os valores de pH foram calculados a partir da constante de dissociação do ácido azotídrico e a composição da solução. O valor de $\text{pK}_{\text{HN}_3} = 4,60$ a 25°C em força iônica 2,0 M, foi obtido por medidas potenciométricas do tampão de conformidade com NEVES^{27p.192}.

Caso houvesse dois processos simultâneos de eletrodo, o primeiro, dominante, se daria conforme as reações 5 ou 7a já mencionadas, e a outra seria uma simples descarga de hidrogênio, conforme:

Então o aumento da concentração de HN_3 com o correspondente abaixamento de pH favoreceria este equilíbrio representado pela reação 9 resultando maior intensidade de

corrente do que aquela proporcionada pela reação 5 ou 7a.

Assim sendo, a intensidade poderia não seguir a equação de ILKOVIC, $i_d = KC$, sendo

$$K = 607 \, n \, D_{\text{HN}_3}^{1/2} \, m^{2/3} \, t^{1/6} \quad \text{equação 10}^*$$

porque a reação de eletrodo varia (muda n) ocasionando um desvio positivo na corrente de difusão quando se aumenta a concentração de HN_3 . De qualquer forma não parece existir no eletrodo duas reações simultâneas independentes para explicar a descarga de HN_3 no eletrodo. Pode, porém, haver reação secundária de descarga de hidrogênio, mas esta poderia provir de decomposição ou um intermediário da redução do HN_3 .

De fato não é impossível reação secundária de descarga de hidrogênio, visto que estudos antigos sobre o potencial de decomposição de soluções de azoteto de sódio com eletrodo de platina revelam a descarga de hidrogênio no cátodo⁶⁸. É claro que com eletrodo de mercúrio, nas condições polarográficas, a descarga de hidrogênio é enormemente dificultado devido ao fenômeno de sobretenção. Mas como a redução de HN_3 ocorre em região próxima à descarga de hidrogênio não é inviável uma antecipação dessa reação de eletrodo.

O desprendimento gasoso quando se faz eletrolise a potencial controlado pode não ser somente nitrogênio como conter também hidrogênio.

* Ver glossário de símbolos.

FIGURA III

Dependência da altura da onda "pré-sódica" com a concentração de azoteto, desde 0 a $1,5 \times 10^2$ mM; $I = 2,0$ M com NaClO_4 . Estudo em duas concentrações fixas: 10 e 30 mM em HN_3 . Alturas medidas no potencial fixado em $-1,7$ volts.

TABELA I

Estudo da dependência da altura da onda de HN_3 com a variação da concentração de azoteto de sódio, de 0 até $1,5 \times 10^2 \text{ mM}$ $I = 2,0 \text{ M}$ com NaClO_4 ; em duas concentrações fixas de $[\text{HN}_3]$: (a) 10 mM e (b) 30 mM. As alturas das ondas foram medidas no potencial fixo de -1,7 V.

$[\text{HN}_3] = 10 \text{ mM}$		$[\text{HN}_3] = 30 \text{ mM}$	
$ \text{N}_3^- $	$i \text{ (uA)}$	$ \text{N}_3^- $	$i \text{ (uA)}$
0	40	0	102
2,5	39	10	101
5,0	35	20	101
10,0	34	60	101
20,0	33	120	101
30,0	33		
40,0	35		
50,0	33		
140,0	33		

A figura III, com dados da tabela I, mostra que trabalhando-se com duas concentrações fixas de HN_3 a corrente limite fica praticamente constante com o aumento da concentração de N_3^- , o que vem também modificar o pH. Estes resultados estão coerentes com o apresentado na figura IIa, isto é, a corrente limite é proporcional à concentração de HN_3 e não é afetada pelo pH. A não ser na condição especial, figura III, quando se tem muito baixa concentração de N_3^- , a corrente limite é algo maior que o previsto porque na ausência de íon comum há apreciável ionização do ácido azotídrico. Noutro estudo a concentração do azoteto é variada simultaneamente com a do ácido azotídrico para manter constante o pH. Também aqui ver figura IV, há linearidade entre $[\text{HN}_3]$ e i_d .

Outra especulação foi feita, imaginando-se que a corrente do ácido azotídrico seria algo maior que o previsto pela difusão de HN_3 que seria reduzido conforme a reação 4.

Trata-se do equilíbrio de hidrólise existente entre o íon azoteto, em excesso, e o cátion amônio formado na superfície do eletrodo, aumentando ligeiramente a concentração de HN_3 que é a espécie eletroativa:

FIGURA IV

Dependência da onda pré-sódica com a capacidade tampoadora. A relação N_3^-/HN_3 foi mantida unitária, variando-se concomitantemente as concentrações de N_3^- e HN_3 desde 2,0 mM a 25 mM. O valor do pH calculado se manteve em 4,6; $I = 2,0 \text{ M}$ com NaClO_4 .

A figura IIb mostra que a adição de cloreto de amônio à solução de azoteto concorre com uma pequena corrente atribuível à diminuta concentração de HN_3 , resultante do equilíbrio de hidrólise expresso pela reação 10. Este equilíbrio contribui de maneira não significativa ao processo explícito pela reação 5.

III.2. Possíveis mecanismos de redução do HN_3

Chama atenção o fato de que o íon azoteto não seja eletroativo, mas quando protonado pode se obter onda polarográfica catódica no eletrodo gotejante. É bem conhecido^{48p.241} o comportamento anômalo de ânions eletroativos por exemplo iodato e hexacloro platinado (IV), cujas correntes limites sofrem apreciável queda em potenciais mais negativos. O íon nitrato normalmente não é eletroativo apesar do seu potencial de óxido-redução ser favorável a uma redução em potenciais mais catódicos que -0,10 V versus E.C.S. (KCl).

A protonação do íon N_3^- tem como fator inicial importante para a reação de eletrodo, a eliminação da carga negativa, a qual é responsável por uma das causas da sobretensão de redução de ânions em cátodos, devido a efeitos de repulsão exercidos pela sua superfície carregada negativamente. A protonação deve também contribuir para o aumento porcentual de uma das formas canônicas^{69,70} que apresenta maior tendência para reagir ao nível de eletrodo com elétron ali disponível, formando HN^- e N_2 numa primeira etapa. O radical HN^- em vez de se dimerizar e chegar até hidrazina, conforme a literatura⁷¹, segue no eletrodo protonações simultaneamente com a recep-

ção de mais um elétron, chegando ao cátion NH_4^+ . Propõe-se, pois, a seguinte sequência de reações ao nível de eletrodo, mencionando-se também caminho que leva à formação de hidrazina, no quadro I.

Cabe também mencionar que o HN_3 pode sofrer mais uma protonação adicional dando a espécie catiônica H_2N_3^+ ⁷². Embora tal espécie só exista quantitativamente em meio fortemente ácido, ela pode existir em qualquer condição de pH. Sendo uma espécie catiônica pode também explicar uma possível descarga antecipada de hidrogênio, através de adsorção no eletrodo, num processo que assemelha à redução do cátion piridônio⁶⁵.

ou

O quadro II mostra a possibilidade de redução do HN_3 (a partir do H_2N_3^+) para dar NH_4^+ sem desprendimento gasoso.

A onda "pré-sódica" do ácido azotídrico merece um estudo mais profundo e amplo abordando a influência da dupla camada elétrica, da força iônica, do pH utilizando-se outros tampões, de substâncias tenso ativas, da temperatura, da reversibilidade do processo. A medida do volume de gás desprendido durante a eletrólise a potencial, controlado é fator importante para a elucidação do processo de eletrodo.

Tal estudo, porém, é um desvio dos objetivos do presente trabalho de caracterização e esclarecimen-

Nota: a diimina pode também ser o intermediário eletroativo que por redução vai a NH₄⁺.

QUADRO ESQUEMÁTICO I

QUADRO ESQUEMÁTICO II

tos das correntes catalíticas apresentadas por cobalto (II) em tampões de N_3^-/HN_3 . De qualquer forma o conhecimento de que a onda de HN_3 não se trata de uma simples descarga de hidrogênio, mas redução a NH_4^+ e talvez N_2 ou H_2 é um fato importante para a interpretação do outro fenômeno catalítico causado por cobalto (II) e níquel (II).

III.3. Efeito do azoteto sobre a onda de cobalto (II) e níquel (II)

A literatura traz inúmeros exemplos onde a presença de substâncias ditas catalisadoras em soluções contendo íons de cobalto (II) e níquel (II) promove o deslocamento das descargas desses íons hidratados para regiões de potenciais mais anódicas. Este deslocamento constitui a chamada "pré-onda catalítica" da espécie eletroativa em virtude da descarga desses íons ocorrer com sobretensão menor, explicação esta dada por MARK e REILLEY⁷³ para o caso da piridina. No caso da cistina e cisteína que dão pré-onda de cobalto e níquel, BRDICKA⁷⁴ explicou este deslocamento pela formação de complexos entre esses íons e o catalisador. BREZINA e GULTJAJ⁷⁵ repetiram os estudos do deslocamento do cobalto e níquel com cistina e cisteína e eles explicaram o efeito do deslocamento devido a uma aceleração da reação eletroquímica irreversível que se produz no momento da descarga desses metais. De qualquer forma, a substituição de ligantes de água por ligantes não oxigenados diminui a sobretensão.

Substâncias catalisadoras que não formam

quelatos são menos frequentes, todavia tiocianato^{45,76,77} e nitrohidroxilamina⁴³ dão pré-ondas catalíticas com cobalto e níquel.

No presente caso do azoteto, SENISE e NEVES³² observaram a antecipação das ondas de cobalto (II) e níquel (II), em relação às ondas desses íons em meio de perclorato, atribuindo a antecipação como sendo uma diminuição da sobretensão de descarga desses íons. Observaram a antecipação de 309 mV para o $E_{1/2}$ do níquel (II) e 132 mV para o $E_{1/2}$ do cobalto (II). Baseado na diferença de antecipação do níquel (II) e afastamento do zinco (II) de 370 mV verificaram a possibilidade de uso analítico para a determinação da mistura de níquel e zinco ou níquel e cobalto em azoteto de sódio 2,0M.

Foram realizados estudos com cobalto (II) e níquel (II) em meio de acetato, onde a onda de cobalto (II) foi afastada para potenciais mais negativos ($-1,4V$) cerca de 200 mV, e a onda do níquel (II) apresentou também idêntico comportamento, só que o deslocamento foi menor, cerca de 50 mV, tudo em comparação aos $E_{1/2}$ desses íons no eletrólito de suporte de $NaClO_4$. Outros ânions foram estudados com a expectativa de que pudesse ocorrer uma pré-onda tais como: benzoato, brometo, iodeto, cloreto, porém não se logrando êxito neste intento.

KUTNER e GALUS⁷⁸ também estudaram, recentemente, as características polarográficas do níquel (II), em meio não acidulado, em eletrólito suporte de azoteto de sódio, em diversas concentrações. Observou que a partir de 0,020M de azoteto há apreciável recuo da onda para potenciais mais anódicos, interpretando este fato como

sendo um aumento na velocidade de reação do eletrodo, com abaixamento acentuado da sobretensão catódica.

O caráter cinético da onda polarográfica ficou bem demonstrado. Comprovou ainda a não existência de adsorção e que o mono-azido complexo, $Ni N_3^+$, é a espécie que se descarrega no eletrodo com a transferência de eletrons, em duas etapas de um elétron. A segunda etapa é a etapa lenta do processo global. Não houve menção pelos autores da existência de onda catalítica com possível descarga de hidrogênio, para as soluções ácidas.

Neste trabalho se comprovou por estudos da curva de polarização catódica do cobalto (II) em azoteto, ser a redução polarográfica irreversível, em duas etapas, como será discutido nos próximos capítulos. De qualquer forma o processo global é mais reversível do que o observado em meio não complexado de perclorato de sódio. Há, pois, uma antecipação da onda de cobalto (II) que, apesar disso, ainda continua sendo proveniente de processo irreversível, porém com menor sobretensão, por estar na forma de um complexo com o íon azoteto.

III.4. Natureza catalítica da onda de cobalto (II) em tampão de N_3^-/HN_3

A adição de ácidos fortes como o clorídrico e perclórico em concentrações adequadas sobre uma solução de azoteto libera o ácido azotídrico, constituindo um sistema tampão semelhante ao do acetato e ácido acético.

A natureza do ânion usado no eletrólito que manteve a força iônica (sais de sódio) foi objeto de

estudo anterior^{38p.15}. Comprovou-se que ânions como Cl^- e ClO_4^- podem ser usados. Entretanto íons sulfato, dependendo da concentração, suprimem total ou parcialmente a onda catalítica e deslocam a onda do cobalto para potenciais mais negativos. Acredita-se que neste caso do sulfato haja competição com o azoteto, formando sulfato-complexos de cobalto (II) sem atividade catalítica, sendo reduzidos com maior sobretensão.

A descarga do tampão de azoteto-ácido azotídrico ocorre por volta de -1,3 a -1,4 volts (potencial de descarga estimado por via gráfica a 45° para a concentração de HN_3 igual a 0,10 M) descarga esta antecipada de 400 mV em relação ao tampão de Ac^-/HAc . Este fato chamou a atenção de que a corrente do tampão de N_3^-/HN_3 poderia tratar-se não da descarga do íon hidrogênio, mas do próprio HN_3 dando N_2 e NH_4^+ , entre outras possibilidades, de conformidade com as reações 5 e 7a do capítulo III.1, posteriormente comprovadas nos capítulos III.7 e III.8, por medidas coulométricas.

Quando se adicionam íons de cobalto (II) sobre o tampão de N_3^-/HN_3 observa-se uma nova antecipação da redução do HN_3 , de aproximadamente 300 mV^{38p.10}, em relação à descarga normal do tampão de N_3^-/HN_3 na ausência de cobalto (II). Tal antecipação poderia ser interpretada como sendo onda de natureza catalítica causada pelo cobalto (II) ao ser reduzido na presença de íons azoteto, com o qual deve formar complexos.

A figura V mostra a pequena onda de cobalto (II) em meio de azoteto não acidulado juntamente com a onda catalítica que surge quando se acidula o meio, li

FIGURA V

(E vs E.C.S. NaCl)

Polarogramas das seguintes soluções, na ausência de oxigênio e de supressor de máximo:

- (1) Corrente residual do NaClO_4 1,6 M + NaN_3 0,40 M.
- (2) Solução (1) + cobalto(II) 2,0 mM.
- (3) NaN_3 0,40 M + HN_3 0,050 M + NaClO_4 1,6 M.
- (4) Solução (3) + cobalto(II) 2,0 mM.

berando HN_3 .

Esta onda catalítica é observada na mesma região que aquela do cobalto (II) em azoteto, sem acidular.

Outro fato a assinalar é a intensidade extremamente elevada observada, conseguindo-se atingir o limite superior da descarga apenas na menor sensibilidade do aparelho, daí a suposição de se tratar de ondas envolvendo processo catalítico. Como tal onda ocorre em meio ácido, onde o HN_3 está em grande concentração juntamente com N_3^- , pressume-se que o processo se refere à redução antecipada ou de hidrogênio, conforme reação 9, ou de HN_3 conforme ampla discussão no capítulo III.1.

Caso tratasse de simples descarga de íons de hidrogênio, H^+ , fornecido pela forma ácida do tampão, HN_3 , semelhante comportamento era de se esperar quando se utilizasse o tampão de Ac^-/HAc com íons de cobalto (II). Mas neste último caso não aconteceu a descarga antecipada de hidrogênio, aparecendo tão somente a onda normal do cobalto (II) e, mais adiante, em potenciais mais catódicos, a descarga de hidrogênio do tampão de Ac^-/HAc .

A descarga do cobalto (II) em acetato não acidulado ocorre com sobretensão muito maior do que a observado em meio de azoteto. Na verdade, não houve antecipação de descarga do cobalto (II) com relação ao meio de perclorato. A onda catalítica em H_3^-/HN_3 ocorre na região onde o cobalto (II) é reduzido em solução de azoteto não acidulado.

Os fatos observados sugerem a formação de complexos de íons de cobalto (II) com azoteto desempenhan

do um papel primordial no processo catalítico, durante sua redução. O ânion acetato, seguramente, forma também complexos com cobalto (II) mas com atividade catalítica diferente da do azoteto, talvez por não conseguir reduzir a sobretensão de descarga do cobalto (II).

Assim, a corrente de elevada intensidade observada no tampão de azoteto e ácido azotídrico, na presença de íons de cobalto (II), apresenta características catalíticas.

O formato de corcova da descarga, obtido com baixa concentração de cobalto (II) é bem característico deste tipo de processo e já foi muitas vezes observado em ondas catalíticas de cobalto (II), causando descarga antecipada de hidrogênio^{54p.194}.

