UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Departamento de Química Fundamental

**ESTUDOS POTENCIOMÉTRICOS E ESPECTROFOTOMÉTRICOS
DOS SISTEMAS $\text{UO}_2^{++} / \text{SCN}^-$, H^+ E $\text{HNCS} / \text{SCN}^-$.**

LÚCIO ANGNES

Dissertação de Mestrado

Prof. Dr. EDUARDO A. NEVES

Orientador

SÃO PAULO

1 9 8 1

Aos meus pais e irmãos,
em especial à LONI, pelo
apoio e incentivo cons-
tantes.

AGRADECIMENTOS

Ao *PROF. DR. EDUARDO ALMEIDA NEVES*, mestre e amigo, pela orientação integral e segura, o meu reconhecimento e a minha gratidão.

Ao *GILBERTO*, que co-orientou este trabalho e em muito colaborou para a sua realização.

Ao *GUTZ*, pelas proveitosas discussões e pela ajuda na fase final deste trabalho.

Ao *MÁRCIO* e ao *GRACILIANO*, pela amizade e companheirismo.

Às numerosas e sólidas amizadas feitas no *CRUSP*, pelo apoio e incentivo recebidos.

Ao *GUTZ, RUTH, NITA e ISABEL*, pela leitura dos originais, discussões e sugestões.

Aos demais *PROFESSORES, PÓS-GRADUANDOS e FUNCIONÁRIOS* da Química Analítica, pelo agradável ambiente de trabalho, pelo coleguismo e colaboração.

À *ELZA MICHELOTO*, pela revisão das referências bibliográficas.

À *EVA S. ZANELLATTO*, pelo trabalho de datilografia.

Ao *SENHOR*, pela paz, saúde e felicidade.

INDICE

<u>PARTE I - INTRODUÇÃO</u>	1
I.1 - Objetivos do Presente Trabalho	2
I.2 - Tiocianato: Características, Obtenção e Aplicações	4
I.3 - Ácido Isotiocianico	7
I.4 - O Sistema Urânio-Tiocianato	9
 <u>PARTE II - ALGUMAS CONSIDERAÇÕES SOBRE OS MÉTODOS DE CÁLCULOS DE CONSTANTES DE ESTABILIDADE</u>	12
II.1 - Equilíbrios de Formação de Complexos Mononucleares Sucessivos	13
II.2.1 - Grau de Complexação: $F_o(X)$	15
II.2.2 - O Processo Gráfico de Leden	17
II.2.3 - Determinação Potenciométrica de $F_o(X)$	18
II.3 - Número Médio de Ligantes, $\bar{n}$	21
II.4 - O Método de Fronaeus	23
II.5 - O Grau de Formação das Espécies, α_i	27
II.6 - Outros Métodos de Cálculos	29
II.6.1 - Resolução de Equações Simultâneas Niveladas ...	30
II.6.2 - Resolução por Mínimos Quadrados	32
II.6.3 - Linearização de Curvas - O Método das Extrapolações Múltiplas	37
II.6.4 - A Interpolação Regressiva	38
II.7 - Considerações Finais Quanto aos Métodos de Cálculos a serem Adotados no Estudo de Equilíbrios .	40
 <u>PARTE III - ALGUNS MÉTODOS INDIRETOS PARA DETERMINAR CONSTANTES DE ESTABILIDADE</u>	43
III.1 - Considerações Preliminares Sobre Métodos Indiretos	44

III.2 - Método onde H^+ é Utilizado como Sistema Indicador	45
III.3 - Método onde um Segundo Metal atua como Indicador	47
III.4 - Método onde um Segundo Ligante atua como Indicador	48
III.5 - Método Utilizando um Halogênio como Sistema Indicador	49
III.6 - Desvantagens dos Processos Competitivos	50
 <u>PARTE IV - A UTILIZAÇÃO DO SISTEMA $Hg(SCN)_4^{2-}/Hg^0$ COMO</u>	
<u>INDICADOR DE TIOCIANATO DE EQUILÍBRIO</u>	52
IV.1 - O Sistema $Hg(SCN)_4^{2-}/Hg^0$ como Indicador de $[SCN^-]$	53
IV.2 - Estudo Potenciométrico do Sistema Hg^{++}/SCN^-	55
IV.3 - Avaliação da Ordem de Grandeza da Constante de Formação do Monotiocianato de Mercúrio(II)	61
IV.4 - A Sistemática de Adições Sucessivas - Vantagens e Desvantagens	65
 <u>PARTE V - ÁCIDO ISOTIOCIÂNICO - ESTUDO SOBRE A SUA FORMAÇÃO</u>	
<u>MAÇÃO</u>	69
V.1 - Estudo da Formação do Ácido Isotiocianico	70
V.2 - Considerações para o Cálculo da Constante de Formação do HNCS	73
V.3 - Sistemática de Cálculos	74
V.4 - Determinação do Potencial de Junção do H^+	77
 <u>PARTE VI - NOVA SISTEMÁTICA DE CÁLCULOS PARA A DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE FORMAÇÃO DO HNCS</u>	
<u>NAÇÃO DA CONSTANTE DE FORMAÇÃO DO HNCS</u>	85
VI.1 - Novas Considerações para o Cálculo da Constante de Formação do Ácido Isotiocianico	86

VI.2 - Sistemática de Cálculos	89
VI.3 - Resultados	96
<u>PARTE VII - ESTUDOS POTENCIOMÉTRICOS DOS COMPLEXOS DE</u> <u>TIOCIANATO DE URANILO.....</u>	100
VII.1 - Estudos Potenciométricos do Sistema Urânio-Tiocianato	101
VII.2 - Sistemática de Cálculos	102
VII.3 - Obtenção e Tratamento dos Dados	107
<u>PARTE VIII - ESTUDOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS DOS COMPLEXOS</u> <u>DE TIOCIANATO DE URANILO</u>	126
VIII.1 - Estudos Espectrofotométricos dos Complexos de Tiocianato de Urânio	127
VIII.2 - Resultados	131
<u>PARTE IX - PARTE EXPERIMENTAL</u>	141
IX.1 - Aparelhos Utilizados	142
IX.2 - Reagentes e Soluções	144
IX.3 - Detalhes Experimentais	147
RESUMO	151
ABSTRACT	153
GLOSSÁRIO DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	155
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	159

P A R T E I

Introdução

I.1 - OBJETIVOS DO PRESENTE TRABALHO

A importância da química dos compostos de coordenação torna-se cada vez maior. Através do estudo da formação dos complexos pode-se prever aspectos estruturais, de composição e de estabilidade, bem como inúmeras aplicações de interesse analítico, tanto qualitativas quanto quantitativas.