Estudos da variação da altura da coluna de mercúrio, no presente sistema de cobalto (II)/ N_3^-/HN_3 , mostra que a corrente limite é diretamente proporcional a $h_{\text{corr.}}$. A interpretação que se dá a tal comportamento é de que o processo é catalítico, envolvendo adsorção da espécie eletroativa, cobalto (II), no eletrodo^{51p.229e50}.

Ou então tratar-se-ia de processo catalítico envolvendo um componente difusional juntamente com um componente cinético que, no caso, seria a velocidade de regeneração do cobalto (II), por reoxidação de uma de suas duas possíveis formas reduzidas. A interpretação da da como havendo adsorção da espécie eletroativa, numa das etapas do fenômeno catalítico, se baseia na observação de dados experimentais de corrente limite cuja altura não varia linearmente com a concentração da espécie eletroativa, mas na forma de uma curva que se assemelha

ã de uma isoterma de adsorção de Langmuir.

A figura VI construída com os dados da ta bela II mostra que a variação da corrente limite catalí-tica com concentração de cobalto (II) define uma curva com formato típico de isoterma de adsorção, Γ vs. C . A figura VII mostra relação linear entre i_l e $\log C_{Co(II)}$, conseqüente do formato de isoterma da curva anterior, i_l vs. $C_{Co(II)}$.

Na dissertação de mestrado^{38p.40} compro-vou-se que fenômenos de adsorção envolvendo cobalto em azoteto são desprezíveis. Esta conclusão veio da compara-ção das curvas eletrocapilares de soluções de azoteto com e sem cobalto (II). Fenômenos de adsorção podem não estar relacionados com o formato em corcova das ondas ca-talíticas observadas no sistema $Co(II)/N_3^-/HN_3$. O fenôme-no poderia ser de outra natureza. O pico observado pode-ria ser simplesmente o fenômeno de máximo do tipo "stir-ring". Esta hipótese foi excluída primeiramente porque o pico observado (corcova) coincide com a região de $E_{l/2}$ da onda de cobalto (II) em azoteto, sem ácido. Ora, es-tes máximos de 1a. espécie (e também os arredondados de 2a. espécie) não desaparecem na região do $E_{l/2}$, mas so-mente quando se atinge ou ultrapassa bastante a região de potencial correspondente à corrente limite. Estudos envolvendo agitação forte da solução aumentaram a corren-te por convecção de material eletroativo, mas não supri-miu o pico.

FIGURA VI

Dependência da altura da onda catalítica com a variação da concentração de cobalto(II) desde 0 a $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$.
 $\text{N}_3^- = 0,40 \text{ M}$; $\text{HN}_3 = 0,10 \text{ M}$, $I = 2,0$ com NaClO_4 ; na ausência de oxigênio e de supressor de máximo.

TABELA II

Estudo da dependência da altura da onda catalítica com a adição da concentração de cobalto (II) desde 0 a $2,0 \times 10^{-3} \text{M}$ sobre o tampão de $[\text{N}_3^-] = 0,40 \text{M}$ e $[\text{HN}_3] = 0,10 \text{M}$; $\text{I} = 2,0 \text{M}$ com NaClO_4 . Na ausência de oxigênio e de supremos de máximo. A altura i_λ foi lida no $E_p = -1,1$ volts.

$[\text{Co(II)}] \text{ M}$	$\log [\text{Co(II)}]$	i_λ
$1,0 \times 10^{-6}$	- 6,0	98
$2,0 \times 10^{-6}$	- 5,7	112
$1,0 \times 10^{-5}$	- 5,0	127
$2,0 \times 10^{-5}$	- 4,7	131
$5,0 \times 10^{-5}$	- 4,3	156
$1,0 \times 10^{-4}$	- 4,0	157
$5,0 \times 10^{-4}$	- 3,3	166
$1,0 \times 10^{-3}$	- 3,0	172
$2,0 \times 10^{-3}$	- 2,7	182

FIGURA VII

Dependência da altura da onda catalítica com a variação do logaritmo da concentração de cobalto(II), desde $1,0 \times 10^{-6}$ a $1,0 \times 10^{-3}$ M; $N_3^- = 0,40$ M; $HN_3 = 0,10$ M $I = 2,0$ M com $NaClO_4$; na ausência de oxigênio e de supressor de máximo.

O fato de i_l vs. $C_{Co(II)}$ ter o formato de uma isoterma de adsorção pode ser uma simples coincidência. O gráfico linear de i_l vs. $\log C_{Co(II)}$, figura VII, é consequência do formato da isoterma de adsorção, mas é também representativo de fenômeno associado a cinética de reação de eletrodo.

No próximo capítulo descrever-se-ão as idéias referentes ao presente sistema, para explicar a natureza da onda catalítica.

III.5. Especulações sobre a natureza da corrente catalítica com cobalto (II)

Como já se demonstrou que a onda de descarga normal de HN_3 não é uma simples descarga de hidrogênio mas sim redução dessa forma ácida em NH_4^+ e talvez N_2 , conforme reação 5 e 7a, deve-se de início admitir que a onda catalítica provocada pelo cobalto (II) não se trata de uma simples descarga de hidrogênio. Deve se tratar de antecipação da reação 5 ou 7a, de eletrodo, pela presença de cobalto (II).

A idéia inicial seria a seguinte:

1. O cobalto (II) na forma de azido complexo seria então reduzido a cobalto (I), intermediariamente, ou a cobalto elementar. De fato, alguma forma reduzida de cobalto deve estar envolvida porque a onda catalítica somente aparece no potencial onde começa a redução de cobalto (II).

2. Dá-se, então, na superfície do eletrodo, uma reação de óxido-redução com regeneração de cobal

to (II), na forma de azido complexo, com base, por exemplo, na reação 5:

3. O cobalto (II), formado por reoxidação entra de novo no ciclo sendo reduzido novamente no eletrodo.

Assim se explica a corrente catalítica.

Tudo se passa como se fosse a descarga de HN_3 , mas na verdade quem sofre redução no eletrodo é cobalto (II) que é posteriormente regenerado.

Como alternativa à última condição proposta, pode ser que no caso da existência de cobalto elementar, o processo não seja propriamente uma reoxidação a cobalto (II) pelo HN_3 . Poderia ser simplesmente que a existência de cobalto elementar na superfície do eletrodo diminua a sobretensão de redução do HN_3 , simplesmente acelerando a reação de eletrodo sem que haja propriamente o ciclo de reoxidação do Co^0 e redução do Co (II). A favor desta última hipótese está a observação das correntes no potencial E_2 , da figura V, que na presença de cobalto (II) a corrente fica acrescida simplesmente do componente difusional do cobalto (II), observado em meio não acidula

do, correspondendo à curva 2 da referida figura. Cabe adiantar que eletrólise a potencial controlado em E_1 não levou à deposição de cobalto em meio ácido; mas em E_3 ou E_2 há deposição.

A corrente é alta porque há uma elevada concentração de HN_3 . O componente cinético da onda catalítica estaria na velocidade de regeneração do cobalto (I) ou (II), caso o processo catalítico se baseie na reoxidação de formas reduzidas de cobalto.

Mecanismos como os descritos podem explicar o aparecimento da onda catalítica. A idéia inicial é que o ligante cause uma diminuição da sobretensão do cobalto (II) de modo que a forma reduzida com atividade catalítica possa entrar em contacto com a outra espécie, no caso o HN_3 , com o qual reage. Se não houvesse diminuição de sobretensão o fenômeno catalítico não seria observável porque a corrente de descarga do tampão se confundiria com a própria corrente do cobalto (II).

Comprovou-se que o cobalto metálico, bem como o níquel metálico, são rapidamente atacados por tampões de N_3^-/HN_3 , com desprendimento gasoso, enquanto tampão análogo de Ac^-/HAc promove apenas um lento ataque dos metais. A experiência sugeriu não se tratar de uma simples descarga de hidrogênio. Daí a idéia das equações de óxido-redução acima. De fato, comprovou-se qualitativamente a formação do cátion NH_4^+ nessas soluções. Conforme se mencionou no capítulo anterior o ataque de metais com HN_3 leva invariavelmente à produção de NH_4^+ , com ou sem desprendimento gasoso.

Com isto tornam-se viáveis os mecanismos

propostos. Há, porém, incoerências. As correntes catalíticas, observadas com níquel são de formato diferente da do cobalto (diferente dependência de potencial) e de muito menor intensidade. Elas não se dão na forma de corcova. Como explicar a diferença? No caso do níquel há ainda a mencionar que a onda catalítica ocorre num potencial mais negativo que a de descarga normal do níquel (II).

Cabe mencionar que o zinco (II) em N_3^-/HN_3 , também apresenta corrente limite que inclui um pequeno componente catalítico^{38p.20}. Neste caso a única explicação é a regeneração do zinco (II) pela oxidação do amálgama pelo HN_3 . Sem dúvida o ataque do amálgama do metal pelo HN_3 pode ser uma das causas do aparecimento de onda catalítica. Mas, com base no observado com zinco, a contribuição desse tipo de processo parece ser pequena. É possível que no caso do cobalto, onde a corrente catalítica é extremamente alta, o processo seja diferente, com possibilidade de que a forma verdadeiramente ativa seja o complexo de cobalto (I) formado como intermediário do processo global de redução. A participação de cobalto elementar pode ser bem menor dentro do processo global.

Uma outra experiência foi bem significativa. Comprovou-se que amálgama de zinco é lentamente atacado por um tampão de N_3^-/HN_3 , evidenciado pela lenta formação de bolhas de gás (nitrogênio ou hidrogênio?). Adicionando-se uma pequena quantidade de cobalto (II) observa-se imediatamente aumento do ataque do amálgama de zinco, com intensificações do desprendimento gasoso. A interpretação dada é que o zinco amalgamado tem condições de reduzir o cobalto (II) à forma ativa, capaz de reagir rapida-

mente com HN_3 . Observa-se, pois, que o fenômeno catalítico se dá ao nível de eletrodo, em potencial bem definido, ocorre também na interfase do amálgama de zinco com a solução do tampão de N_3^-/HN_3 .

Neste caso a catálise pelo cobalto (II) se refere à aceleração da seguinte reação química, mais provável:

reação 14

Discutir-se-ão a seguir idéias referentes ao cobalto, deixando as ondas catalíticas do níquel para a parte final deste trabalho.

III.6. Estudada influência de $[\text{N}_3^-]$ e $[\text{HN}_3]$ sobre a altura da onda catalítica de cobalto (II).

Minucioso estudo foi feito para verificar a variação da corrente catalítica com a concentração de azoteto. Neste estudo fixaram-se os seguintes fatores: força iônica 3,0M, (com perclorato de sódio), cobalto(II) $2,0 \times 10^{-6}$, HN_3 0,10M. Este estudo foi mencionado na dissertação de mestrado^{38p.42} e, embora tenha sido cuidadosamente revisto, em condições algo diferentes (maior concentração de cobalto (II)) não será mencionado em detalhes nesta tese, porque as conclusões são as mesmas a que se chegou anteriormente. Concluiu-se que o máximo de atividade catalítica estava na região de 0,40M em azoteto. Medidas experimentais de $\bar{n}$ para o sistema cobalto(II)/ N_3^- ou

fazendo-se comparações com o sistema Zn(II)/SCN^{-36} cujas constantes de formação devem ser da mesma ordem de grandeza ($\beta_1 \sim 5$ para ambos os sistemas), concluiu-se que nesta concentração de azoteto, 0,40M, a espécie $\text{Co (N}_3)_2$ deve atingir uma porcentagem máxima. Pode-se então dizer que o máximo de atividade catalítica do cobalto (II) está numa concentração de N_3^- em que a espécie $\text{Co (N}_3)_2$ predomina no equilíbrio.

Outro estudo interessante foi feito no sentido de observar como varia a intensidade de corrente catalítica com uma concentração crescente de HN_3 , fixando-se também os seguintes fatores: cobalto (II) 2,0 mM, força iônica 2,0 M, azoteto livre, 0,20 M, ou 0,40 M ou 0,80 M. Foram feitas, portanto três séries de medidas de variação de i_c vs. $[\text{HN}_3]$, para três diferentes concentrações de azoteto.

A série mais importante é aquela em 0,40M, mostrada na figura VIII. Observa-se a pequena intensidade de corrente com cobalto (II) em meio não acidificado, o seu aumento pela acidulação progressiva que, a partir de 0,20 M de HN_3 adquire o formato de corcova. Dentro dos polarogramas, até 0,050 M em HN_3 , estão também as correntes limites de redução do azotidreto, após a corrente catalítica. Observação minuciosa do crescimento das correntes catalíticas com $[\text{HN}_3]$ evidencia a existência de dois fenômenos catalíticos distintos. Parece haver duas ondas catalíticas muito próximas com mútua interferência, isto é ; com grande superposição. Apenas na situação intermediária, curva 5 da figura VIII é que se percebe mais nitidamente o fenômeno. O formato de corcova ou pico agudo so-

FIGURA VIII

Dependência da altura da onda catalítica com a variação da concentração de ácido azotídrico em $\text{N}_3^- = 0,40 \text{ M}$ cobalto(II) $2,0 \text{ mM}$, $\text{I} = 2,0 \text{ M}$ com NaClO_4 e HN_3 variável: (1) zero; (2) $0,010 \text{ M}$; (3) $0,050$; (4) $0,20 \text{ M}$; (5) $0,50 \text{ M}$; (6) $0,55 \text{ M}$ e (7) $0,60 \text{ M}$.

(8) Corrente residual, NaN_3 $0,40 \text{ M}$ e NaClO_4 $1,6 \text{ M}$.

mente aparece no primeiro componente catalítico. Com relação a isto cabe mencionar que após o pico agudo a corrente catalítica não desaparece totalmente, isto é, a corrente limite não cai até o nível da corrente de difusão de cobalto (II) em meio não acidificado. Isto significa que o processo catalítico continua com menor intensidade até a descarga normal do HN_3 .

Em suma, há duas ondas catalíticas próximas, a primeira cresce acentuadamente com o aumento da concentração de HN_3 dando pico agudo. A segunda onda de intensidade muito menor e se situa no "vale" entre a descarga normal do HN_3 e o pico de onda catalítica.

A figura IX mostra uma série de polarogramas em azoteto 0,20 M. As correntes catalíticas são bem menores que as observadas em 0,40 M de azoteto, da ordem de H_3 . Observa-se uma única onda que acaba se desdobrando em duas de maneira mais evidente que na outra série já descrita. O formato em corcova só aparece em muito alta concentração de HN_3 . Mesmo quando aparece a corcova ainda se percebe uma pequena descontinuidade no polarograma, evidenciando a segunda onda catalítica.

Em qualquer dos casos estudados quando se trabalha em menor concentração de cobalto, 0,2 mM por exemplo, muda-se a escala de sensibilidade e o aparecimento do formato em corcova se dá em concentrações mais baixas de HN_3 . Parece, pois, que existem realmente dois fenômenos catalíticos, com duas ondas próximas, a corcova aparecendo somente na primeira onda. Quando se observa uma única onda é porque as duas devem estar sofrendo mútua interferência.

Dependência da altura da onda catalítica com a variação da concentração do ácido azotídrico em $\text{N}_3^- = 0,20 \text{ M}$ cobalto(II) $2,0 \text{ mM}$, $I = 2,0$ com NaClO_4 e HN_3 variável: (1) zero; (2) $0,010 \text{ M}$; (3) $0,050 \text{ M}$; (4) $0,10 \text{ M}$; (5) $0,20 \text{ M}$; (6) $0,30 \text{ M}$ e (7) $0,40 \text{ M}$.

(8) Corrente residual do NaN_3 $0,20 \text{ M}$ - NaClO_4 $1,8 \text{ M}$.
 (9) Solução (8) com HN_3 $0,010 \text{ M}$.
 (10) Solução (8) com HN_3 $0,050 \text{ M}$.

FIGURA X

Dependência da altura da onda catalítica com a variação da concentração do ácido azotídrico em $\text{N}_3^- = 0,80\text{M}$ cobalto(II) $2,0\text{ mM}$, $I = 2,0$ com NaClO_4 ; HN_3 Variável:
 (1) zero; (2) $0,050\text{M}$; (3) $0,10\text{M}$; (4) $0,40\text{M}$; (5) $0,80\text{ M}$; (6) $1,2\text{ M}$.
 (7) Corrente residual do NaN_3 $0,80\text{ M}$ - NaClO_4 $1,2\text{ M}$.
 (8) Solução (7), com HN_3 $0,050\text{ M}$.

FIGURA XI

Polarogramas de soluções contendo cobalto(II) 2,0 mM;
 $I = 2,0 \text{ M}$ com NaClO_4 pH = 4,6.