Os estudos de BJERRUM¹, LEDEN², FRONAEUS³ e ROSSOTTI-ROSSOTTI⁴, entre outros, deram origem a uma produção de trabalhos indiscutivelmente vasta, e que podem ser acompanhados em compilações de dados de equilíbrios, efetuados por YATSIMIRSKII e VASIL'EV⁵ e por SILLÉN e MARTELL⁶.

O estudo de metais complexados por haletos e pseudo-haletos tem se tornado cada vez mais interessante, tanto do ponto de vista puramente acadêmico, como também para elucidação de fenômenos diversos e variadas aplicações analíticas. Numerosos estudos de sistemas onde haletos e pseudo-haletos atuam como agentes complexantes foram feitos por nosso grupo de pesquisa em Química Analítica, destacando-se trabalhos com SCN^- (tiocianato), N_3^- (azoteto) e CS_2N_3^-

(1,2,3,4 tiatriazol-5-tiolato), dando prosseguimento à linha de pesquisa iniciada e desenvolvida por SENISE e NEVES⁷⁻⁴⁴.

Os estudos da formação de complexos de tiocianato de uranilo, feitos por diversos autores, apresentam valores bastante contraditórios⁴⁵⁻⁴⁹ o que motivou que nova determinação fosse efetuada³⁴. Este estudo deve ser feito em meio ácido, com a finalidade de reprimir a hidrólise do íon uranilo e, em consequência, tendo-se também condições para a formação de ácido isotiocianico. Este inconveniente poderia ser facilmente contornado, desde que a constante de formação do HNCS fosse conhecida, possibilitando assim, calcular a concentração de tiocianato livre.

Os valores para a constante de formação do ácido isotiocianico encontrados na literatura⁵⁰⁻⁵⁸ são ainda mais discrepantes, principalmente devido à utilização de métodos indevidos para esta determinação.

No presente trabalho, os sistemas SCN^-/HNCS e $\text{UO}_2^{++}/\text{SCN}^-$ são reestudados e complementados.

De uma maneira geral, foram abordados os seguintes aspectos:

1. Determinação potenciométrica da constante de formação do ácido isotiocianico, utilizando método indireto para a determinação de tiocianato de equilíbrio. A obtenção desta constante, em condições bem definidas, viria a possibilitar que nas medidas das constantes de estabilidade dos complexos de tiocianato de uranilo, bem como em futuros estudos de tiociano-complexos (feitos em meio ácido e sob as mesmas condições) possa ser calculada a concentração de HNCS

formado. O sistema indicador viria a ser o sistema SCN^- , $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}/\text{Hg}^0$.

2. Estudo potenciométrico do sistema uranilo-tiocianato, em meio ácido, também por intermédio do mesmo sistema indicador de tiocianato de equilíbrio utilizado no estudo anterior. O conhecimento da constante de formação do ácido isotiocianico facultaria que fosse calculada a concentração de tiocianato livre, obtendo-se assim, valores mais exatos para as constantes de formação dos complexos de $\text{UO}_2^{++}/\text{SCN}^-$.

3. Estudo espectrofotométrico da formação dos complexos de tiocianato de uranilo em meio ácido. Com o auxílio da constante de formação do ácido isotiocianico e das constantes do sistema $\text{UO}_2^{++}/\text{SCN}^-$, que tornaram bem mais simples os calculos, foi possível a determinação das absortividades molares das espécies formadas.

I.2 - TIOCIANATO: CARACTERÍSTICAS, OBTENÇÃO E APLICAÇÕES

Na literatura são encontradas diversas revisões sobre pseudo-haletos, dentre as quais devem ser destacadas as de NORBURY⁵⁹, GRIFFITH⁶⁰ e BECK e FEHLHAMMER⁶¹. NEWMAN⁶² apresenta um estudo específico sobre ácido tiociânico e seus derivados.

Dentre os pseudo-haletos, o comportamento químico do tiocianato é dos mais complexos, e apesar de se conhecer diversos fenômenos que o envolvem, resta ainda eluci-

dar muitos aspectos da química clássica deste ligante.

O tiocianato pode coordenar com o metal através do S ou do N, dando origem aos tiocianatos e isotiocianatos, respectivamente. Alguns autores, baseados na teoria de PEARSON⁶³, sugerem que a mudança de coordenação da forma M-SCN para M-NCS está relacionada com a natureza do metal, isto é, metais de classe a (ácidos duros) tendem a coordenar com o N (que é uma base dura), dando origem aos isotiocianatos, enquanto que metais de classe b (ácidos moles) apresentam tendências a ligarem-se através do S (que é uma base mole), formando os tiocianatos. Em determinados casos o tiocianato pode também atuar como ligante ponte, e isto foi evidenciado em estudos com raios-X, efetuados por CHATT e HART⁶⁴ e por GREGORY e colaboradores⁶⁵.

Na obtenção do tiocianato, três processos comerciais merecem destaque:

- A partir de dissulfeto de carbono.
- A partir de ácido cianídrico ou de um sal de cianeto.
- Utilizando os sub-produtos da coqueificação do carvão.

Destes, o terceiro processo é o mais utilizado, pois emprega sub-produtos de preço muito baixo, se bem que os dois primeiros processos dão origem a produtos bem mais puros.

Dentre as diversas aplicações do tiocianato, destacam-se:

1. Determinados polímeros acrílicos são solúveis em altas concentrações de tiocianato, mas tornam-se insolúveis à medida que esta concentração diminui. Esta propriedade é utilizada para a produção de fibras acrílicas.

2. Numerosas aplicações na forma de herbicidas, fungicidas, inseticidas e até como desfolhante são citadas, com a vantagem de o tiocianato ser decomposto posteriormente por bactérias a nitrato, sulfato e amônia.

3. Utilização na separação de metais. Constitui-se no método mais eficaz para separar háfnio de zircônio pois, este último, quando utilizado para o revestimento de reatores nucleares, deve estar isento de Hf, por este apresentar alta absorvidade térmica. O berílio pode ser separado de misturas contendo Al, Mg, Mn e Zn. Também são conhecidas diversas aplicações do tiocianato para a separação de componentes de misturas de terras raras. Em estas separações envolvendo metais hidrolisáveis deve-se trabalhar em meio fortemente ácido, onde há apreciável associação dos íons tiocianato com íons hidrogênio.

4. Ainda merecem ser citadas aplicações em eletrodeposição, como anti-corrosivo, no tingimento e tratamento de tecidos e material fotográfico.

I.3 - ÁCIDO ISOTIOCIÂNICO

De acôrdo com WILLIAMS⁶⁶, o primeiro a isolar o ácido tiociânico foi WINTERL em 1790.

Cabe desde já salientar que o produto resultante da reação de um sal de tiocianato e um ácido forte é uma mistura das duas formas tautométricas,

ácido tiociânico

ácido isotiociânico

sendo que na maioria das vezes não é feita nenhuma distinção entre as duas formas, e o ácido é simplesmente denominado ácido tiociânico.

No entanto, diversos pesquisadores afirmam que a forma H-N=C=S predomina, baseados em estudos feitos em meio aquoso, não aquoso e também dos vapores desprendidos do ácido. BEARD e DAILEY⁶⁷, ao estudarem os vapores do ácido, determinaram 95% de ácido isotiociânico na mistura e que este apresenta a seguinte forma estrutural:

A predominância do ácido isotiociânico em relação ao tiociânico concorda com a teoria de PEARSON, pois o hidrogênio sendo um ácido duro, deve coordenar preferencialmente com o nitrogênio.

É possível que em condições de elevada acidez que uma nova protonação ocorra, formando HNCSH^+ ou $\text{H}_2\text{NCS}^{+68}$.

Encontram-se na literatura diversos trabalhos que se referem à formação de ácido tiociânico (na realidade, uma mistura de ácido isotiociânico e tiociânico, onde o primeiro predomina) e os resultados apresentados são muito discordantes. Por exemplo, os primeiros estudos relativos à formação do HNCS foram feitos por OSTWALD⁵⁰ em 1885, que afirmou ser este um ácido forte, comparável ao ácido clorídrico. Já LATIMER⁵¹, com base nos valores obtidos através de cálculos termodinâmicos, afirmou que o HNCS é um ácido fraco ($K_1 = 10^{-4}$). Existem ainda outros trabalhos⁵²⁻⁵⁸ cujos resultados também são divergentes.

As principais causas destas divergências são a realização destas determinações em condições de força iônica variável, a utilização de sistemas não termostatizados, o uso de métodos pouco confiáveis para tais determinações e até a obtenção destes valores através de cálculos teóricos.

Voltar-se-á ao assunto na parte V, onde será apresentada uma tabela para fins de discussão.

Com o objetivo de obter este valor em condições de força iônica elevada e constante e nas mesmas condições que seriam posteriormente estudados outros tiociano-complexos, determinou-se esta constante de equilíbrio em condições bem definidas por processo de medidas mais refinado e usou-se um processamento moderno destes dados experimentais para se chegar a resultados, sem dúvida, mais confiáveis.

I.4 - O SISTEMA URANILO-TIOCIANATO

Dentre os elementos de transição interna o urânio é o mais estudado, tanto do ponto de vista analítico como inorgânico, apresentando uma literatura muito vasta. Estes estudos devem-se principalmente à sua importância como material estratégico, ligado à tecnologia nuclear, existindo verdadeiros "tratados" sobre o assunto, onde se destacam os estudos feitos por CORDFUNKE⁶⁹, que tratam sobre os aspectos mais gerais, por RODDEN⁷⁰, abordando o tema sob o ponto de vista analítico, e ainda por BROWN⁷¹, KATZ⁷², RABINOWITCH⁷³, e DE MENT⁷⁴ que abordam a química do urânio sob o ponto de vista inorgânico.

A formação dos complexos de tiocianato de urânio já tem sido extensivamente estudada, obtendo-se destes estudos algumas aplicações na separação e determinação de urânio em minerais e ligas.

Vários autores estudaram o sistema $\text{UO}_2^{++}/\text{SCN}^-$, destacando-se AHRLAND⁴⁵⁻⁴⁷ que em seu primeiro trabalho determinou a constante de formação da primeira espécie e supôs existirem complexos polinucleares, para nos dois seguintes concluir pela existência de somente espécies mononucleares, determinando as constantes de formação de três complexos sucessivos.

Com o auxílio de resinas de troca iônica, BANERJEA⁴⁸ também verificou a existência de três espécies sucessivas, porém obteve valores das constantes de formação discordantes com as determinadas por AHRLAND.

DAVIES e colaboradores⁴⁹ estudaram o comportamento do íon uranilo frente a diversos ligantes, determinando a primeira constante de formação deste íon com o tiocianato. Este valor também discordou dos anteriormente obtidos.

Através de estudos potenciométricos e por eletroforese em papel, POLASEK⁷⁵ mencionou a existência de apenas duas espécies sucessivas, demonstrando que o método potenciométrico é bem mais confiável que a eletroforese.

Outros estudos com resultados bastante contraditórios são os de YEE e colaboradores⁷⁶ e HUCLEUX⁷⁷, ambos por via polarográfica e ainda MARKOV e colaboradores⁷⁸, utilizando condutometria e termogravimetria.

Diversos métodos analíticos têm sido propostos com a utilização da reação $\text{UO}_2^{++}/\text{SCN}^-$ ⁷⁹⁻⁸¹, em diferentes meios e nas mais diversas condições.

CHIERICE³⁷ em tese de doutoramento neste Instituto de Química, estudou através de polarografia, potenciometria e espectrofotometria, o comportamento do íon uranilo frente ao azoteto e ao tiocianato, evidenciando a formação de quatro espécies sucessivas com este último ligante, determinando as suas constantes de formação e respectivas absortividades molares.