(1) NaN_3 0,20 M + HN_3 0,20 M.

(2) NaN_3 0,40 M + HN_3 0,40 M.

(3) NaN_3 0,80 M + HN_3 0,80 M.

Em 0,80 M, figura X, os resultados são parecidos com a série em 0,20 M, já que a corcova somente a parece em altas concentrações de HN_3 .

Como se sabe, o pH delas varia conforme o $\log [\text{N}_3^-]/[\text{HN}_3]$. Poder-se-ia especular se muitas das diferenças observadas entre as três séries não estaria ligada a uma diferente variação de pH. Assim para elucidar este possível efeito de pH, fizeram-se três séries a pH constante, mantendo-se a relação 1:1 de N_3^- e HN_3 do tampão, mas variando a concentração de azoteto e, consequentemente, a da forma ácida. A figura XI reúne polarogramas das séries anteriores que mostram a existência de duas ondas catalíticas próximas em cada polarograma. As alturas das coreentes catalíticas nos três casos são diferentes apesar do pH ser constante. Na verdade aumentou com a concentração de HN_3 , embora as condições não sejam propícias para estabelecer este tipo de comparação porque o azoteto é variável. O que se pode dizer é que com concentrações fixas de cobalto e HN_3 o máximo de efeito catalítico é observado em $\text{N}_3^- = 0,40$ M.

É agora interessante mostrar como varia a corrente limite total. Verifica-se em todos os casos que há um aumento da corrente com a concentração de HN_3 . Este aumento não é linear com $[\text{HN}_3]$ nem com o $\log [\text{HN}_3]$. Tomando-se as correntes limites da figura X, por estarem mais nítidas ali, as definições das correntes totais, dá-se na figura XII, como varia i_L vs. $\log [\text{HN}_3]$. O gráfico foi feito na forma logaritmica apenas porque as concentrações de HN_3 variaram consideravelmente nesse estudo. Nenhuma conclusão especial se pode tirar desses dados a não

FIGURA XII

Dependência da altura da onda catalítica com a variação do logaritmo da concentração do ácido azotídrico. Dados referentes à figura X.

ser a observação de que o fenômeno catalítico não tende na faixa estudada para uma corrente constante. A corrente aumenta progressivamente com o aumento de $[\text{HN}_3]$.

III.7. Reduções por coulometria galvanostática

A primeira evidência de que nas ondas catalíticas de cobalto (II) em soluções de N_3^-/HN_3 havia redução do azoteto conforme as reações 5 e 7b (capítulo III.1) foi através de provas qualitativas que mostraram a presença do cátion NH_4^+ , depois de se fazerem eletrólise com cátodo de mercúrio a correntes constantes.

Veio a seguir a idéia de se fazerem provas quantitativas para elucidar a reação de eletrodo. Como a quantidade de material transformado no eletrodo gotejante nas condições polarográficas é extremamente baixa, procuraram-se condições experimentais em que a reação de eletrodo se processasse em escala maior fornecendo concentrações mensuráveis dos produtos.

A idéia inicial foi utilizar a coulometria de corrente constante. Aplicou-se uma corrente padrão de 20,00 mA durante 4825 segundos (1h. e 20min.) numa cela eletrolítica cujo eletrodo de trabalho era um cátodo de mercúrio de aproximadamente 21 cm^2 , transferiram-se 96,50 Coulombs para uma solução de azoteto e azotidreto contendo cobalto (II). Ao passar corrente ocorreria o processo catalítico em que o cobalto deve antecipar, como já descrito, as seguintes reações possíveis:

O equivalente grama é W/n. Conforme a reação de eletrodo que leva à formação de NH_4^+ , supondo-se a reação 5, este equivalente é 17/2 gramas, já que 2 eletrons são necessários para a reação de eletrodo. $\frac{W}{nF}$ é o equivalente eletroquímico, isto é, a massa em gramas de material formado eletroliticamente pela transferência de 1 Coulomb de eletricidade na cela.

Na coulometria de corrente constante o número de Coulombs, Q, é

$$Q = it \quad \text{equação 11}$$

sendo i dado em amperes e o tempo em segundos. O produto do equivalente eletroquímico pela carga em Coulombs dá diretamente a massa, m, em gramas de material transformado:

$$m = \frac{WQ}{nF} = \frac{Wit}{nF} \quad \text{equação 12}$$

Para o volume V de solução, em mililitros, a molaridade de M, a massa m (em gramas) e o número de moles n, tem-se a seguinte relação:

$$M = \frac{1000 \text{ m}}{W V} \quad \text{equação 13}$$

Combinando-se esta equação com a 12, eliminando-se m, tem-se a seguinte equação que relaciona a concentração molar, M, do produto, em função do volume de solução de trabalho, em ml, que no processo eletrolítico, sofreu

transformação causada por Q Coulombs:

$$\frac{MV}{1000} = \frac{Q}{nF} = \frac{it}{nF} \quad \text{equação 14}$$

Por esta equação calculou-se quando a reação de eletrodo é a representada pela redução do HN_3 conforme a reação 5, com 100% de rendimento, pela passagem de 96,5 Coulombs em 50,0 ml de solução tampão N_3^-/HN_3 deve-se obter $[\text{NH}_4^+] = 0,010 \text{ M}$. Se fosse a reação 7a com 100% de rendimento a concentração de $[\text{NH}_4^+]$ seria 0,00750 M, sem desprendimento gasoso.

Diversas soluções foram eletrolisadas, com passagem de 96,5 Coulombs. Foi feita a seguir, para cada caso, pares de análise de aliquotas, por deslocamento de amônio com hidróxido de sódio e uma posterior dosagem, conforme método de KJELDAHL⁷⁹ (ver parte experimental). Durante a eletrólise houve liberação de gases que arrastou parte do HN_3 . Ver figura XIII.

A tabela III mostra alguns resultados obtidos. Embora a reprodutibilidade dos resultados seja algo precária, permitiram chegar às seguintes conclusões:

1) Durante a eletrólise não houve depósito quantitativo de cobalto (II) ali colocado. Apenas uma pequena porção, inferior a 10% do adicionado. Isto mostra o efeito catalítico com possível regeneração de cobalto(II) porque quando se repete a eletrólise em meio não acidulado o depósito de cobalto metálico sobre mercúrio foi rápido e quantitativo.

2) Para concentrações de cobalto acima de

10 mM o teor de NH_4^+ formado foi elevado, aproximando - se do teórico conforme a reação 5. Abaixo de 10 mM de cobalto (II) o rendimento da reação de eletrodo começou a cair.

3) Fato muito significativo foi a observação de que na ausência de cobalto (II) ainda havia produção de amônia, com rendimento aproximado de 50%.

Estes resultados preliminares mostraram que mesmo na ausência de cobalto havia formação de amônia, daí a conclusão já mencionado no capítulo III.1, que a descarga de HN_3 não era uma simples descarga de hidrogênio mas a corrente envolvendo redução de HN_3 conforme 5 e 7a.

Todavia o rendimento do processo não foi de 100% com relação a reação 5 por exemplo, o que leva a pensar na possibilidade de ocorrência simultânea do seguinte processo, já mencionado anteriormente:

Pensou-se, entretanto, como mais provável que o rendimento baixo em NH_4^+ , conforme a reação 5, se devesse a condições de densidade relativamente alta de corrente, na coulometria de corrente constante. Neste caso poder-se-iam atingir simultaneamente dois potenciais de oxido redução: o menos catódico, conforme a reação 5 ou 7a, e o mais catódico conforme a equação acima, com descarga de hidrogênio. De qualquer forma, ficou constatado que a descarga de HN_3 não era a de um simples processo de descarga de hidrogênio. Comprovou-se ainda que cobalto

FIGURA XIII

Eletrólise a corrente constante ($i = 20,00$ mA), durante 4825 segundos (96,5 Coulombs), de soluções tampões de N_3^- 0,40 M, HN_3 0,40 M, $I = 2,0$ M com NaCl, variando-se a concentração de cobalto(II) de 30 a zero mM, obtendo-se os teores de amônia pelo método de Kjeldahl. O valor teórico calculado de NH_3 é igual a 10,0 mM pela reação 5 ou 7,50 mM pela reação 7b. O gráfico representa a projeção dos valores de NH_3 encontrados em função da concentração de cobalto (II).

TABELA III

Eletrólise a corrente constante ($i = 20 \text{ mA}$), durante 1 hora e 20 minutos, de soluções tampões de $\text{N}_3^- = 0,40 \text{ M}$, $\text{HN}_3 = 0,40 \text{ M}$; $\text{I} = 2,0 \text{ M}$ com NaCl , variando-se a concentração de cobalto(II) de 30 a zero mM, obtendo-se os teores de amônia pelo método de Kjeldahl. Teórico esperado de $[\text{NH}_3]$ igual a 10 mM.

$[\text{Co}^{2+}] \text{ mM}$	$[\text{NH}_3] \text{ mM}$
30	9,4
20	8,8
17	9,2
13	9,7
10	9,2
7,0	6,6
5,0	6,8
1,0	5,9
0,0	4,6

(II) aumentava o rendimento da reação de eletrodo conforme a reação 5.

A condição que mais se aproxima do polarográfico é a da coulometria a potencial controlado. Outras conclusões foram tiradas ao se fazerem eletrólises nessas condições, como será descrito no capítulo seguinte.

III.8. Eletrólise a potencial controlado; coulometria potenciostática

A coulometria de corrente constante como método para investigar produtos de reações de eletrodo está sujeita a uma crítica, qual seja, a de que caso haja momentaneamente deficiência de material eletroativo no cátodo de mercúrio, o potencial imediatamente se modificaria, abaixando, podendo assim atingir outros potenciais de decomposição catódica e causar reações secundárias.

Persistem então a dúvida de que o rendimento de apenas 50% na formação de cátion NH_4^+ por redução de HN_3 , conforme a reação 5, fosse causado por falta de controle de potencial do cátodo em que se poderia eventualmente atingir simultaneamente o potencial de várias reações de eletrodo, as principais, reações 5 ou 7b e a secundária, descarga de hidrogênio:

Daí a idéia de se efetuarem também medidas coulométricas

a potencial controlado, numa condição preparativa que se aproxima das densidades de corrente existente no eletrodo gotejante. Entretanto há um problema sério que é a existência de grande quantidade de material eletroativo que daria uma corrente limite não só elevada, mas podendo demorar dias até a eletrólise completa.

Normalmente em coulometria potenciostática deixa-se a corrente variável produzir uma transformação quantitativa do material eletroativo, interrompendo-se o processo quando a corrente limite tenha caído a pelo menos 1/1000 do valor inicial.

Procurou-se fazer algo diferente porque tal transformação quantitativa de material eletroativo alteraria substancialmente a composição do meio, alterando inclusive, a tendência do sistema a apresentar onda catalítica. Assim, se a eletrólise viesse a consumir todo HN_3 presente começaria a haver condições de depositar o cobalto (II), consumindo Coulombs que normalmente não seriam consumidos, enquanto persistisse o processo catalítico.

Decidiu-se então permitir que o processo fosse interrompido pela passagem de um certo número de Coulombs, uma quantidade bem pequena em relação à quantidade total de material eletroativo. Escolheu-se a quantidade de 96,5 Coulombs para a maioria das experiências porque isto já foi feito anteriormente com corrente constante. Imaginou-se que uma mistura de solução padrão de tiosulfato com excesso de iodeto poderia servir para medir a quantidade de Coulombs. Na parte experimental, a figura XXII, mostra como está montado no circuito do ele

trodo auxiliar a coulometria de tiosulfato/iodeto. Seu funcionamento se baseia no fato de que somente aparece iodo no compartimento quando o tiosulfato for totalmente consumido. 10,00 ml de tiosulfato 0,1000 M corresponde a 96,5 Coulombs. Conforme foi dito estes 96,5 Coulombs transferidos em 50,0 ml de tampão N_3^-/HN_3 daria origem a solução 10,0 mM de NH_4^+ conforme a reação 5 ou 7,50 mM conforme a reação 7b.

A eletrólise a potencial controlado foi feita inicialmente em -1,04 V vs. E.C.S. (NaCl), justamente onde se tem o pico de corrente catalítica do cobalto (II) 2,0 mM em tampão de N_3^-/HN_3 (0,40 M em cada um dos componentes). O tempo de eletrólise foi de aproximadamente 9 horas com eletrodo de mercúrio de 6,2 cm². Dever-se-iam obter 8,50 mg de NH_3 conforme a reação 5, ou a concentração de 10,0 mM, para os 50,0 ml de solução. Entretanto obtiveram-se 4,71 mg que representam um rendimento de 55%. Não houve deposição de cobalto (II), o que vem confirmar a idéia de processo catalítico com regeneração total do catalisador. Entretanto, fazendo-se a deposição em -1,20 V vs. E.C.S. (NaCl) correspondendo à região da segunda onda catalítica, após o pico (ver figura V), observou-se também baixo rendimento da reação de eletrodo conforme a reação 5, obtendo-se apenas 4,57 mg de NH_3 . O rendimento foi de 54%, ligeiramente menor que o anterior, mas desta vez houve depósito parcial de cobalto. Este fato sugere que pelo menos na segunda onda a corrente catalítica deve estar relacionada com o ataque do cobalto metálico pelo HN_3 , sem haver, necessariamente regeneração total do catalisador.

Fato de importância foi a eletrólise a potencial controlado, das soluções contendo exclusivamente o tampão de N_3^-/HN_3 , sem cobalto. Este tampão dá uma corrente residual relativamente alta na região que procede a descarga normal do tampão, já discutido no capítulo III-7. Esta corrente não depende de impurezas no azoteto porque foi observada com sais de diferentes procedências e altamente purificados por recristalização. A interpretação é que se trata de reação lenta de eletrodo, conforme a reação 5 ou 7b. Estas só se tornam mais rápidas, em potenciais mais negativos.

Resolveu-se, pois, fazer uma eletrólise a potencial controlado para o tampão de N_3^-/HN_3 (0,40 M em ambas as concentrações) na mesma região em que se observa o pico de corrente catalítica quando existe cobalto (II) na solução. A experiência foi feita com a transferência de apenas 38,6 Coulombs para reduzir o tempo de eletrólise, resultante de baixa corrente. Obteve-se um rendimento de 48% com relação ao teórico pela reação 5. Isto significa que deve estar havendo reação secundária, talvez descarga de hidrogênio, mesmo neste potencial menos catódico.

A presença de cobalto simplesmente acelera esta reação de eletrodo já existente neste potencial de -1,04 V, com baixa velocidade. A presença de cobalto (II) aumenta mas não de maneira marcante o rendimento de produção de NH_4^+ . Estes fatos estão coerentes com as observações feitas com a coulometria de corrente constante, em que o potencial do eletrodo não controlado desce às vezes até -1,6 V vs. E.C.S. NaCl.

Pensou-se inicialmente que o baixo rendimento em produção de cátion amônio nas condições de coulometria a corrente constante fosse devido às condições de densidade de corrente que promovesse a descarga simultânea de dois processos de eletrodos interdependentes, conforme discutido. Mas esta descarga com baixo rendimento em NH_4^+ , da ordem de 50%, leva a imaginar que a existência de reação secundária seja proveniente de intermediário formado na descarga de HN_3 . Há grande regularidade neste rendimento, independentemente do potencial, visto que os resultados da coulometria a corrente constante coincidem com os feitos a potencial controlado. Verificou-se ainda que a eletrólise rápida destas soluções sem cobalto a potencial controlado em -1,55 V, leva ao mesmo rendimento em produção de NH_4^+ que o encontrado em redução lenta a -1,04 V. Isto mostra que o processo secundário aparece com a mesma regularidade.

Se a reação secundária de descarga de hidrogênio fosse um processo completamente independente da redução de HN_3 , o potencial aplicado deveria influir marcadamente no rendimento de cada processo. Em potenciais menos catódicos deveria haver menor desprendimento de hidrogênio, porque sua descarga, com base no tampão de Ac^-/HAc , ocorre em potencial bem mais negativo.

O pH também deveria influir, como influi no sistema Ac^-/HAc . Mas observou-se (ver capítulo III.1) que a corrente limite cresce linearmente com o aumento de $[\text{HN}_3]$, conforme a equação de ILKOVIC, em concentração livre de $[\text{N}_3^-]$, isto é, em condições de pH variável, o que sugere que a reação de formação de NH_4^+ ocorre simultanea-

mente e de maneira muito regular com outra reação secundária intimamente ligada a ela, talvez por provir de um processo competitivo de um intermediário que reage em duas direções diferentes. Apenas o cobalto parece mudar o curso da reação no sentido da reação 5, talvez por formação de complexo com um dos intermediários, o que é perfeitamente possível.