Com base neste último trabalho, porém introduzindo modificações, o sistema $\text{UO}_2^{++}/\text{SCN}^-$ foi novamente estudado, aperfeiçoando-se toda a sistemática de trabalho adotada. Para as medidas potenciométricas utilizou-se a sistemática de adições sucessivas de íons uranilo sobre soluções de

tiocianato e, de posse da constante de formação do ácido isotiocianico, foi possível trabalhar em concentrações de ácido mais elevadas, e calcular a concentração de tiocianato de equilíbrio.

Também se estudou este sistema espectrofotometricamente e, utilizando as constantes de formação obtidas por via potenciométrica, pode-se calcular as absorptividades molares de cinco espécies.

P A R T E II

**Algumas Considerações Sobre os Métodos de Cálculos
de Constantes de Estabilidade.**

II.1 - EQUILÍBRIOS DE FORMAÇÃO DE COMPLEXOS MONONUCLEARES SUCESSIVOS

Uma reação de complexação ocorre quando um ligante (doador de elétrons) se associa à esfera de coordenação interna de um íon metálico.

Esta coordenação dá origem a complexos que podem ser classificados em:

- Mononucleares - Contém uma espécie de íon metálico (ML_n).
- Polinucleares - Contém mais de um íon metálico (M_aL_n).
- Mistos - Contém mais de um tipo de ligante (ML_aL_b).

Os complexos mononucleares são formados em etapas sucessivas, que podem ser representadas por*:

$$\vdots$$

*Para maior simplicidade, as cargas serão omitidas.

Ou ainda podem ser representados por:

As constantes de equilíbrio de cada etapa podem ser representadas por:

$$K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}, \quad K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML][L]}, \quad \dots\dots K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]} \quad (5)$$

Ou podem ser expressas pelos seus equilíbrios globais:

Nas equações acima, $[M]$ e $[L]$ representam respectivamente as concentrações do íon metálico - em determinado estado de oxidação - e do agente complexante, livres (ambos em mol/l).

Estas constantes são relativas a equilíbrios termodinâmicos de coeficientes de atividade extrapolados a condições de força iônica zero.

Em casos onde os complexos formados são fracos, há necessidade de elevadas concentrações de ligante e es

ta constante termodinâmica, quando extrapolada para condições de força iônica zero, pode não representar apropriadamente tal equilíbrio. Para contornar este problema, surgiu a idéia de trabalhar em meios de força iônica elevada, mantendo os coeficientes de atividade (γ) constantes, mantida quase sempre com perclorato de sódio (o íon ClO_4^- apresenta raio iônico grande e baixo poder complexante), obtendo-se assim as chamadas "constantes condicionais".

Para o cálculo das constantes de formação de complexos, existem diversos métodos e muito se tem pesquisado em busca de maiores refinamentos.

Dentre os métodos clássicos, as funções de LEDEN² e de BJERRUM¹ merecem ser destacadas pois, via de regra, são utilizadas e serão sucintamente descritas a seguir.

II.2.1 - GRAU DE COMPLEXAÇÃO: $F_O(X)$

Ao estudar diversos complexos, FRONAEUS³ relacionou a concentração analítica do íon metálico antes de sofrer complexação, com a concentração do mesmo livre após a coordenação do ligante, e denominou esta relação de grau de complexação, $F_O(X)$.

$$F_O(X) = \frac{C_M}{[M]} = \frac{\text{Concentração analítica do metal}}{\text{Concentração de metal livre após complex.}} \quad (9)$$

A concentração analítica do metal, C_M , quando ocorre complexação é dada pela expressão:

$$C_M = [M] + [ML] + [ML_2] + [ML_3] + \dots [ML_n] \quad (10)$$

logo:

$$F_O(X) = \frac{[M] + [ML] + [ML_2] + [ML_3] + \dots [ML_n]}{[M]} \quad (11)$$

Tomando as constantes globais e rearranjan-
do tem-se:

$$\beta_1 = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad \therefore \quad [ML] = \beta_1 [M][L] \quad (12)$$

$$\beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2} \quad \therefore \quad [ML_2] = \beta_2 [M][L]^2 \quad (13)$$

$$\begin{array}{ccc} \vdots & & \vdots \\ \vdots & & \vdots \\ \beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} & \therefore & [ML_n] = \beta_n [M][L]^n \end{array} \quad (14)$$

Substituindo as equações acima na equação 11
e simplificando, obtém-se:

$$F_O(X) = 1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \beta_3 [L]^3 + \dots \beta_n [L]^n \quad (15)$$

O valor de $F_O(X)$ poderá ser igual ou maior
que a unidade. Se for unitário, isto é devido a não ter ocor-
rido complexação.

Havendo complexação, a concentração de metal
livre em presença do complexante será sempre menor que a con-
centração analítica deste, antes da complexação.

II.2.2 - O PROCESSO GRÁFICO DE LEDEN

A utilização das funções subsidiárias de LEDEN, permite a obtenção das constantes globais por extrapolação gráfica, quando a concentração do ligante tende a zero.

A constante de formação da primeira espécie formada é obtida através de:

$$F_1(X) = \frac{F_o(X) - 1}{[L]} = \beta_1 + \beta_2[L] + \beta_3[L]^2 + \dots \beta_n[L]^{n-1} \quad (16)$$

Fazendo-se o gráfico de $F_1(X) \times [L]$, onde:

$$\lim_{[L] \rightarrow 0} F_1(X) = \beta_1 \quad (17)$$

A função subsidiária representativa da segunda espécie é calculada a partir de:

$$F_2(X) = \frac{F_1(X) - \beta_1}{[L]} = \beta_2 + \beta_3[L] + \beta_4[L]^2 + \dots \beta_n[L]^{n-2} \quad (18)$$

e β_2 é obtido quando:

$$\lim_{[L] \rightarrow 0} F_2(X) = \beta_2 \quad (19)$$

E assim sucessivamente para obter as demais constantes das espécies que constituem o sistema em estudo.

Observa-se que as equações acima (16 e 18) são equações de curvas e que a cada função subsidiária os expo-

tes dos termos $[L]$ diminuem de uma unidade. Ao chegar à penúltima função subsidiária, obtém-se não mais uma equação de curva ascendente e sim de uma reta, pois:

$$F_{(n-1)}(X) = \frac{F_{(n-2)}(X) - \beta_{(n-2)}}{[L]} = \beta_{(n-1)} + \beta_n [L] \quad (20)$$

A intersecção desta reta com o eixo das ordenadas fornece o valor de $\beta_{(n-1)}$, e o seu coeficiente angular, β_n .

A última função pode ser também calculada através de:

$$F_n(X) = \frac{F_{(n-1)}(X) - \beta_{(n-1)}}{[L]} = \beta_n, \quad (21)$$

dando origem a uma reta paralela ao eixo das abscissas.

II.2.3 - DETERMINAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DE $F_o(X)$

Para o estudo de constantes de formação, a potenciometria é um dos métodos mais utilizados. Utiliza uma cela eletroquímica na qual existe um eletrodo indicador reversível, cujo potencial se relacione através da equação de Nernst com a atividade ou concentração do íon envolvido na reação, e um eletrodo de referência, de potencial fixo, como por exemplo ECS_{NaCl} .

Nas determinações de constantes de formação por potenciometria, o método de LEDEN é aplicável principalmente a complexos não muito fortes. Para um sistema do tipo M^{n+}/M , a 25°C , o potencial E_s pode ser calculado por:

$$E_s = E_s^O + E_j - E_{\text{ref}} + \frac{0,05916}{n_e} \log [M^{n+}] \gamma_{M^{n+}} \quad (22)$$

Não existindo complexação,

$$[M^{n+}] = C_M$$

Normalmente utilizam-se forças iônicas elevadas e constantes, com a finalidade de manter relativamente inalterados os coeficientes de atividade e os potenciais de junção, que juntamente com o potencial do eletrodo de referência (E_{ref}), constituem o potencial formal deste sistema, $E_s^{O'}$.

$$E_s^{O'} = E_s^O + E_j - E_{\text{ref}} + \frac{0,05916}{n_e} \log \gamma_{M^{n+}} \quad (23)$$

Substituindo $E_s^{O'}$ na equação 22 obtém-se, na ausência de complexante:

$$E_s = E_s^{O'} + \frac{0,05916}{n_e} \log C_M \quad (24)$$

Em presença do ligante, a concentração de metal livre diminui e o potencial E_s sofre um deslocamento para novo valor,

E_x , ficando no entanto relacionado pelo mesmo $E_s^{O'}$.

$$E_x = E_s^{O'} + \frac{0,05916}{n_e} \log [M] \quad (25)$$

Da combinação das equações 24 e 25 e posterior rearranjo, obtém-se:

$$\Delta E_{x,s} = \frac{0,05916}{n_e} \log \frac{[M]}{C_M} \quad (26)$$

Porém:

$$\frac{[M]}{C_M} = \frac{1}{F_O(X)} \quad (27)$$

logo:

$$-\Delta E_{x,s} = \frac{0,05916}{n_e} \log F_O(X) \quad (28)$$

e finalmente:

$$F_O(X) = \text{antilog} - \left\{ \frac{\Delta E_{x,s} n_e}{0,05916} \right\} \quad (29)$$

Pode-se observar que $F_O(X)$ é função apenas da variação do potencial o qual, por sua vez, depende da concentração de metal livre. Assim, calculando $F_O(X)$ e conhecendo $[L]$, pode-se chegar facilmente aos valores de $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$, através da extrapolação gráfica, utilizando as funções subsidiárias $F_1(X), F_2(X), \dots, F_n(X)$, como foi descrito anteriormente.

II.3 - NÚMERO MÉDIO DE LIGANTES, $\bar{n}$

BJERRUM criou uma nova função, à qual deu o nome de "função de formação" e a representou por $\bar{n}$. Esta função representa o número médio de ligantes coordenados aos íons metálicos em solução, podendo ser representada por:

$$\bar{n} = \frac{C_L - [L]}{C_M} = \frac{\text{conc. de ligante coordenado}}{\text{conc. analítica do metal}} \quad (30)$$

Porém:

$$C_L = [L] + [ML] + 2[ML_2] + 3[ML_3] + \dots n[ML_n] \quad (31)$$

e a concentração analítica de metal é obtida através da eq.10:

$$C_M = [M] + [ML] + [ML_2] + [ML_3] + \dots [ML_n]$$

Então, substituindo-se as equações 31 e 10 e, posteriormente as equações 12 a 14 na equação 30, chega-se facilmente à seguinte expressão:

$$\bar{n} = \frac{\beta_1 [L] + 2 \beta_2 [L]^2 + 3 \beta_3 [L]^3 + \dots n \beta_n [L]^n}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \beta_3 [L]^3 + \dots \beta_n [L]^n} \quad (32)$$

O valor de $\bar{n}$ pode variar de zero (quando não ocorre complexação) até muito próximo ao número máximo de coordenação do metal com o ligante.

Na prática, quando é empregada uma elevada concentração analítica de ligante, C_L , e os complexos formados são fracos, o valor de $\bar{n}$ pode ser calculado diretamente

considerando-se $[L] = C_L$ através da equação 32.

Em casos onde os complexos formados são moderadamente fortes, calcula-se o valor de $\bar{n}$ em uma primeira aproximação, considerando $[L] = C_L$ (também através da equação 32), corrigindo-se a seguir para valores mais exatos, através de:

$$[L] = C_L - \bar{n} C_M \quad (33)$$

Com a nova concentração de ligante livre, $\bar{n}$ é recalculado. Estes cálculos podem ser repetidos de forma iterativa, até que os valores de $[L]$ e $\bar{n}$ não mais variem.

Potenciometricamente é possível prever a formação de complexos sucessivos, colocando em gráfico E ou E^0 contra o logaritmo decimal das concentrações dos ligantes, obtendo-se uma curva, cuja inclinação em qualquer ponto, corresponde ao valor numérico de $\bar{n}$.

Por diferenciação, são obtidas as seguintes expressões,

$$\frac{\Delta E}{\Delta \log [L]} \cong \frac{dE}{d \log [L]} = \bar{n} \frac{0,05916}{n_e} \quad (34)$$

permitindo determinar o número médio de ligantes e , em casos favoráveis, o $\bar{n}$ máximo de uma mistura de complexos sucessivos. Existem processos para o tratamento da função $\bar{n}$ para se chegar aos valores das constantes de formação dos complexos. Entretanto os resultados não são bons, há muitas extrapolações desfavoráveis, de modo que estes métodos são aplicados

normalmente para sistemas com até dois complexos. O método de FRONAEUS a seguir, oferece possibilidades muito mais interessantes, porque permite chegar à função $F_o(X)$.