Conforme se vê no capítulo III.2, onde o radical instável $\langle \text{HN}^- \rangle$ pode receber um elétron e prosseguir a sequência mostrada de reações de eletrodo até a formação de NH_4^+ , como pode também se dimerizar, dando a diimina, H_2N_2 . Esta por sua vez pode se decompor em H_2 e N_2 ^{70p.352} ou dimerizar-se novamente, perdendo N_2 e formando hidrazina (ver quadro I, capítulo III.2).

Cabe lembrar que a redução de HN_3 com Zn em meio ácido, leva à formação de NH_4^+ , juntamente com traços de hidrazina formado por este mecanismo secundário^{71p.18}.

A redução polarográfica de HN_3 , em meio não aquoso de ácido sulfúrico leva à formação de hidrazina conforme observado por MASEK⁶⁷. Em todos os casos a diimina é aceita como um intermediário. No presente caso nas soluções recém eletrolisadas não se chegou a constatar a presença de hidrazina. Verificou-se também que hidrazina não é eletroativa nas condições experimentais do presente trabalho. De qualquer forma a presença do radical $\langle \text{HN}^- \rangle$ e a eventual formação de diimina é fato já bem aceito na literatura.

É possível pois admitir a seguinte sequên-

cia como representativa da reação secundária (ver também página 40) capítulo III.2, quadro I.

Como a reação de descarga de HN_3 dando a mônio ocorre com aproximadamente 50% de rendimento, o processo global pode ser satisfatoriamente representado pela soma das reações 5 e 17:

De acordo com esta reação a passagem de 96,5 Coulombs em 50 ml de tampão de N_3^-/HN_3 leva a formação de $[\text{NH}_4^+] = 5,0 \text{ mM}$ e um desprendimento de aproximadamente 28 ml de misturas de gases em C.N.T.P. ou aproximadamente 30 ml a 25°C .

Então, a corrente catalítica apresentada pelo cobalto (II) nada mais é que uma antecipação parcial da reação acima, o restante HN_3 , não catalisada vem a seguir em potenciais mais catódico.

Esta reação acima explica perfeitamente o

rendimento da reação para se obter metade do cátion amônio previsto. Então, quando se transfere 96,5 Coulombs, somente metade é que dariam a reação 5. O restante seria gasto para produzir H_2 e N_2 .

Outra especulação deve ser feita com base na redução conforme explicado no quadro II, capítulo III.2, em que todos os nitrogênios do HN_3 seriam reduzidos a NH_4^+ sem desprendimento de N_2 . Algum desprendimento gasoso seria devido à descarga de H_2 , como reação secundária proveniente de descarga de HN_3 . As seguintes reações seriam possíveis:

De acordo com estas duas últimas reações a passagem de 96,5 Coulombs seria distribuído da seguinte maneira:

a) 2/3 ou 64,3 Coulombs gastos para formar NH_4^+ , com o que a solução de 50 ml ficaria com $[NH_4^+] = 5,0$ mM.

b) 1/3 ou 32,2 Coulombs seriam gastos para produzir hidrogênio com baixo rendimento gasoso, formando-se apenas 3,7 ml de hidrogênio em C.N.T.P. ou 4 ml a 25°C.

Comparando-se as duas únicas possibilidades encontradas para explicar o rendimento de produção em NH_4^+ , e o gasto restante em reação secundária, durante a redução de HN_3 , vê-se que a diferença fundamental entre os dois processos é o volume gasoso. A diferença é tão grande entre os dois processos que, mesmo uma medida não muito exata do volume gasoso permite fazer uma opção

pelo processo preferencial.

Isto foi feito para uma eletrólise do tampão de N_3^-/HN_3 a $-1,55$ V vs. E.C.S. (NaCl) com proveta invertida sobre o eletrodo mercúrio de modo a captar os gases liberados. (ver parte experimental).

Pela passagem de 96,5 Coulombs obteve-se um volume da ordem de 4 ml o que evidencia a liberação de hidrogênio, pela reação 9 ou 11, simultaneamente com a reação 7b.

Eletrólise a potencial controlado em $-1,04$ V, na presença de cobalto (II) aumentou o desprendimento gasoso para 7 ml. Isto pode significar uma diminuição da reação secundária de produção de hidrogênio e uma contribuição de processo com liberação de N_2 conforme 5. De fato comprovou-se que em alta concentração de cobalto (II) a produção em NH_4^+ tende para o limite de 100% conforme a reação 5, com base na redução coulométrica a corrente constante.

Cabe em futuro próximo fazer investigações minuciosas para verificar se nestas condições o volume gasoso corresponde ao previsto pela reação 5.

III.9. Estudo da curva de polarização catódica do cobalto

A existência de duas ondas catalíticas próximas do cobalto (II) em tampões de N_3^-/HN_3 , o primeiro eventualmente com a forma de corcova leva a pensar em dois mecanismos de onda catalítica, com possível participação de cobalto (I) e cobalto elementar. Estas duas formas re-

duzidas é que reagiriam com velocidades diferentes com HN_3 , conforme a reação 5 ou 7b, que aparecem antecipadas incluindo-se também o processo secundário que acompanha as reações acima.

O fato importante para caracterizar este mecanismo é que a redução irreversível do cobalto (II) se dê em duas etapas distintas, passando por cobalto (I) como é feito por outros ligantes como o CN^- .

Para estabilizar é preciso que o potencial condicional (formal) dos sistemas Co(II)/Co(I) em azoteto se torne nitidamente superior ao do Co(II)/Co^0 . Mas se esta diferença é pequena pode ocorrer que na parte inicial do polarograma onde C_{ox}^0 seja predominantemente $C_{\text{Co(II)}}$, e a intensidade de corrente pequena, deve aparecer como C_{red}^0 a espécie Co(I) , especialmente se a etapa lenta do processo de eletrodo for sua redução ao cobalto elementar.

A fim de elucidar este mecanismo resolveu-se analisar a cinética da redução de cobalto (II) no eletrodo gotejante, na ausência de HN_3 , para verificar se a redução do cobalto (II) se dá via cobalto (I). A análise de E vs. $\log \frac{i}{i_d - i}$, ou seja, pelo exame da curva de polarização catódica é um processo recomendável⁸⁰.

A figura XIV mostra a curva de polarização do cobalto (II) encontrando-se o valor de i_d igual a 15,1 μA , para $E_{3/4} = -1,227$ V e $E_{1/4} = -1,067$ V. Aplicando-se o critério de TOMES⁵⁵ para processos irreversíveis

$$E_{3/4} - E_{1/4} = \frac{-0,05172}{\alpha n a} \quad \text{a } 25^\circ\text{C} \quad \text{equação 6}$$

FIGURA XIV

Curva de polarização do cobalto(II), 2,0 mM em N_3^- 0,40 M, $I = 2,0 \text{ M}$ mantida com NaClO_4 , na ausência de oxigênio e de substâncias tenso-ativas.

encontrou-se o valor de $-0,160$ V para a diferença entre $E_{3/4}$ e $E_{1/4}$ e para αn_a o valor de $0,323$. Este valor de αn_a é o produto do coeficiente de transferência global de carga pelo número de eletrons envolvido na etapa determinante de velocidade.

Este critério preconiza para valor de αn_a situando-se entre $0,3$ e $0,6$ a interpretação de que a etapa determinante envolve apenas 1 elétron.

A curva de polarização catódica do cobalto (II) obtida pela projeção dos valores de E vs. $\log \frac{i}{i_d - i}$, figura XIV, apresenta dois segmentos de retas com uma "quebra". O aspecto desta figura com dois segmentos de retas indica a irreversibilidade do processo. De acordo com LOSEV⁸⁰ o aparecimento de "quebra" na curva de polarização é indicativo de que o processo de redução não se dá com transferência simultânea de dois ou mais eletrons, mas sim por etapas de um elétron.

Os valores de $n_a \alpha_1$ e $n_a \alpha_2$ correspondendo à primeira etapa e segunda etapa foram respectivamente $0,056$ V e $0,177$ V, mostrando que a etapa determinante de velocidade corresponde à segunda etapa. A primeira etapa vinculada à redução de cobalto (II) a (I) se dá de maneira quase reversível no início da onda, até aproximadamente 16% da intensidade da corrente limite e depois então começa a haver predominância da segunda etapa de redução, qual seja de cobalto (I) a cobalto elementar.

É interessante notar a ocorrência da quebra por volta do potencial de $-1,06$ V, região de potencial onde normalmente se observou o pico máximo da corcova da onda catalítica de cobalto (II) no tampão de N_3^- /

HN_3 . Esta região corresponde ao máximo de formação de cobalto (I) na superfície do eletrodo. Deste ponto para frente começa a haver participação cada vez maior do segundo processo.

Este fato leva a concluir que a espécie com atividade catalítica referente à primeira onda, geralmente em forma de corcova, seja a forma intermediária de cobalto (I) até o potencial de $-1,06 \text{ V}$.

A queda de corrente catalítica se daria com a diminuição deste cobalto (I) porque a partir deste potencial começaria a acelerar a segunda etapa, em que o cobalto (II) começa a ser reduzido a cobalto elementar, com possível formação de amálgama instável.

A segunda onda catalítica se daria por regeneração de cobalto (II) não mais a partir de cobalto elementar, ou também por aquele mecanismo já mencionado, em que se tem apenas decréscimo da sobretensão da descarga de HN_3 .

Cabe mencionar que, a favor da não regeneração do cobalto (II) a partir de cobalto elementar, estão as observações de que eletrólise a potencial controlado em potenciais além de $-1,04 \text{ V}$ vs. E.C.S. (NaCl), levou invariavelmente a depósito parcial ou total de cobalto na forma elementar, dispersando-se ou flutuando no cátodo de mercúrio. Este mecanismo de ataque do cobalto elementar pelo HN_3 deve existir mas sua contribuição deve ser pequena, à vista do que ocorre com o zinco e o níquel, como será discutido depois. Somente o cobalto (I) deve contribuir com o mecanismo de regeneração, devido à sua alta reatividade como agente redutor, mecanismo este coerente

com o fato experimental de que em $-1,04$ V não se deposita cobalto quando o meio está ácido. Já foi também mencionado que a corrente limite no potencial E_2 da figura V, é o ramo da corrente limite do HN_3 juntamente com a corrente de difusão do cobalto (II), obtida em meio não ácido. Se o cobalto elementar fosse reoxidado na superfície da gota não apareceria a tal diferença de i_d , bem como, na eletrolise a potencial controlado não haveria depósito de cobalto. Estes resultados estão coerentes com o que já se observou anteriormente. Explica perfeitamente a forma de corcova.

O comportamento do cobalto (II) no eletrodo é de apresentar duas ondas polarográficas muito próximas, com alta interferência mútua, não se percebendo os dois processos através do desdobramento em duas ondas. Mesmo assim espera-se menor interferência mútua quando se baixa a concentração de cobalto. Isto também está coerente com o fato experimental de que o formato em corcova aparece mais nitidamente para baixas concentrações de cobalto. Como a faixa de predominância de cobalto (I) está sempre na primeira metade da onda polarográfica o pico de corrente catalítica somente aparece nesta região e não no ponto final da onda polarográfica quando está presente o fenômeno de "stirring".

A concentração de azoteto muda a tendência à formação de cobalto (I). Analisando a onda polarográfica para concentrações maiores de azoteto, até $3,0$ M, observa-se que a inclinação da onda aumenta.

O gráfico $\log \frac{i}{i_d - i}$ vs. E ainda apresenta dois segmentos de reta, mostrando redução em duas etapas.

FIGURA XV

Curva de polarização do cobalto(II) 2,0 mM em NaN_3 3,0 M, na ausência de oxigênio e de substâncias tenso-ativas.

Entretanto as inclinações revelam, por seu abaixamento, para ambas as etapas um aumento da velocidade de reação de eletrodo. Entretanto a etapa mais lenta é a que se torna mais acelerada, o que explica a diminuição de corrente catalítica atribuível ao intermediário cobalto(I).

Por via gráfica, figura XV vê-se que o ângulo formado pelas duas retas é muito menos agudo que aquele da figura XIV.

Segundo a opinião do Prof. ANSON⁸¹ a explicação mais plausível para o aparecimento de pico em forma de corcova da onda catalítica seria esta. Menos provável seria a explicação de que houvesse desorção de azido-complexos na superfície do eletrodo.

III.10. Análise diferencial da onda polarográfica

Já que o processo de redução do cobalto (II) mostra evidências de se darem em duas etapas, com as características de duas ondas muito próximas, pensou-se em mais uma prova conclusiva para o mecanismo discutido no capítulo anterior. Poder-se-ia basear também na análise da onda polarográfica em meio sem HN_3 , através do cálculo de di/dE , ou melhor da curva de $\Delta i/\Delta E$, Vs. E , ao longo da curva polarográfica de cobalto (II), 2,0 mM em N_3^- 0,40 M.

É bem conhecida a técnica polarográfica modificada, com relação à convencional, de registrar di/dE vs. E , para fins analíticos. A base do processo^{48p.130} é que a onda polarográfica reversível apresenta o máximo de inclinação, di/dE , na região de $E_{1/2}$, que

é também o ponto de inflexão da curva di/dE vs. E . A inclinação di/dE é proporcional à altura da onda e, consequentemente, às concentrações da espécie eletroativa. Daí a base do método analítico. A vantagem de tal processo estaria especialmente no fato de que a medida para fins analíticos seria feita na região de $E_{1/2}$ e não no "plateau" da onda. Assim, estaria esta medida muito menos sujeita à interferência de outra espécie eletroativa que sofresse redução na mesma região de potencial, insuficiente para definir as correntes limites de ambos os processos. Neste caso o polarograma derivativo da mistura mostraria os dois picos referentes a cada processo, cada pico correspondendo ao $E_{1/2}$ de cada espécie eletroativa e proporcional à sua concentração.

Pensou-se, pois, que o cálculo cuidadoso de $\Delta i/\Delta E$ ao longo da onda polarográfica serviria para analisar a redução do cobalto (II) que poderia dar dois picos, correspondentes a cada processo, desde que a redução do cobalto se comportasse como a de duas ondas polarográficas muito próximas.

A figura XVI mostra como varia $\Delta i/\Delta E$ com o potencial aplicado. Há efetivamente dois picos, evidenciando processo em duas etapas. O primeiro bem mais nítido e coerente com a região de máxima atividade catalítica em que se pensou na formação de cobalto (I), correspondente a um processo mais reversível. O segundo pico é bem menos definido visto que, usualmente di/dE é menor para processos menos reversíveis.

É interessante ressaltar que o primeiro pico coincide com o $E_{1/4}$ da onda polarográfica total. Ora ,

FIGURA XVI

Curva diferencial da onda polarográfica de uma solução contendo cobalto(II) 2,0 mM, NaN_3 0,40 M, $I = 2,0$ M mantida com NaClO_4 , na ausência de oxigênio e de substâncias tenso-ativas.

sendo a redução em duas etapas de um elétron haveria na verdade duas ondas polarográficas de metade do id total. Portanto, onde se tem o $E_{1/4}$ da onda total, tem-se na verdade o $E_{1/2}$ da primeira onda. E o $E_{1/2}$ da onda total deve corresponder ao "plateau" da primeira onda ou o início da segunda onda, justamente onde di/dE deve atingir seu valor mínimo. Isto é observado no gráfico e está pois, coerente com a redução em duas etapas.

Há porém, uma aparente incoerência. É que o segundo pico deveria cair na região do $E_{3/4}$ da onda total, pois, este corresponderia ao $E_{1/2}$ da segunda onda. Tal porém não acontece, pois o pico vem antecipado. Aqui cabe outra observação. A segunda onda é altamente irreversível, pois representa a etapa lenta do processo. Ela deve começar bem antes, já na região do $E_{1/2}$ da primeira onda, quando começa a decrescer o fenômeno catódico, quando em meio ácido, porque a concentração de cobalto (I) começa a decrescer devido à crescente participação do segundo processo.

Por isso o segundo pico não cai na região do $E_{3/4}$ da onda total mas sim, em torno de -1,17 V.

III.11. Estimativa da constante de velocidade para a etapa determinante do processo global

A segunda etapa de descarga do cobalto (II) é a etapa lenta determinante de velocidade do processo global de redução do íon cobalto (II), em meio de azoteto. Outro parâmetro útil para caracterização da etapa determinante de velocidade é a constante padrão de ve

locidade, K_2^0 referente à etapa lenta, segunda.

Para a sua avaliação foi utilizada a seguinte expressão:

$$E_{1/2} = E^{0'} + \frac{2,3RT}{n\alpha F} \log 0,886 K_2^0 \sqrt{\frac{t_1}{D}}^{48p.213} \quad \text{equação 15}$$

$$\frac{\text{ou antilog} \left[\frac{n\alpha(E_{1/2} - E^{0'})}{0,05915} \right]}{0,886 K_2^0 \sqrt{\frac{t_1}{D}}} = K_2^0 \quad \text{equação 16}$$

Para o cálculo de K_2^0 é necessário conhecer-se o valor do potencial condicional (formal) do sistema Co(II)/Co(0) para a força iônica 2,0 M na condição de trabalho.

O par redox Co(II)/Co(0) é irreversível, não sendo possível medir o valor de $E^{0'}$ por métodos eletrométricos. Para se achar o valor de $E^{0'}$, potencial formal, onde está incluído a variação do coeficiente de atividade do íon cobalto (II), foi realizada experiência com solução de cobre (II) onde mediu-se a variação do potencial de cobre (II), utilizando-se eletrodo seletivo, alterou-se a força iônica tendendo a zero, para 2,0 M com NaClO_4 . A variação do potencial foi da ordem de 11,4 mV. Como os íons de cobalto (II) e cobre (II) são divalentes e de tamanhos relativamente próximos, é possível fazer uma correção aproximada para o cobalto (II) por analogia ao cobre (II) para se achar o valor de $E^{0'}$ do cobalto (II).

O valor de $E_{\text{Co(II)/Co(0)}}^0$ é -0,277 V vs. E.N. H.^{40p.211}, sendo aproximado para -0,28 V, acrescido de -10

mV fornece o valor de $E^{\circ'}$, -0,29 V. Isto, contra o E.N.H., porém contra o E.C.S. (NaCl), + 0,25 V, o $E^{\circ'}$ assume o valor de -0,54 V. Se o sistema forma complexos com N_3^- da mesma forma que zinco (II) é complexado por tiocianato³⁶, conforme já discutido no capítulo III.6, deveria o potencial formal do sistema se deslocar da ordem de -20 mV, com o que o $E^{\circ'}$ ficaria sendo -0,56 V.

O coeficiente de difusão do cobalto (II) complexado foi estimado com o auxílio da equação:

$$i_d = 706 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C \quad \text{equação 17}$$

onde os valores experimentais achados para os termos da expressão são: $i_d = 15,1 \text{ uA}$, $m^{2/3} t^{1/6} = 1,88 \text{ mg}^{2/3} \text{ seg}^{-1}$, $C = 2,0 \text{ mM}$, $n = 2$. Resolvendo a equação acima encontrou-se para D o valor de $8,07 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \times \text{seg}^{-1}$. O valor de $E_{1/2}$ foi achado graficamente valendo -1,134 V.

Para o termo $2,3 \frac{RT}{n_a \alpha_2}$ encontrou-se graficamente o valor de 0,177 correspondendo à segunda etapa do processo global. O tempo de gotejamento no potencial $E_{1/2}$ foi de 3,8 segundos. Substituindo-se todos os valores conhecidos na equação de K^0 e resolvendo as operações encontrou-se o valor de:

$$K^0 = 9,9 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

O baixo valor de K^0 encontrado indica a irreversibilidade da segunda etapa, podendo ser interpretada como a etapa determinante de velocidade do processo global na redução do cobalto (II) em meio de azoteto.

Este valor é válido para a concentração de 0,40 M em azoteto onde se observa o máximo da corrente catalítica proveniente do cobalto (I) intermediário. Nesta concentração, como já foi dito, tem-se $\bar{n} = 2$ para o cobalto (II), condição esta em que normalmente se espera o máximo de contribuição da espécie de dois ligantes. Já que a atividade catalítica depende principalmente da formação de cobalto (I), deve-se concluir que nesta condição deve aparecer o máximo de contribuição deste intermediário, isto é, deve haver nesta condição de $\bar{n}$ o máximo de diferença de velocidade entre as duas etapas, o que deve ainda ser investigado. No processo de eletrodo há uma série de fatores que agem de maneira diferente. No presente caso quanto maior for a concentração do ligante maior deve ser a tendência a formar cobalto (I) e mais reversível deve se tornar a redução nas duas etapas. Mas, por outro lado a formação de complexos com mais de dois ligantes leva à formação de espécies aniônicas de cobalto (II) com azoteto, um fator que age em sentido contrário ao anterior, no sentido de diminuir a velocidade de reação de eletrodo. A espécie neutra é muito mais facilmente adsorvida no eletrodo, com menor dependência de potencial que as espécies carregadas. Se a adsorção mesmo pequena tem um papel importante na cinética de reação de eletrodo, a primeira etapa pode ser acentuadamente mais rápida quando a redução do cobalto (II) a (I) provem da espécie neutra, $\text{Co}(\text{N}_3)_2$, especialmente levando-se em conta que o cobalto (II) é descarregado em potencial bem mais catódico que o máximo eletrocapilar. A análise da onda de cobalto (II) em azoteto 3,0 M, capítulo anterior, figura XV, mostra que as duas etapas, tornadas mais reversíveis, se encontram mui-

to menos diferenciados, com menor presença de cobalto (I) como intermediário.

III.12. Onda catalítica de níquel (II) no sistema N_3^-/HN_3

Conforme foi dito no capítulo III.3 a redução do níquel em azoteto já foi bem estudada, comprovando-se a apreciável diminuição da sobretensão, tornando o processo mais reversível.

Em nenhum dos estudos, exceto na dissertação de mestrado^{38p.21} se mencionou a existência de corrente catalítica quando se acidula o meio.

O fenômeno deve ter passado despercebido porque o processo catalítico não ocorre, como no caso do cobalto, em cima da onda normal, em meio de azoteto não acidulado. No caso do níquel o componente catalítico nitidamente perceptível vem somente cerca de 0,3 volts mais negativo que o término da onda do níquel.

A figura XVII mostra a onda catalítica em que surge já com pequena adição de ácido à solução de azoteto, contendo níquel. A onda catalítica no potencial E_2 coincide com a do cobalto. Por isso inicialmente pensou-se que tal onda fosse devido a impurezas de cobalto no sal de níquel. Entretanto o fenômeno se reproduziu na mesma extensão com sais de níquel de diferentes procedências, incluindo-se uma amostra especial de níquel espectroscopicamente puro.

Fizeram-se uma série de estudos com o sistema níquel(II)/ N_3^-/HN_3 .

FIGURA XVII

Polarogramas de soluções na ausência de oxigênio e de supressor de máximo com as seguintes composições:

- (1) Ni(II) 2,0 mM + NaN_3 0,50 M + NaClO_4 1,50 M.
- (2) solução (1) + HN_3 0,010 M.
- (3) solução (1) + HN_3 0,040 M.
- (4) solução (2) + HN_3 0,10 M.

Verificou-se que aumentando a concentração de azoteto de 0,02 M a 1,0 M mantendo-se fixo $[\text{HN}_3]$, $[\text{Ni(II)}]$ e a força iônica, a onda catalítica aumentou ligeiramente até 0,50 M estabilizando-se.

O estudo da acidez mostrou um fato interessante que logo chamou muito a atenção; não só houve aumento da corrente em E_2 , mas também em E_1 , onde justamente ocorre a deposição do níquel. Comprovou-se assim a existência de duas ondas catalíticas. A primeira em E_1 , pequena e muitas vezes imperceptível, está relacionada com a deposição do níquel e pode estar diretamente ligado ao ataque do níquel metálico (amalgama) pelo HN_3 . A segunda onda catalítica em E_2 , de intensidade muito maior que a primeira, deve ter outro mecanismo envolvido. É menos intensa que a observada com cobalto, e difere desta por não apresentar o formato em corcova. Ela seria comparável com a segunda onda catalítica do cobalto, de intensidade menor, que segue imediatamente o pico agudo de corrente, sendo atribuída à presença de cobalto metálico na superfície do eletrodo. No caso do níquel ela teria a mesma origem. Poder-se-ia então supor que o níquel formado na superfície da gota abaixasse a sobretensão de descarga do HN_3 conforme as reações 5 ou 7a. Cabe então questionar porque esta reação não ocorre justamente no potencial em que se forma a amalgama de níquel, isto é, na região de sua onda polarográfica em azoteto não acidulado. Isto não é obrigatório que ocorra. Conforme amplamente discutido no texto de HEYROVSKY e KUTA^{48p.407} os metais do grupo da platina são descarregados em potenciais bem anódicos e somente depois de -1,0 V vs. E.C.S.(NCl) é que os núcleos

ativos do metal na superfície do eletrodo são capazes de antecipar a descarga de hidrogênio. No presente caso o níquel deve agir da mesma forma, o metal formando núcleos ativos que aceleram as reações de redução do HN_3 em potenciais mais negativos.

Foi muito significativo uma experiência feita com níquel (II) em tampão de acetato e ácido acético. A figura XVIII mostra que a presença de níquel antecipa parcialmente, cerca de 50 mV, a descarga de íons hidrogênio em tampão de acetato, formando uma pré-onda.

Isto mostra que o níquel neste caso está agindo de maneira semelhante aos metais do grupo da platina. Esta observação preliminar merece estudo aprofundado que foge aos objetivos principais deste trabalho. Mostra, porém, a viabilidade do níquel agir como os metais do grupo da platina, formando núcleos ativos que podem acelerar outras reações de eletrodo. Observou-se também um pequeno aumento na corrente limite do níquel. Este componente catódico estável deve ser catalítico, podendo se atribuir à lenta regeneração do níquel (II) pelo ataque do amálgama pelo ácido acético com liberação de hidrogênio.

A curva de polarização catódica para a onda polarográfica de níquel em azoteto 0,50 M, não acidulado, não mostra a "quebra" observado no caso do cobalto (ver figura XIX). Isto não quer dizer que o níquel não seja reduzido em duas etapas, mas significa que os dois processos são rápidos e altamente superpostos (com velocidades comparáveis, tornando pouco significativo a formação de níquel (I) como intermediário, que eventualmente tivesse ação catalítica como o cobalto (I). KUTNER e GALLUS⁷⁸,

FIGURA XVIII

Polarogramas de soluções, na ausência de oxigênio e de supressor de máximo, com as seguintes composições:

- (1) Corrente residual do NaAc 0,50 M.
- (2) Curva do NaAc 0,50 M + HAc 0,10 M.
- (3) Solução (1) + níquel(II) 2,0 mM.
- (4) Solução (2) + níquel(II) 2,0 mM. Observa-se o aparecimento de uma pré-onda e pequeno aumento da corrente limite em - 1,2 V.

FIGURA XIX

Curva de polarização do níquel(II) 2,0 mM em NaN_3 0,40 M, $I = 2,0 \text{ M}$ mantida com NaClO_4 , na ausência de oxigênio e de supressor de máximo. Não se observam "quebras" na reta, como ocorre com cobalto (II).

de fato, mencionam que esta redução se dá em duas etapas, daí a maior reversibilidade do processo em meio de azoto do que com os íons hidratados.

A eletrólise a potencial controlado em E_1 ou E_2 leva invariavelmente à deposição total do níquel, o que só ocorre no cobalto (II) (ver figura V) no potencial E_2 .

Foi feita uma transferência de 96,5 Coulombs com potencial do cátodo de mercúrio controlado em E_2 (-1,2 V) vs. E.C.S.(NaCl) para a seguinte solução:

$$50,0 \text{ ml} \left[\begin{array}{l} \text{N}_3^- = 0,50 \text{ M} \\ \text{HN}_3 = 0,50 \text{ M} \\ \text{níquel(II)} = 3,0 \text{ mM} \end{array} \right.$$

Descontaram-se os Coulombs gastos para a deposição do níquel, que é total, e comprovou-se que o rendimento em produção de NH_4^+ era da ordem de 58%, com relação à reação 5. Não se fizeram estudos sobre o volume dos gases liberados, mas o rendimento obtido é semelhante ao do cobalto o que vem, uma vez mais, mostrar a regularidade de aparecimento de uma reação secundária. Esta não pode ter outra causa senão um desprendimento de hidrogênio, já que não se forma hidrazina e os volumes de gases são muito menores (no caso visto do cobalto) que os previstos por reações secundárias mostradas no quadro I do capítulo III.2. A reação secundária mais viável e o processo de redução do HN_3 seriam aqueles mostrado no quadro II, com base na reação 7a. Aumentando o rendimento de produção de NH_4^+ , pode-se admitir um aumento gradual da parti

cipação da reação 5, como processo de eletrodo.

III.13. Especulações com base na formação de hidrogênio atômico

Não há dúvida quanto aos processos de redução de azotidreto e os mecanismos propostos para o aparecimento da onda catalítica, baseados em dados experimentais concretos ou outras fortes evidências: dosagem de NH_4^+ e medida do volume gasoso.

Uma interpretação ligeiramente diferente para a ocorrência dos processos de óxido-redução descritos (ver quadros demonstrativos I e II no capítulo II.2) seria admitir como intermediário das reações a hidrogênio atômico. Com base nisso a única modificação seria admitir que as transferências de eletrons não seriam feitas diretamente do eletrodo para o azotidreto, mas a partir do hidrogênio atômico formado no eletrodo.

Conforme aceito pela maioria dos autores^{48p.235} a seguinte reação de eletrodo é rápida:

Alguns autores admitem esta etapa como sendo lenta.

A etapa normalmente lenta seria a fase de desorção com recombinação:

Esta recombinação poderia se dar através

da formação de outro intermediário, H_2^+ .

o qual seria rapidamente reduzido. Certas substâncias ca talisariam esta etapa de formação de H_2^+ . Segue, então, a seguinte etapa rápida:

Certos metais como o níquel e os do grupo da platina catalisam esta reação de recombinação e por isso diminuem a sobretensão de descargas de hidrogênio. Esta catálise se dá através da formação de compostos in termediários de adsorção ou hidretos, entre o metal e H.

Seguindo as idéias de HEYROVSKY^{48p.413}, a formação de H_2 , catalisada por certas espécies catiônicas, no eletrodo de mercúrio, leva ao intermediário H_2^+ que é reduzido rapidamente, podendo assim explicar a for mação de H_2 .

A formação de hidrogênio como reação secundária, seguindo as idéias de HEYROVSKY seria feita da seguinte maneira, aplicada ao presente sistema:

O catalisador seria a espécie catiônica H_2HN_3 , presente em pequena concentração nas soluções de HN_3 , capaz de ser adsorvida no eletrodo.

Cabe ainda mencionar que o hidrogênio atômico, H , pode provir de outras fontes, como no ataque de metais (zinco, cádmio, cobalto, níquel) pela redução no eletrodo de H^+ de HN_3 ou por redução de H^+ por cobalto (I).

O hidrogênio atômico formado funcionaria como enérgico agente redutor, capaz de atacar o HN_3 e transferir eletrons, dando origem à sequência de reações de redução 5 ou 7a, apresentados também nos quadros I e II:

No caso do níquel, sabidamente catalisador de hidrogenação, o hidrogênio atômico estaria na forma de compostos de adsorção $\text{Ni}(\text{H})$ ou hidreto, com alta reatividade.

O HN_3 seria reduzido pela transferência de vários desses eletrons, provenientes, do hidreto-comple - xo, conforme as reações 5 ou 7a, mostrados com detalhes nos quadros I e II.

BOCKRIS e REDDY⁶² fazem extensas considerações sobre a controvertida redução de H^+ . Segundo estes autores o mecanismo de formação de H_2 , depende da natureza do eletrodo. A primeira etapa, reação 2, seria rápida para o níquel e metais do grupo da platina. Seria lento, porém, no caso do mercúrio, o que exclue as reações aci

ma (22 e 23) e favorece a interpretação já dada anteriormente de que a reação de eletrodo se dá pela transferência direta de eletrons ao HN_3 ou na forma biprotonada H_2N_3^+ , com hidrogênio formado por reação secundária a partir de um intermediário de reação de eletrodo. A recombinação poderia se dar também, conforme o eletrodo, por um dos dois processos mostrados.

Apenas o níquel, catalisador de hidrogenação, poderia favorecer o mecanismo de redução de HN_3 através de hidrogenação. É sabido que o níquel de RANEY⁸², Ni_2H saturado com hidrogênio, reduz o ácido azotídrico com formação de amônia e nitrogênio⁸³. Mesmo assim, nas condições polarográficas, ter-se-ia, que admitir uma descarga antecipada de hidrogênio no caso do HN_3 , com relação ao que ocorre em tampão análogo de Ac^-/HAc , para que esse hidrogênio atômico fortemente adsorvido no níquel pudesse transferir eletrons para o HN_3 e reduzi-lo até NH_4^+ . Esta descarga antecipada de hidrogênio não é justificada, pois o pH das soluções é o mesmo. Note-se ainda que o níquel se encontra na forma de amálgama, condição muito diferente da do níquel metálico.