II.4 - O MÉTODO DE FRONAEUS

FRONAEUS introduziu um método que possibilita calcular valores de $F_o(X)$ a partir de medidas do número médio de ligantes.

Partindo da função $F_o(X)$ (equação 15) e derivando esta em relação a $[L]$, obteve:

$$\frac{\partial F_o(X)}{\partial [L]} = \sum_{i=1}^n i\beta_i [L]^{i-1} \quad (35)$$

tomando a função $\bar{n}$ (equação 32) e dividindo por $[L]$, obteve:

$$\frac{\bar{n}}{[L]} = \frac{\beta_1 + 2\beta_2[L] + 3\beta_3[L]^2 + \dots + n\beta_n[L]^{n-1}}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \dots + \beta_n[L]^n} \quad (36)$$

O numerador pode ser também representado pela equação 35, enquanto que o denominador é a própria função $F_o(X)$. Então:

$$\frac{\bar{n}}{[L]} = \frac{\frac{\partial F_o(X)}{\partial [L]}}{F_o(X)} \quad (37)$$

ou:

$$\frac{\bar{n}}{[L]} = \frac{\partial \ln F_O(X)}{\partial [L]} \quad (38)$$

por integração obteve:

$$\ln F_O(X) = \int_0^L \frac{\bar{n}}{[L]} \quad (39)$$

ou:

$$\ln F_O(X) = \int_0^L \bar{n} \, d \ln [L] \quad (40)$$

ou ainda:

$$2,303 \log F_O(X) = 2,303 \int_0^L \bar{n} \, d \log [L] \quad (41)$$

obtendo finalmente:

$$\log F_O(X) = \int_0^L \bar{n} \, d \log [L] \quad (42)$$

Assim, $F_O(X)$ é determinado através de integração gráfica da curva de $\bar{n}$ vs. $\log [L]$, permitindo converter dados experimentais de $\bar{n}$ em $F_O(X)$.

Este processo pode estar sujeito a erros grosseiros, quando usado indevidamente. Para sua utilização, deve-se levar em conta que quando a concentração de ligante é muito pequena, $\log [L]$ tende a $-\infty$. Portanto, devem ser tomados valores de $\bar{n}$ e $[L]$ suficientemente baixos ao iniciar a integração.

Nesta condição, onde $\bar{n} < 0,5$, tem-se contribuição significativa só da primeira espécie. Podendo-se considerar:

$$\bar{n} = \frac{\beta_1 [L]}{1 + \beta_1 [L]} \quad (43)$$

e sendo
$$F_O(X) = 1 + \beta_1[L] \quad (44)$$

que pode também ser rearranjado para:

$$\beta_1[L] = F_O(X) - 1 \quad (45)$$

Tomando as equações 44 e 45 e substituindo na equação 43, obtêm-se a seguinte expressão:

$$\bar{n} = \frac{F_O(X) - 1}{F_O(X)} = 1 - \frac{1}{F_O(X)} \quad (46)$$

portanto:

$$F_O(X) = \frac{1}{1 - \bar{n}} \quad (47)$$

Através da última expressão (equação 47) calcula-se o valor inicial da função $F_O(X)$, $F_O(X)_{in}$, e a este, vão sendo somados valores de $\Delta F_O(X)$, obtidos por integração de pequenos incrementos de $\log[L]$ e $\bar{n}$. A integração destes pequenos incrementos ($\Delta \log[L]$ e $\Delta \bar{n}$) é dada pela área sob a curva, que compreende a soma das áreas de um triângulo e um retângulo, através da regra trapezoidal⁸²:

$$\Delta \log F_O(X) = \underbrace{\bar{n}_1 (\log[L]_2 - \log[L]_1)}_{\text{área do retângulo}} + \underbrace{\frac{(\bar{n}_2 - \bar{n}_1) (\log[L]_2 - \log[L]_1)}{2}}_{\text{área do triângulo}} \quad (48)$$

Utilizando sistema modelo hipotético, a integração foi feita em gráfico (de escala expandida utilizando

papel adequado) recortado e pesado. A seguir, a massa foi convertida em área, e esta em $\log F_o(X)$.

O mesmo sistema foi recalculado através de calculadora programável, utilizando-se pequenos incrementos de $\bar{n}$ e $\log [L]$ na função acima (equação 48), e foram obtidos melhores resultados.

Por outro lado, pode-se verificar facilmente a importância da escolha dos incrementos no início da integração, pois se for tomado um menor número de pontos, os erros tornam-se mais acentuados.

Para a obtenção de um grande número de valores de $\bar{n}$ e $\log [L]$ (a fim de que a integração seja bem sucedida) pode-se lançar mão do processo de normalização de curvas, o qual permite interpolar novos valores de $\bar{n}$ e $\log [L]$ sobre uma curva média traçada com base em valores experimentais.

Esta normalização também pode ser feita com o auxílio de uma calculadora, considerando que se pode ajustar uma curva potencial a pequenos trechos da curva, cuja equação possa ser considerada como:

$$\log \bar{n} = a[L]^b \quad (49)$$

II.5 - GRAU DE FORMAÇÃO DAS ESPÉCIES, α_i

Outra função estabelecida por BJERRUM foi o grau de formação das espécies, denominado α_i .

Através desta função, pode ser determinada a proporção percentual de cada espécie formada em uma certa concentração de ligante, como também permite verificar as regiões de predominância das diversas espécies formadas, com a variação da concentração do ligante.

O grau de formação de uma espécie complexa com "i" ligantes em determinada concentração de ligantes, é dado por:

$$\alpha_i = \frac{[ML_i]}{C_M} \quad (50)$$

ou:

$$\alpha_i = \frac{\beta_i [M] [L]^i}{[M] + [ML] + [ML_2] + \dots [ML_n]} \quad (51)$$

Relacionando-se esta equação (51) com as equações 6 a 8 e simplificando, obtem-se:

$$\alpha_i = \frac{\beta_i [L]^i}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots \beta_n [L]^n} \quad (52)$$

ou na forma reduzida:

$$\alpha_i = \frac{\beta_i [L]^i}{\sum_{i=0}^{i=n} \beta_i [L]^i} \quad (53)$$

O valor de α_i pode variar desde zero até 1,0 e a soma de todas as espécies formadas mais a fração de metal livre (representada por α_0) é igual a unidade.