Devido a essas dúvidas é que pareceu mais interessante supor que a redução de HN_3 seja proveniente da transferência direta de eletrons pelo eletrodo, formando-se hidrogênio como reação secundária, a partir de um intermediário.

Além das razões apontadas anteriormente cabe ainda fazer algumas considerações de ordem termodinâmica. Sabe-se que o íon azoteto é um redutor excepcionalmente forte, visto que o potencial do sistema N_2/N_3^- é da

ordem de $-3 \text{ V}^{40\text{p.102}}$. Entretanto este íon é também extremamente inerte em meio alcalino, onde não é oxidado por água oxigenada ou permanganato. Ele só se torna capaz de reagir rapidamente, com oxidantes quando na forma de HN_3 , isto é, em meio ácido, com a protonação do íon N_3^- . Nestas condições pode funcionar também como forte oxidante, através das reações 5 e 7a, embora se torne eletroativo em condições de sobretensão bastante elevadas. É também um redutor, sendo titulado por oxidação com MnO_4^- e $\text{Ce (IV)}^{40\text{p.103}}$, dando N_2 , conforme a seguinte reação:

Voltando ao processo de eletrodo onde hidrogênio atômico pode ser formado, recombinao para dar H_2 , cabe discutir a viabilidade do processo de sua formação. Termodinamicamente é perfeitamente possível a seguinte reação, uma oxido-redução interna, visto que o par N_2/N_3^- é um fortíssimo redutor:

O sistema porém tem relativa estabilidade. A decomposição se dá de maneira violenta (explosão) quando há choque ou aquecimento do HN_3 ou azotetos de metais nobres. Transferindo-se 1 elétron para o HN_3 ou H_2N_3^+ , o primeiro intermediário de reação de eletrodo teria ainda mais condições de transferir um elétron para um H^+ a ele ligado. É quando, então, no quadro II se admite uma reação secundária com formação de hidrogênio atômico que entraria na fase de recombinação para dar H_2 .

O processo que parece mais viável é, pois, a reação direta de eletrodo, do HN_3 , para dar NH_4^+ , com hidrogênio formado a partir de um intermediário, mesmo no caso do níquel. Sumarizando-se, tem-se as seguintes justificativas para admitir este processo de eletrodo:

1) A redução de HN_3/N_3^- se dá com apreciável antecipação de até 400 mV com relação ao sistema HAc/Ac^- , de mesmo pH. Se houvesse redução de H^+ do equilíbrio para dar H atômico não haveria razão alguma para ela ocorrer no meio de azoteto antes da do meio de acetato, já que se tem as mesmas condições de pH e mesma estrutura de dupla camada (igual concentrações de Na^+).

2) Ter-se-ia então que admitir que não é o íon H^+ de equilíbrio que se descarrega, mas sim, o HN_3 ou H_2N_3^+ que recebem 1 elétron e posteriormente liberariam hidrogênio atômico.

3) Este hidrogênio atômico liberado por este intermediário é que voltaria a atacar o HN_3 , reduzindo-o. Isto não parece lógico, pois se o intermediário (H_2N_3^+ ou HN_3 , + 1 e) é capaz de reduzir o H^+ a ele ligado formando H, não teria sentido admitir que o HN_3 viesse novamente a ser atacado pelo próprio produto da reação, o hidrogênio atômico.

4) O que então parece lógico é que o intermediário com um elétron sofra dois processos espontâneos, simultâneos, com velocidades diferentes, mostrados no quadro (II), capítulo III.2.

a) Transferir o elétron para um próton a ele ligado, formando H que depois sofre rápida recombinação, para dar H_2 , processo este aceito para o eletrodo de

mercúrio⁶².

b) Receber eletrons e dando sequência às reações que levam à formação de NH_4^+ .

III.14. Resumo das principais conclusões

Dentro do grande número de fatos apresentados com discussões e conclusões a que se chegaram de maneira gradativa cabe ressaltar os seguintes pontos:

1) A descarga de HN_3 não é uma simples descarga de hidrogênio antecipada. A formação de hidrogênio é um processo secundário regular que acompanha a redução preferencial do HN_3 para dar NH_4^+ com ou sem liberação de N_2 .

2) Não se forma hidrazina como reação secundária na solução de HN_3 , na presença ou ausência de corrente catalítica proporcionada por níquel (II) ou cobalto (II).

3) O volume gasoso na descarga de HN_3 é muito pequeno e está de acordo com a seguinte reação aproximada, ocorrendo simultaneamente:

4) Cobalto (II) (ou níquel (II)) aumentava o rendimento em produção de NH_4^+ , com aumento do volume de gases liberados. Acima de 10 mM de cobalto (II) o processo de eletrodo tende para a seguinte reação:

5) A presença de cobalto (II) dá duas ondas catalíticas muito próximas, de antecipação de descarga de HN_3 , com os seguintes mecanismos:

a) reoxidação de cobalto (I) formado intermediariamente, apresentando corrente em forma de corcova.

b) um segundo componente nem sempre perfeitamente visível, sendo devida principalmente à aceleração da descarga de HN_3 pelo cobalto metálico na superfície do eletrodo.

6) A concentração de azoteto que proporciona o máximo de ação catalítica é 0,40 M onde $\bar{n}$ para cobalto (II) é aproximadamente 2,0. Em alta concentração de azoteto as duas etapas se tornam mais reversíveis e menos diferenciadas entre si, havendo menor corrente catalíti - ca.

7) O níquel (II) também apresenta duas on - das a primeira de pequena intensidade, sobre a própria onda do níquel e atribuída ao ataque ao amálgama pelo HN_3 , com regeneração do níquel (II). A segunda onda se asseme - lha à segunda do cobalto, conforme 5b.

8) A análise da onda polarográfica através da obtenção de di/dE vs. E para a onda polarográfica parece ser um processo promissor para a identificação de eta - pas lentas de reações de eletrodo.

9) O níquel (II) sendo reduzido em tampão de ácido acético causa o aquecimento de uma pré-onda de hidrogênio, assemelhando-se aos metais do grupo da plati - na. O cobalto (II) também antecipa a descarga de íon hi - drogênio, em meio contendo acetato.

IV - Perspectivas de trabalho

O presente trabalho é, ainda, um trabalho incompleto. Os estudos deverão prosseguir no sentido de esclarecer uma série de pontos ainda obscuros no trabalho e completar outras observações com mais dados experimentais.

IV.1. Estudos da descarga do azotidreto

O estudo da redução do HN_3 por si só representa um trabalho muito extenso, já delineado nos capítulos III.1 e III.2. Cabe, pois, efetuar uma série de estudos.

Em concentrações baixas, até 20 mM, podem ser feitos uma série de estudos para a onda polarográfica completa do HN_3 , visto que para concentrações relativamente baixas se atinge uma corrente limite. Em concentrações altas tem-se curvas sem polarização que também devem ser objetos de estudos. Cabe verificar em ambos os casos como varia o $E_{1/2}$ ou o potencial de decomposição com a concentração de azoteto.

A redução do HN_3 deve seguir uma equação de onda polarográfica em que o potencial em cada ponto está relacionado com a corrente limite e a intensidade de corrente. Serão examinados fatores que eventualmente possam modificar não só a equação da onda polarográfica, como também o potencial de descarga.

Substâncias tensoativas como se sabe, podem modificar substancialmente a descarga de certos cations de amins protonadas⁶⁵. A estrutura da dupla camada pode afetar, pela presença de cations de carga elevada ou ânions que se adsorvem fortemente.

O teste di/dE vs. E , deverá ser aplicado à onda a fim de verificar a possibilidade de desdobramento em etapas. Com a mesma finalidade serão feitos estudos da curva de polarização catódica.

Outro aspecto interessante é promover a redução de HN_3 com protons fornecidos por outra fonte. Há evidências de que a descarga de HN_3 possa ocorrer em po-tenciais mais negativos que a usual quando se usam ca-tions NH_4^+ como fonte de protons, já que este pode funcio-nar como ácido de Bronsted, de constante de ionização comparável à do ácido bórico:

Noutro estudo paralelo a este dever-se-á deslocar o HN_3 em condições de pH constante, colocando-se uma pequena quantidade de azoteto, 10 mM, em tampões 1:1 de acetato e ácido acético, de força iônica constante e concentrações progressivamente crescente de ambos os com-pontes acima (HAc e Ac^-). Isto fará com que a fonte de protons para a redução de HN_3 provenha não do próprio HN_3 mas, progressivamente, de outra fonte, o HAc . Isto poderá contribuir para o conhecimento da verdadeira estequiome-tria de reação de eletrodo.

Por exemplo se a reação 5 é a responsável por parte do processo ela se modifica para a seguinte forma:

Como se vê deve haver uma corrente limite 4 vezes maior que a proporcionada pela reação 5, porque todo HN_3 reage apenas como oxidante e não como doador de protons:

De modo análogo a reação 7a

se modifica para a seguinte forma, levando-se em conta (ver também equação 6) que 11 protons são fornecidos por HN_3 :

Neste caso a corrente aumentará 12 vezes, desde que não haja corrente secundária. É importante considerar que sabendo-se o teor de NH_4^+ formado por eletrólise a potencial controlado e o aumento relativo de corrente quando a fonte de protons vem a ser o HAc, pode-se indubitavelmente optar pela reação preferencial de eletrodo.

Em conexão com estes estudos estão aqueles referentes à determinação do volume de gases liberados por eletrólise a potencial controlado. Cabe verificar se o volume gasoso varia significativamente com o potencial aplicado e com o pH do meio além de esclarecer definitivamente se a reação secundária de descarga de hidrogênio é um processo simultâneo, independente, ou se é proveniente, como já se tem fortes evidências, de um intermediário da redução de HN_3 .

Há possibilidades de se analisarem os volumes gasosos desprendidos por cromatografia de fase gasosa

e determinar as proporções de H_2 ou N_2 formado. Cabe refazer estudos antigos de ataque de metais por HN_3 , analisar os volumes gasosos e o teor de NH_4^+ formado. O ataque será feito com tampões de N_3^-/HN_3 , nas condições do estudo polarográfico. A razão do estudo é verificar se o ataque aos metais se dá conforme a reação 5 ou 7b, já que há discordâncias na literatura.

IV.2. Estudos no sistema cobalto(II)/ N_3^-/HN_3

Caberá prosseguir o estudo, inicialmente, com observações de como variam as curvas de polarização catódica de cobalto (II) em função da concentração crescente de azoteto. Isto servirá de base para consolidar as idéias de que o processo catalítico se dá preferencialmente via cobalto (I) com o máximo de atividade em 0,40 M de azoteto. Será visto também, como varia a curva de polarização catódica com a concentração de cobalto (II), visto que o abaixamento da concentração tende a separar cada vez mais os processos de redução em etapas. Paralelamente serão feitas análises dos polarogramas com base em diagramas $\Delta i/\Delta E$ vs. E .

A cinética de redução do cobalto (II) será estudada numa faixa mais ampla de concentração. Isto requer, também, que seja feito um estudo de formação de complexos no sistema cobalto(II)/ N_3^- , porque o potencial formal de sistema $Co(II)/Co^0$ varia com a concentração do complexante. Além do mais a velocidade de reação de eletrodo está intimamente ligado com a composição do sistema. O meio viável para efetuar este estudo será pela de-

tecção de um eletrodo seletivo para cobalto (II). A adsorção de cations e anions no eletrodo pode mudar a estrutura da dupla camada elétrica e alterar a velocidade de reação de eletrodos. Por isso serão feitos alguns estudos nesse sentido, especialmente utilizando-se agentes tensoativos como Triton X-100 (aniônico) ou Tergitol NPX (neutro).

A adsorção dos azido complexos de cobalto (II) poderá ser estudado por método crono-coulométrico ou pelo levantamento de curvas eletrocapilares. Algo já foi feito nesse sentido, obtendo-se apenas indícios de haver pequena adsorção. O estudo foi apenas qualitativo.

Como foi visto o desprendimento gasoso, durante a eletrólise a potencial controlado em tampão de N_3^-/HN_3 , é algo aumentado pela presença de cobalto (II). Há diminuição da possível reação secundária de descarga de hidrogênio evidenciado pelo aumento no rendimento de amônio. Caberá fazer um minucioso estudo dessas eletrólises, procurando obter os volumes dos gases liberados para se certificar que a reação de eletrodo passa da reação 7a, com reação secundária 9, para a reação 5 com 100% de rendimento. Com isto aumentaria consideravelmente o desprendimento gasoso.

Verificou-se, estranhamente, que a presença de níquel (II) diminui significativamente a altura da onda catalítica do cobalto (II). Como o níquel (II) é reduzido antes do cobalto (II) deve-se admitir que a presença de amálgama de níquel durante a redução do cobalto deve afetar a cinética da reação de eletrodo. Caberá então examinar o efeito de outros metais na superfície da gota,

proveniente de cation que se descarregam em potenciais , mais anódicos que o cobalto, como Cd(II) , Tl(I) e Cu(II) .

IV.3. Outras observações sobre descarga antecipada de HN_3

Já se verificou que a corrente limite de zinco (II) é aumentada pela presença de HN_3 e a interpretação dada é que há oxidação do amálgama por HN_3 , regenerando zinco (II), com certa velocidade, o que também equivale a uma descarga antecipada de HN_3 .

O cádmio (II), por um mecanismo semelhante, tem sua corrente limite muito ligeiramente aumentada por um mecanismo análogo. A menor intensidade observada se deve ao menor poder redutor do amálgama, com potencial formal da ordem de 0,4 volts menor que o do zinco . Mas um fato de grande importância foi que, prolongando-se o polarograma até potenciais mais negativos, muito além da região onde se atinge a corrente limite, viu-se surgir uma onda catalítica no mesmo local (-1,0 V) onde aparece a onda catalítica do HN_3 pela presença de níquel (II) ou cobalto (II). A única interpretação cabível é que o cádmio se comportaria como o níquel (e também no caso da segunda onda catalítica do cobalto) formando núcleos ativos na superfície do eletrodo, reduzindo a sobretensão de descarga do HN_3 , num mecanismo semelhante ao dos metais do grupo de platina na descarga de hidrogênio, figura XX.

Este resultado mostra que outros sistemas

FIGURA XX

Polarogramas das seguintes soluções, na ausência de oxigênio e de supressor de máximo:

(1) NaN_3 1,0 M + Cadmio(II) 3,0 mM.

(2) Solução (1) + HN_3 0,040 M. Observa-se aparecimento de onda catalítica em - 1,0 V (pequeno aumento da corrente limite) e em - 1,35 V.

podem diminuir a sobretensão do HN_3 . Cabe lembrar o fato inédito mencionado no capítulo III.13 que o níquel foi capaz de reduzir a sobretensão de descarga de hidrogênio, num tampão de ácido acético e acetato, antecipando parte do processo. O polarograma 3 da figura III, pág. 14 na dissertação de mestrado³⁸ mostra que houve uma antecipação do mesmo tipo para o cobalto (II).

Estes fatos estão coerentes com a idéia de que é viável o mecanismo de descarga antecipada de HN_3 por formação de núcleos ativos do metal ou amálgama, na superfície do eletrodo, fenômeno que se estende à descarga de hidrogênio. A este mecanismo se junta o outro em que se supõe um ataque do metal pelo HN_3 , como oxidante.

IV.4. Possibilidades de ondas catalíticas com outros sistemas

A primeira série de elementos com potencial atividade catalítica de descarga de HN_3 seriam os metais do grupo da platina. Estes agem, como foi dito, por formação de núcleos ativos que por volta de $-1,0$ V, produzem descarga antecipada de hidrogênio, muito além da região de potencial onde se tem suas reduções no eletrodo de mercúrio. HEYROVSKY e KUTA^{48p.408} discutem bem o assunto e apresentam a seguinte ordem decrescente de atividade catalítica:

No caso do tampão N_3^-/HN_3 deve haver anteci-

pação pura e simples da redução conforme reação 5 ou 7a , como também podem aumentar a descarga de hidrogênio, que seria uma reação secundária e independentes das outras. Este estudo será iniciado em breve com a colaboração do Dr. Graciliano de Oliveira Neto.

É sabido que HN_3 atua sobre formas reduzidas oxidando-as, com maior ou menor velocidade. Assim se explica parte do fenômeno catalítico por lento ataque a metais (ou amálgamas) como já foi dito, e ataque muito rápido ao intermediário azido complexo de cobalto (I). Com relação a outras formas reduzidas, sabe-se que o HN_3 pode oxidar ferro (II) a ferro (III)⁸⁵.

Assim é de se esperar certo componente catalítico na redução do azido complexo de ferro (III) a ferro (II) e também no caso de redução de cobre (II) em azoteto que se dá em etapas, via cobre (I).