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_n = 1,0 \quad (54)$$

A fração de metal livre, α_0 , também pode ser representada por:

$$\alpha_0 = \frac{[M]}{C_M} \quad (55)$$

que é o inverso da função $F_0(X)$, pois,

$$\frac{[M]}{C_M} = \frac{1}{F_0(X)}$$

logo:

$$\alpha_0 = \frac{1}{F_0(X)} \quad (56)$$

Relacionando agora as equações 52 e 56, obtém-se a seguinte expressão:

$$\alpha_i = \alpha_0 \beta_i [L]^i \quad (57)$$

através da qual pode-se calcular a distribuição percentual de cada espécie.

Verifica-se que as funções $F_0(X)$, $\bar{n}$ e α_i estão interrelacionadas, sendo sempre funções diretas da concentração de ligante livre.

II.6 - OUTROS MÉTODOS DE CÁLCULO

Existem ainda numerosos métodos para calcular constantes de formação de complexos, dentre os quais os de DE FORD e HUME⁸³, LINGANE⁸⁴, ROSSOTTI e ROSSOTTI⁸⁵ e Mc CONNELL e DAVISON⁸⁶, que utilizam métodos gráficos.

Em determinados casos, estas extrapolações gráficas não são fáceis, devido a diversos fatores, dentre os quais:

1. A impossibilidade de coleta de dados de maneira bem distribuída, ou sua obtenção com pouca precisão e exatidão.

2. A formação de determinadas espécies ser desfavorável, não predominando em nenhuma região de concentração de ligante.

3. A impossibilidade de efetuar medidas em baixas concentrações de ligante, obrigando a extrapolar "à distância", aumentando assim a incerteza.

Por isto, numerosos pesquisadores continuam empenhando-se em busca de maiores refinamentos para os cálculos de constantes de formação de complexos, e na literatura são encontrados os mais variados métodos de tratamento.

O uso de calculadoras programáveis e de computadores vem se acentuando, e diversos grupos de pesquisa tem apresentado programas e novas sistemáticas de cálculo⁸⁷⁻⁹². Dentre estas sistemáticas, encontram-se aquelas desenvolvidas neste Instituto de Química, as quais serão descritas a seguir.

II.6.1 - RESOLUÇÃO DE EQUAÇÕES SIMULTÂNEAS NIVELADAS

Pode-se tentar chegar matematicamente às constantes de estabilidade, aproveitando a equação 15. No entanto, há problemas quanto ao número de equações e a resolução de um sistema com n equações (cujo número de equações é igual ao número de espécies) que leva a resultados incorretos.

O método da solução de equações simultâneas niveladas, desenvolvida neste Instituto por MILCKEN⁹³, consiste na multiplicação de cada equação por um fator de nivelamento, f_i .

$$f_i = \frac{F_O(X)_{\max}}{F_O(X)_i} \quad (58)$$

Este procedimento baseia-se no fato de que, sem o fator de nivelamento, somente os valores mais elevados de $F_O(X)$ são significativos, sendo obtidos valores para as primeiras constantes afetados de erros pois, para as primeiras espécies, os valores de $F_O(X)$ mais baixos é que são representativos, razão do insucesso das primeiras tentativas de resolução de sistemas de equações simultâneas.

Mais tarde foi verificado que, sendo $F_O(X)_{\max}$ um termo constante, as equações eram na realidade niveladas pelo termo $1/F_O(X)$, donde:

$$f_i = \frac{1}{F_O(X)_i} = \alpha_O \quad (59)$$

Com a aplicação do fator de nivelamento, as equações simultâneas são niveladas para uma mesma magnitude de erro relativo, o que foi demonstrado por CHIERICE⁹⁴.

Para efetuar o agrupamento destas equações, é recomendável:

1. Obter os valores experimentais (por exemplo de $F_o(X)$) dentro da mais ampla faixa de concentração de ligante que possa ser medido cobrindo, se possível, valores de $\bar{n}$ desde 0,3 até meia unidade abaixo do número máximo de coordenação.

2. Efetuar o tratamento gráfico de LEDEN, o qual indica o número de espécies presentes no sistema em estudo, possibilitando ainda, que valores afetados de erros grosseiros possam ser desprezados.

3. Agrupar as equações em tantos grupos quantas forem as constantes. O melhor critério é que este agrupamento seja feito na ordem crescente da concentração do ligante, observando a faixa de predominância de cada espécie, e que cada grupo tenha o mesmo número de equações que os demais, evitando-se assim a atribuição de pesos desiguais a diferentes grupos.

4. Resolução do sistema de equações através de cálculo matricial em calculadora programável, onde são obtidos os valores das constantes de formação.

Apesar de serem obtidos bons resultados com o processo de agrupamento de equações simultâneas, em casos onde não é possível a obtenção de valores experimentais em

toda a faixa de concentração de ligante, ou onde alguma das espécies é muito mais estável que as demais, este procedimento pode conduzir a resultados errôneos, visto que o agrupamento das equações é feito com certa arbitrariedade.

Surgiu então outro processo de cálculos, o ajuste da curva pelo princípio dos mínimos quadrados, que é descrito a seguir.

II.6.2 - RESOLUÇÃO POR MÍNIMOS QUADRADOS

A maioria dos programas de cálculo de constantes de estabilidade, estão baseados no princípio dos mínimos quadrados.

Esta sistemática de cálculo está fundamentada no princípio de que os melhores valores dos parâmetros de uma equação, são aqueles que minimizam a soma dos quadrados dos desvios entre os valores calculados da variável dependente e os correspondentes medidos.

Assume-se que as medidas da variável independente são exatamente conhecidas e que as da dependente são afetadas de erros ao acaso, com distribuição normal em toda a série de medidas.