Outra possibilidade de ocorrência de onda catalítica com HN_3 está nos sistemas que sabidamente dão onda catalítica de descarga de NO_3^- ⁸⁶⁻⁸⁸, por redução deste por um intermediário. Assim UO_2^{2+} , MoO_4^- e WO_4^{2-} são reduzidos em tampões contendo nitrato e tem uma de suas ondas apreciavelmente aumentada.

Por exemplo, no caso do urânio⁸⁹, há redução em duas etapas até urânio (III) que é a forma ativa , capaz de reagir rapidamente com nitrato.

Por outro lado é possível que nitrato seja capaz de intensificar a altura de ondas catalíticas causadas por HN_3 . Caberá verificar se, no caso do cobalto (II) o pico de corrente catalítica atribuído ao intermediário cobalto (I), fica intensificado pela presença de nitrato.

Há possibilidade que o azido complexo de cobalto (I) em meio ácido reduza rapidamente o íon nitrato.

IV.5. Estudos com CN^- e SCN^-

Há na literatura estudos sobre aparecimento de onda catalítica de cobalto com cianeto⁹⁰ e tiocianato⁴⁵ e níquel com tiocianato⁴⁶.

A descarga de hidrogênio é o mecanismo proposto para a onda catalítica de cobalto, pelo intermediário ciano-complexo de cobalto (I)⁹¹. Entretanto comprovou-se que cobalto (II) 2,0 mM em tampão de CN^-/HCN (0,40 M em cada componente) não houve descarga de gases, como seria de esperar, por eletrólise a potencial controlado. Houve, entretanto, considerável formação do cátion NH_4^+ , num processo que se assemelha ao do azoteto.

Supondo-se o ácido cianídrico como sendo a nitrila do ácido fórmico⁹² é fácil, formalmente, imaginar uma redução no eletrodo.

$$E^0 = + 0,33 \text{ V} \quad \Delta G^0 = -30,9 \text{ Kcal}$$

Esta reação é termodinamicamente possível. Deve porém ser modificado para a forma em que os protons são fornecidos pelo HCN. Como este é um ácido muito fraco a tendência do sistema reagir fica apreciavelmente dimi-

nuida:

$$E^0 = -0,36 \text{ V} \quad \Delta G^0 = + 33,2 \text{ Kcal}$$

Apesar do ΔG^0 ser positivo, esta reação é perfeitamente possível no eletrodo a $-1,0 \text{ V}$ vs. E.C.S. (NaCl), visto que o E^0 da reação é plenamente favorável ($-0,60 \text{ V}$ vs. E.C.S.(NaCl)).

O fato da reação ocorrer em potenciais mais negativos que o previsto pelo E^0 se deve ao fato de ser um processo irreversível, que ocorre com sobretensão. O ciano complexo de cobalto (I) funciona como catalisador porque reduz a sobretensão do processo, causando o aparecimento de onda catalítica.

O fato de se obter amônio mostrou que o mecanismo é completamente diferente daquele atribuído na literatura. Resta fazer uma eletrólise a potencial controlado, com o controle dos Coulombs transferidos e análise do teor de NH_4^+ a fim de comprovar se a estequiometria acima pela reação 31 é verdadeira, ou se também há reação secundária de descarga.

No caso do tiocianato os metais formados, níquel ou cobalto, seriam atacados pelo ácido tiociânico, ocorrendo um processo de óxido redução, regenerando-se níquel (II) e cobalto (II), enquanto o íon SCN^- seria reduzido a:

Em eletrólise a potencial controlado com -
provou-se que o processo não para na produção de HCN e
prossegue, talvez de acordo com a reação 30. De qualquer
forma constatou-se qualitativamente nas soluções eletrolisadas a presença de apreciáveis quantidades de NH_4^+ .

Estes sistemas serão, pois, objetos de novos estudos semelhantes àqueles feitos com o íon azoteto. Estudos do comportamento de cobre (II) e cobre (I) em solução de tiocianato já foram feitos neste Instituto⁹³.

V - PARTE EXPERIMENTAL

V.1 - APARELHAGEM

a) Os polarogramas foram realizados com o polarógrafo Sargent Modelo XV, com registrador, cuja precisão no eixo de potencial é de ± 10 mV e no eixo da intensidade 1,0 uA/mm para a menor sensibilidade.

b) Eletrodo gotejante de mercúrio - sua característica foi modificada ao longo do trabalho realizado, por troca de capilar e por variação da altura da coluna de mercúrio. Com a intenção de diminuir as variações das características capilares, montou-se uma coluna de mercúrio adaptada a um suporte com cremalheira do tipo Cambridge. Na extremidade inferior adaptou-se o eletrodo capilar de vidro (tipo Barometer americano) de 8,0 cm de comprimento. Um reservatório de mercúrio foi conectado à coluna por meio de tubulação de "Tygon", com diâmetro interno de 5 mm, que permitia a variação da altura da coluna de mercúrio. O sistema de cremalheira facilita o manuseio do eletrodo durante a operação de introduzir e retirar o capilar da cela, onde todo o conjunto constituído de capilar, coluna de mercúrio e reservatório se movimenta. Após o uso, o capilar foi lavado exaustivamente com água destilada, solução de ácido nítrico 1:1, novamente com água destilada e finalmente com álcool destilado para remover toda água e enxugado cuidadosamente com papel absorvente. A seguir o capilar foi adaptado a um recipiente limpo e seco, mantendo-se a altura da coluna de mercúrio na altura de 20 a 25 cm permi

tido gotejamento lento. Durante os trabalhos a altura da coluna de mercúrio foi mantida em 50,0 cm, apresentando tempo de gotejamento superior a 3 segundos. A característica capilar determinada em solução de NaN_3 0,40 M, HN_3 0,10 M, cobalto(II) $2,0 \times 10^{-6}$ M, NaCl 0,10 M, no potencial aplicado de -1,10 V, apresentou o valor de $1,88 \text{ mg}^{2/3} \cdot \text{seg}^{-1/2}$ para $m^{2/3} \cdot t^{1/6}$. A determinação do fluxo de massa de mercúrio por segundo, m , foi feita por pesagem de mercúrio que fluía na cela polarográfica por tempo superior a 900 segundos, medidos com cronômetro.

c) Cela polarográfica: utilizou-se cela polarográfica convencional em forma de "H" semelhante à descrita na literatura⁹⁴ e utilizada em estudos anteriores neste Instituto^{27,38}.

d) Medidas de pH foram feitas no aparelho Metrohm, modelo E316, usando-se eletrodo de vidro combinado contra Ag/AgCl, tipo EA121.

e) As padronizações das soluções de cobalto e níquel foram feitas por eletrodeposição no aparelho Eletro-analyser Slomin da Sargent, por 2 horas e 30 minutos, com passagem de corrente de 0,7 a 1,0 A com 5,0 a 5,5 V de aplicação de tensão.

f) A medida de eletrólise a corrente constante foi realizada no coulometro da METROHM HERISAU, modelo E211,A com cronômetro próprio, aplicando-se a corrente de 20 mA, durante 1 hora e 20 minutos, utilizando-se a montagem das celas eletrolíticas de acordo com a figura XXI. Na superfície livre da solução a ser eletrolisada foi mantida um fluxo constante de vapores contendo HN_3

FIGURA XXI

Esquema de aparelhagem usada na redução coulométrica a corrente constante, das soluções tampões de azoteto.

a fim de evitar dissolução do oxigênio do ar na solução.

g) Para as medidas coulométricas potenciostática foi utilizado o PAR-MODEL 170 ELECTRO-CHEMISTRY SYSTEM, que é um sistema multifuncional a 3 eletrodos. O domínio de potencial é de $\pm 5V$ com velocidade de varredura que vão de $1,0 \times 10^{-1}$ à $5,0 \times 10^5 \text{ mV s}^{-1}$. Possui registrador x-y com sensibilidade que varia de 1×10^{-10} à $5 \times 10^{-1} \text{ A.pol}^{-1}$. Este registrador pode ser substituído por osciloscópio. O aparelho possui dispositivo de compensação automática, quando usado como potenciostato, de grande capacidade (até 100V) para suportar as oscilações da corrente durante a eletrólise e manter o potencial aplicado controlado dentro de $\pm 0,1 \text{ mV}$. A flutuação da corrente foi possível de se acompanhar pelo registrador utilizando-se baixa sensibilidade. A cela eletrolítica empregada está mostrada na figura XXII. A verificação do potencial controlado entre e_1 e e_3 foi realizada com o potenciômetro digital da linha ORION Research, Model 801A sensível a décimo de mV.

h) As determinações de amônio foram feitas pelo método de Kjeldahl⁹⁵ em aparelhagem de vidro cujo esquema está descrito na figura XXIII. Na titulação foi utilizada bureta tipo pistão da METROHM E400 de 5,0 ml de capacidade.

i) As medidas de evolução gasosa, durante a eletrólise a potencial controlado, foram feitas por meio de um cilindro graduado emborcado sobre o catodo de mercúrio, previamente cheio com a solução a ser eletrolisada. Basicamente é a mesma montagem da figura XXIII, cujo esquema está na figura XXIV.

- e₁ = ECS (NaCl) com capilar de Luggin-Haber
- e₂ = eletrodo auxiliar de rede de Pt. (+)
- e₃ = eletrodo de trabalho de Hg (-)
- A = rolha perfurada
- B = solução a ser eletrolisada.
- C = cânula de plástico para borbular N₂ na solução de iodo-tiosulfato
- D = tampão de agar 4% em solução saturada de NaCl.
- E = placa de vidro porosa
- F = barra magnética
- G = cátodo de Hg, 6,2 cm
- Q = conjunto do coulômetro químico.

FIGURA XXII

Esquema de aparelhagem usada na redução coulométrica a potencial constante, das soluções tampões de azoteto.

FIGURA XXIII

Aparelhagem de KJELDAHL usada para analisar
o NH_4^+ das soluções eletrolisadas.

FIGURA XXIV

Aparelhagem para eletrólise a potencial controlado ou corrente constante, com captação dos gases liberados durante o processo.

j) Os polarogramas de precisão para o estudo das curvas de polarização foram feitas no PAR já mencionado. Utilizou-se cela especial com sistema de três eletrodos, registrando-se a curva automaticamente com o registrador do PAR por ser extremamente sensível. As medidas de intensidade da corrente foram feitas no final da gota de mercúrio. Tomou-se o cuidado de corrigir adequadamente a corrente residual.

V.2 - REAGENTES E SOLUÇÕES

Empregaram-se substâncias de pureza analítica (A.R.) ou quimicamente pura (C.P.) de várias procedências. Em alguns casos ~~realizaram-se~~ cristalizações sucessivas para obter substâncias mais puras.

Perclorato de sódio - da Riedel de Haen Ag Sedze, Hannover, após a terceira cristalização apresentou pureza aceitável. Testes analíticos adequados indicaram a ausência de oxidantes e ferro, apresentando traços de cloretos que não interferiram no trabalho. Em todas as cristalizações e preparações de soluções estoque foi utilizada água bidestilada. As demais soluções eram preparadas por pipetagem e diluição a partir de solução estoque, cujo título foi determinado gravimetricamente, pesando-se o resíduo de secagem, de conhecido volume da solução.

Azoteto de sódio - da Merck e Laboratório K.K., o sal sódico sofreu cristalizações sucessivas, para eliminação de traços de ferro(III) e de hidróxidos,

por dissolução a 90°C até atingir a saturação. Após filtração, resfriamento e adição de álcool destilado em igual volume, separou-se o sal que foi seco em dessecador com cloreto de cálcio e depois a 110°C em estufa por horas²⁷. As soluções foram preparadas por pesagem do sal usando-se água bidestilada na preparação da solução estoque, a partir da qual preparavam-se as demais soluções de estudo por pipetagem e diluição.

Sulfato de cobalto(II) e sulfato de níquel(II) - da Fischer Scientific Company. As soluções estoque foram preparadas a partir do sal e padronizadas pela técnica de eletrodeposição de acordo com VOGEL⁹⁶.

Triton X-100 - da Room & Haas Co. Philadelphia, U.S.A.. A solução estoque foi preparada para dar 0,20%, m/v, que se conservou bem durante todo o tempo de trabalho.

Mercúrio - utilizado nas medidas polarográficas, de várias procedências, sofreu prévio tratamento com ácido nítrico 10%, depois com hidróxido de sódio 20%, lavagem rigorosa com água destilada, secagem e finalmente destilado duas vezes em aparelhagem adequada.

Nitrogênio - usado para borbulhar as soluções para eliminar o oxigênio do ar dissolvido foi purificado por frascos lavadores, dispostos na seguinte ordem: dois frascos contendo solução de cloreto cromoso 0,10 M, amalgama de zinco e ácido perclórico 1,0 M. A solução deveria apresentar tonalidade azul e o aparecimento de coloração verde significaria insuficiência de acidez, devendo-se adicionar mais ácido aos frascos. A se-

guir, em série, dois frascos contendo água destilada e por último um frasco contendo solução eletrolítica de composição semelhante à utilizada para preencher o compartimento intermediário da cela polarográfica.

V.3 - ALGUNS DETALHES EXPERIMENTAIS

As soluções de estudo nos casos favoráveis foram preparadas em balões volumétricos e em seguida polarografadas. Porém nos casos em que não se desejava a interferência alguma do oxigênio dissolvido, as soluções foram borbulhadas com nitrogênio em separado e só depois adicionadas diretamente à cela por pipetagem no preparo da solução em estudo. Nos estudos da influência da variação de concentrações de algum constituinte como N_3^- , íons metálicos, acidez sobre a onda catalítica, invariavelmente adicionavam-se soluções correspondentes diretamente na cela, previamente borbulhadas e razoavelmente concentradas, em alíquotas tais que as influências da diluição era negligenciável (abaixo de 0,5%). O volume de solução na cela era geralmente de 8,0 ml a 10,0 ml. Para tal utilizaram-se microburetas do tipo AUTOMATIC CONSTANT RATE BURETTE MODEL C da SARGENT-WELCH, que consegue verter volumes de 0,0005 ml a 2,500 ml e do tipo METROHM E457 que fornece volumes de 0,0001 a 0,5000 ml.

A liberação do ácido azotídrico por ácido forte ($HClO_4$) foi feita sempre por último devido à alta volatibilidade desse composto, sendo o ácido previ

mente borbulhado. Além da alta volatilidade do ácido azotídrico, HN_3 , este possui toxidez, razão pela qual todo o conjunto de trabalho (termostato, cela, coluna de mercúrio) foi montado convenientemente em capela com boa vazão de ar.

A cela polarográfica antes do uso foi exaustivamente lavada com água destilada, em seguida com solução igual a utilizada no com artimento intermediário da cela. Enxugava-se com papel de filtro. Vertiam-se então as soluções componentes. A solução a ser polarografada foi termoestabilizada durante 20 minutos a $(25,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$.

GLOSSÁRIO DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

SUMÁRIO

ABSTRACT

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

"GLOSSÁRIO DE SIMBOLOS E ABREVIACÕES"

[]	concentração molar de equilíbrio
() _{ads}	substâncias adsorvidas no eletrodo de mercúrio
A	ampère
Ac ⁻	íon acetato
HAc	ácido acético
α	coeficiente de transferência de eletros global
c	concentração molar de cations metálicos
C _T	coeficiente de temperatura
C _{ox}	concentração da espécie na forma oxidada no amago da solução
C _{red} ^o	concentração da espécie na forma reduzida no amago da solução
C _{ox} ^o	concentração da espécie na forma oxidada na superfície da gota de mercúrio
C _O ^o	cobalto no estado elementar
CNTP	condição normal de temperatura e pressão
D _{HN₃}	coeficiente de difusão do azotidreto (cm ² .seg. ⁻¹)
D _{ox}	coeficiente de difusão da espécie eletroativa na forma oxidada
D _{red}	coeficiente de difusão da espécie eletroativa na forma reduzida

Δ	variação de
E	potencial aplicado no eletrodo
E°	potencial normal de eletrodo contra o E.N.H.
$E^{\circ'}$	potencial condicional (formal)
E_p	potencial no pico de onda catalítica
$E_{1/2}$	potencial de meia onda
$E_{1/4}$	potencial correspondente a 1/4 de i_d
$E_{3/4}$	potencial correspondente a 3/4 de i_d
E.C.S.(NaCl)	Eletrodo de calometano saturado com solução de NaCl
E.N.H.	Eletrodo normal de hidrogênio
EDTA	etilenodiaminotetraacetato (sal dissódico)
F	Constante de Faraday (96.491 conlombs)
h	altura da coluna de mercúrio medida desde a extremidade inferior de capilar até a superfície livre superior do reservatório de mercúrio
h_{corr}	h corrigida
i_d	corrente média de difusão
i_c	corrente média catódica
i_a	corrente média anódica
i_l	corrente média limite
i	corrente (genericamente)
i_{ad}	corrente de adsorção
i_2	é a altura da corrente cinética ou catalítica na temperatura t_2

i_1	é a altura da corrente cinética ou catalítica na temperatura t_1
I	força iônica (moles por litro)
k^0	constante de velocidade padrão
$\ln$	logarítmo neperiano ou natural
M	molaridade da solução
m	massa da substância eletrolisada
m	velocidade média do fluxo de mercúrio através do capilar (mg/seg.)
n	número de eletrons total envolvido na reação redox global
n_a	número de eletrons envolvidos na etapa determinante
$n.\alpha$	produto do número de eletrons global pelo coeficiente de transferencia de carga global
$n_a\alpha_1$	produto do número de eletron pelo coeficiente de transferência de carga de 1a. etapa
$n_a\alpha_2$	idem, da 2a. etapa
pol	polegada
Q	quantidade de eletricidade
R	constante dos gases perfeitos (8,31432) moles/grama mol
seg	segundo
T	temperatura em graus absolutos (273,15 °K)

t	tempo em segundo
t	tempo de gotejamento em segundos (polaro - grafia)
t_1	tempo de gotejamento no potencial de $E_{1/2}$
Γ	excesso de carga na superfície do eletrodo
V	volume de solução em ml
W	peso molecular do produto formado pela ele <u>tr</u> ólise

R E S U M O

A redução polarográfica de ácido azotídrico, HN_3 , se dá com formação de NH_4^+ como produto principal, com outras reações secundárias. Ocorre em potenciais mais anódico que a descarga de hidrogênio em tampões de ácido acético e acetato.

A presença de cobalto(II) em tampões de N_3^-/HN_3 leva à antecipação da descarga do HN_3 , com aumento no rendimento de NH_4^+ . Fizeram-se numerosos estudos dos diversos fatores, usando-se coulometria galvamostática e potenciostática, para que se pudessem analisar os produtos da reação de eletrodo. Cobalto(I) é o intermediário que reage rapidamente com HN_3 , dando origem à primeira onda catalítica. A segunda onda está associada com a modificação da velocidade de reação de eletrodo do HN_3 , como principal fator.

A cinética da reação do cobalto(II) foi estudada, obtendo-se a seguinte constante de velocidade para o processo catódico global, em azoteto 0,40 M:

$$k^0 = 9,9 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

Níquel(II) dá duas ondas catalíticas a primeira de pequena intensidade, ocorre justamente com a descarga de níquel(II). A segunda onda ocorre em potenciais mais negativos e tem como causa a formação de núcleos ativos que aceleram a reação de eletrodo à semelhança com os metais do grupo da platina.

A B S T R A C T

The polarographic reduction of hydrazoic acid, HN_3 , occurs with the formation of NH_4^+ cations as the main product, with others side reactions. This reduction takes place at more anodic potentials than the hydrogen discharge from acetate/acetic acid buffers mixtures.

The presence of cobalt(II) in N_3^-/HN_3 buffers solutions cause the anticipation of HN_3 reductions, with increase in the NH_4^+ yield. A number of factors has been studied, by use of galvanostatic and potentiostatic coulometry, as auxiliary tools, in order to analyse the products from electrode reactions. Cobalt(I) is the intermediate which fastly reacts with HN_3 giving rise to the first catalytic wave. The second one is joined with change of the reaction rate of HN_3 at mercury electrode, as the main factor.

The kinetics of electrode reduction of cobalt(II) was studied and the following rate constant for the overall cathodic process in sodium azide 0,40 M, was determined:

$$k^0 = 9,9 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

Nickel(II) gives two catalytic Waves. The first one occurs together with the nickel discharge and is of low intensity. The second catalytic wave occurs at more negative potentials and is based upon the formation of active nuclei at the mercury surface wich accelerate

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) GRIESS, P. - Jahresber. Forschr.Chem., 1864, p.353,
apud Gray, P., Quart.Rev.Chem.Soc., 17,441(1863)
- (2) CURTIUS, T. - Ber.Dent.Chem.Gesell., 23,3023(1890)
- (3) BROWNE et al. - J.Amer.Chem.Soc.,45;2541(1923)
- (4) VOGEL, H.W. - Ber., 8, 1533 (1875)
- (5) SENISE, P. - J.Amer.Chem.Soc., 81, 4196 (1959)
- (6) WALLACE, R. e DUKES, E.K. - J.Phys.Chem., 65, 2094
(1961)
- (7) MADDOCK, A.G. e MEDEIROS, L.O. - J.Chem.Soc., A,
1946(1969)
- (8) SAINI, G. e OSTACOLI, G. - J.Inorg.Nucl.Chem.,8,346,
(1957)
- (9) TANAKA, M. e TAKAMURA, T. - J.Inorg.Nucl.Chem., 9 ,
15(1959)
- (10) MOELLER, T. - "Inorganic chemistry: an advanced
textbook", John Wiley & Sons, Inc., New York ,
(1965) p. 463

- (11) SILLEN, L.G., MARTELL, A.E. - "Stability Constants of Metal-Ion Complexes". Section I: Inorganic Ligands; Section II: Organic Ligands", the Chemical Society, London, 1964, Special publication, 17, p. 161.
- (12) YATSIMIRSKII, K.B., VASIL'EV, V.P. - "Instability Constants of Complex Compounds", Pergamon Press Ltd., London, 1960.
- (13) WALDEN, P. e AVDRIETH, L.F. - Chem.Revs., 5, 339 (1928)
- (14) DENNIS, L.M. e BROWNE, A.W. - J.Amer.Chem.Soc., 26, 577 (1904)
- (15) AUDRIETH, L.F. - Chem.Rev., 15, 169 (1934)
- (16) BOYER, J.H. e CANTER, F.C. - Chem.Rev., 54, 1 (1954)
- (17) ROSENWASSER, H. - U.S. Army Engineer Research and Development Laboratories, Ft. Belvoir, Va. "Hydrazoic Acid and the Metal Azides" (A literature survey), 1958, Report 1551-TR
- (18) EVANS, B.L., YOFFE, A.D. e GRAY, P. - Chem.Rev., 59, 569 (1959)
- (19) GRAY, P. - Quart.Rev.Chem.Soc., 17, 441 (1963)
- (20) PATAY, S. - "The Chemistry of the azido group", Wiley-Interscience, New York, 1971, pp 626.
- (21) DORI ZVI e ZIOLO, R.F. - Chem.Rev., 73, 247 (1973)

- (22) SENISE, P. - "Sobre a reação entre íons de cobalto (II) e íon Azoteto", Faculdade de Filosofia de Ciências e Letras da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1955, (Tese)
- (23) SENISE, P. - ref. 5
- (24) SENISE, P. - Mikroch. Acta, 640 (1957)
- (25) SENISE, P. - An. Assoc. Brasil. Quím., 18, 77 (1959)
- (26) SENISE, P. e NEVES, E.F.A. - J.Amer.Chem.Soc., 83, 4146 (1961)
- (27) NEVES, E.F.A. - "Estudos sobre a reação entre íons azoteto e cations metálicos, meio aquoso", Tese orientada pelo Prof. P. SENISE, Faculdade de Filosofia de Ciências e Letras da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1955.
- (28) SENISE, P. e NEVES, E.F.A. - Anal.Chim.Acta, 48, 177 (1969)
- (29) SENISE, P. e NEVES, E.F.A. - J.Inorg.Nucl.Chem., 33, 351 (1971)
- (30) SENISE, P. e NEVES, E.F.A. - J.Inorg.Nucl.Chem., 34, 1915 (1972)
- (31) SENISE, P. e NEVES, E.F.A. - J.Inorg.Nucl.Chem., 34, 1923 (1972)
- (32) SENISE, P. e NEVES, E.F.A. - An.Acad.Brasil.Cien., 41, 333 (1969)

- (33) NEVES, E.F.A. - J.Inorg.Nucl.Chem., 33, 571 (1971)
- (34) SENISE, P. e GODINHO, O.E.S. - J.Inorg.Nucl.Chem., 32, 3641, (1970)
- (35) GODINHO, O.E.S. - "Estudos de reação de íons metálicos com íons azoteto em solução aquosa e seu aproveitamento analítico", Tese orientada pelo Prof. P. SENISE, Faculdade de Filosofia de Ciências e Letras da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1969
- (36) NEVES, E.F.A. e SANT'AGOSTINO, L. - Anal.Chim.Acta, 49, 591 (1970)
- (37) FRANCO, D.W. - "Sobre a formação de complexos de pseudo haleto, 1,2,3,4 - tiatriazol-5-tiolato, $CS_2N_3^-$, com íons metálicos em meio aquoso", Tese orientada pelo Prof. E.F.A. NEVES, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1972
- (38) TOKORO, R. - "A existência de Onda Catalítica no sistema Cobalto(II)/Azoteto/Ácido Azotídrico", Dissertação de Mestrado orientada pelo Prof. E. F.A. NEVES, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1974
- (39) OLIVEIRA, E. - "Aproveitamento analítico da reação de cobre(II) - azoteto, equilíbrios e dados termodinâmicos", Tese orientada pelo Prof. E.F.A. NEVES, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 1974

- (40) LATIMER, W.M. - "Oxidation Potentials", Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J., 1952, p. 102
- (41) SLENDYK, I. - Coll.Czech.Chem.Comm., 4, 335 (1932),
apud Kolthoff, I.M. e LINGANE, J.J. - "Polarography", New York, John Wiley and Sons, Inc. (1952), vol. 1, p.238
- (42) BREZINA, M. e ZUMAN, P. - "Polarography in Medicine, Biochemistry and Pharmacy", Interscience Publishers, Inc., New York, (1958), p. 585
- (43) CALVSARU, A. - J.Electroanal.Chem., 15, 269 (1967)
- (44) LIM, H.S. e ANSON, F.C. - J.Electroanal.Chem., 31, 297 (1971)
- (45) ITABASHI, E. - J.Electroanal.Chem., 60, 285 (1975)
- (46) ITABASHI, E. e TAN, M. - J.Electroanal.Chem., 60, 299, (1975)
- (47) RAMASWAMY, R., RAJASOPALAN, S.R. e KURIACOSE, J.C. - Transactions of SAEST, 2, 4 (1967).
- (48) HEYROVSKY, J. e KUTA, J. - "Principles of Polarography", Academic Press, New York, 1966, p. 123
- (49) KOLTHOFF, I.M. e LINGANE, J.J. - "Polarography" , Interscience Publishers, Inc. (2 vol.), New York, 1955

- (50) MEITES, L. - "Polarographic Techniques", Interscience Publishers, second edition, New York, 1967, p. 176
- (51) VLCEK, A.A. - Progress in Inorganic Chemistry , edited by F. Albert Cotton, Interscience Publishers, New York, volume 5, p. 225, (1963)
- (52) CROW, D.R. - "Polarography of Metal Complexes" , Academic Press, New York, 1969, p. 39
- (53) DELAHAY, P. - "New Instrumental Methods in Electrochemistry", Interscience Publishers, Inc., New York, 1954, p. 38
- (54) MAIRANOVSKII, S.G. - "Catalytic and kinetic waves in Polarography, Plenum Press, New York , 1968, p. 5
- (55) MEITES, L. - Treatise Analytical Chemistry, edited by I.M. KOLTHOFF & Phillip J. Elving, Interscience Publishers, Part I, vol. 4, p. 2334
- (56) DELAHAY, P. - J. Amer. Chem. Soc., 74, 3506 (1952)
- (57) MAIRANOVSKII, S.G. - J. Electroanal. Chem., 6, 77 (1963)
- (58) HASEBE, M. e KAMBARA, T. - Electroanal. Abst., 7, 102 (1969)
- (59) BAUER, H.H. - Electrochim. Acta, 18, 427, (1973)
- (60) FRUNKIM, A.N. - J. Electroanal. Chem., 50, 103 (1974)

- (61) BRDICKA, R. - Coll.Czech.Chem.Comms., 5, 112,(1933)
apud ref. 57
- (62) BOCKRIS, J.O'M. e REDDY, A.K.N. - "Modern
Electrochemistry", (2 vol.), Plenum Press, New
York, (1972) p. 1231
- (63) HERLES, F. e VANCURA, A. - Bull.Intern.Acad.Sci.
Bohême, 42 (1932) I, apud ref. 57, p.115
- (64) MEITES, L. - "Hand book of Analytical Chemistry" ,
McGraw-Hill Book Company, New York, **first**
edition, 1963
- (65) KNOBLOCH, E. - Coll.Czech.Chem.Common., 12, 407,
(1947), apud ref. 57, p.77
- (66) CURTIUS, T. e DARAPSKY, A. - J.prakt.Chem., 61,
408, (1900)
- (67) MASEK, J. - Coll.Czech.Chem.Comms., 25, 3137,
(1960)
- (68) JOLIBOIS, P. e CLERIN, J. - Bull.Soc.Chim., 9 ,
840, (1942)
- (69) DORI, Z. e ZIOLO, R.F. - Chem.Rev., 73,247 (1973)
- (70) COTTON, F.A. e WILKINSON, G. - "Advanced Inorganic
Chemistry", Interscience Publishers, New York,
1972, p. 352

- (71) AUDRIETH, L.F. e OGG, B.A. - "The Chemistry of Hydrazine", John Wiley e Sons, Inc., New York , 1951, p. 18
- (72) BAK, T.A. e PRAESTGAARD E.L. - Acta Chem.Scand., 11, 901, (1957)
- (73) MARK, H.B. Fr. e REILLEY, N.C. - J. Electroanal. Chem. 4, 189 (1962)
- (74) BRDICKA, R. - ref. 61 p. 148
- (75) BREZINA, M. e GULTJAJ, V. - Coll.Czech.Chem. Comms., 28, 161 (1963), apud ref. 43
- (76) ALEXANDROW, B., BREZINA, M. e KALOUS, V. - Cool. Czech.Chem.Comms., 28, 210 (1963) apud ref. 43
- (77) TUR'YAN, Ya. I. e MALYANSKAYA, O.N. - Electrochim. Acta, 17, 1181 (1972)
- (78) KUTNER, W. e GALUS, Z. - J.Elechoanal.Chem., 51, 363 (1974)
- (79) STEYERMARK, AL. et al. - Anal.Chem., 23, 523(1951)
- (80) LOSEV, V.V. - "Modern Aspects of Electrochemistry", edited by B.F. Conway e J. O'M Bockris, Butterworths, London, 1972, p. 365
- (81) ANSON, F.C. - Comunicação pessoal (junho de 1975)

- (82) STECHER, P.G. - "The Merck Index of Chemical and Drugs", published by Merck & Co. Inc., Rahaway, New Jersey, seventh edition, 1960, p. 896
- (83) IRRERA, G. - Atti Xº Congr.intern.chim., 3, 206 (1939),
apud ref. 17
- (84) WEAST, R.C. - "Hand-book of chemistry and Physics"
- Published by the Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, 1962
- (85) EPHRAIM, F. - "Inorganic Chemistry", Nordeman Publishing Company, Inc., New York, 1939, p. 656
- (86) KOLTHOFF, I.M., HARRIS, W.E. e MATSUYAMA - J.Amer. Chem.Soc., 66, 1782 (1944)
- (87) JOHNSON, M.G. e ROBINSON, R.J. - Anal.Chem., 24, 363 (1952)
- (88) KUCINSKI, A.R. - "Estudo sobre a extração de Molib_dênio(VI) em solventes orgânicos e sua aplicação analítica" - Tese de Doutorado orientada pelo Prof.Dr.P.Senise, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1972
- (89) HARRIS, W.E. e KOLTHOFF, J.M. - J.Amer.Chem.Soc., 67, 1484 (1945)
- (90) KING, N.K. e WINFIELD, M.E. - J.Amer.Chem.Soc., 80, 2060 (1958)
- (91) GREEN, M.L.H. e JONES, D.J. - Advan.Inorg.Chem. Radiochem., 7, 115 (1965)

- (92) GILMAN, H. - "Organic chemistry", John Wiley e Sons Inc., New York, 1938, p.617
- (93) AZEVEDO, L.A. - "Estudos sobre o comportamento de Cobre(II) e Cobre(I) em soluções de tiocianato", Dissertação de Mestrado orientada pelo Prof.Dr. Eduardo Almeida Neves, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1976
- (94) PECSOK, R.L. e JUVET, R.S. - Anal.Chem., 27, 165 (1955)
- (95) HORWITZ, W., CHICHILO, P., CLIFFORD, P.A. e REYNOLDS, M. - "Official Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists", 6th, Ed. 1965, p. 744
- (96) VOGEL, A.I. - "Text-Book of Quantitative Inorganic Analysis", Longmans, Green and Co. Ltda, London, 1961, Third edition, p. 614