Partindo do caso mais simples, em que se deseja ajustar uma equação do tipo

$$y = a x \quad , \quad (60)$$

a uma série de dados $x_1, y_1; x_2, y_2; \dots x_n, y_n$, na condição de

que os erros estão distribuídos de forma aleatória ao longo da curva, procura-se um valor para $\underline{a}$ que minimize a soma dos quadrados dos desvios existentes entre os valores calculados (y_i calc.) e os respectivos valores de y medidos (y_i).

Este somatório, denominado função residual $\underline{S}$, é dado por:

$$S = \sum_{i=1}^N (y_i \text{ calc} - y_i)^2 \quad (61)$$

onde $\underline{N}$ é o número de dados utilizados para o ajustamento.

A condição de mínimo será alcançada quando:

$$\frac{\partial S}{\partial a} = 0 \quad (62)$$

Já para uma equação do tipo

$$y = a + bx \quad (63)$$

a função residual é calculada por:

$$S = \sum_{i=1}^N (a_i + bx_i - y_i)^2 \quad (64)$$

e derivando $\underline{S}$ em relação a $\underline{a}$ e a $\underline{b}$, são obtidas duas equações de fácil resolução.

O sistema vai se tornando mais complexo com o aumento do número de parâmetros a determinar. Para um polinômio de ordem $\underline{n}$,

$$y = a + bx + cx^2 + \dots nx^n \quad (65)$$

a função residual é dada por:

$$S = \sum_{i=1}^N (a_i + bx_i + cx_i^2 + \dots + nx_i^n - y_i)^2 \quad (66)$$

e para determinar os melhores valores dos parâmetros, a função residual S deve ser derivada em relação a cada um destes parâmetros.

Da mesma maneira, para um sistema onde se disponha, por exemplo, dos valores de $F_o(X)$ e $[L]$, e onde ocorra a formação de apenas uma única espécie, teremos equações do tipo:

$$F_o(X) = 1 + \beta_1 [L]$$

ou

$$F_o(X) - 1 = \beta_1 [L]$$

cujas função residual é calculada por:

$$S = \sum_{i=1}^N \{ (F_o(X)_i - 1)_{\text{calc}} - (F_o(X)_i - 1) \}^2 \quad (67)$$

e a condição de mínimo é alcançada quando:

$$\frac{\partial S}{\partial \beta_1} = 0 \quad (68)$$

Para um sistema com duas espécies, a equação será:

$$F_o(X) = 1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 \quad (69)$$

$$F_o(X) - 1 = \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 \quad (70)$$

e aqui também basta derivar a função residual $\underline{S}$ em relação a β_1 e a β_2 .

O procedimento para um sistema com um maior número de incógnitas é idêntico. O procedimento para a resolução de um sistema com quatro incógnitas é o seguinte:

Para cada valor experimental de $F_O(X)$ corresponde a equação:

$$F_O(X) = 1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \beta_4[L]^4 \quad (71)$$

que após o nivelamento com o fator $f_i = \frac{1}{F_O(X)_i} = \alpha_O$, passa a:

$$1 = \alpha_O + \beta_1\alpha_O[L] + \beta_2\alpha_O[L]^2 + \beta_3\alpha_O[L]^3 + \beta_4\alpha_O[L]^4 \quad (72)$$

ou

$$(1 - \alpha_O) = \beta_1\alpha_O[L] + \beta_2\alpha_O[L]^2 + \beta_3\alpha_O[L]^3 + \beta_4\alpha_O[L]^4 \quad (73)$$

Para cada equação, a função residual $\underline{S}$ será:

$$S = \sum_{i=1}^N \left[\beta_1\alpha_{O,i}[L]_i + \beta_2\alpha_{O,i}[L]_i^2 + \dots - (1 - \alpha_{O,i}) \right]^2 \quad (74)$$

Assim, derivando $\underline{S}$ em relação a cada um dos parâmetros,

$$\frac{\partial S}{\partial \beta_1} = 0 = 2 \left[\beta_1\alpha_O[L] + \beta_2\alpha_O[L]^2 + \beta_3\alpha_O[L]^3 + \beta_4\alpha_O[L]^4 - (1-\alpha_O) \right] \alpha_O[L] \quad (75)$$

$$\therefore \beta_1 \Sigma \alpha_O^2[L]^2 + \beta_2 \Sigma \alpha_O^2[L]^3 + \beta_3 \Sigma \alpha_O^2[L]^4 + \beta_4 \Sigma \alpha_O^2[L]^5 = \Sigma (1-\alpha_O) \alpha_O[L] \quad (76)$$

$$\frac{\partial S}{\partial \beta_2} = 0 = 2 \left[\beta_1\alpha_O[L] + \beta_2\alpha_O[L]^2 + \beta_3\alpha_O[L]^3 + \beta_4\alpha_O[L]^4 - (1-\alpha_O) \right] \alpha_O[L]^2 \quad (77)$$

$$\therefore \beta_1 \Sigma \alpha_O^2 [L]^3 + \beta_2 \Sigma \alpha_O^2 [L]^4 + \beta_3 \Sigma \alpha_O^2 [L]^5 + \beta_4 \Sigma \alpha_O^2 [L]^6 = \Sigma (1-\alpha_O) \alpha_O [L]^2 \quad (78)$$

$$\frac{\partial S}{\partial \beta_3} = 0 = 2 \left[\beta_1 \alpha_O [L] + \beta_2 \alpha_O [L]^2 + \beta_3 \alpha_O [L]^3 + \beta_4 \alpha_O [L]^4 - (1-\alpha_O) \right] \alpha_O [L]^3 \quad (79)$$

$$\therefore \beta_1 \Sigma \alpha_O^2 [L]^4 + \beta_2 \Sigma \alpha_O^2 [L]^5 + \beta_3 \Sigma \alpha_O^2 [L]^6 + \beta_4 \Sigma \alpha_O^2 [L]^7 = \Sigma (1-\alpha_O) \alpha_O [L]^3 \quad (80)$$

$$\frac{\partial S}{\partial \beta_4} = 0 = 2 \left[\beta_1 \alpha_O [L] + \beta_2 \alpha_O [L]^2 + \beta_3 \alpha_O [L]^3 + \beta_4 \alpha_O [L]^4 - (1-\alpha_O) \right] \alpha_O [L]^4 \quad (81)$$

$$\therefore \beta_1 \Sigma \alpha_O^2 [L]^5 + \beta_2 \Sigma \alpha_O^2 [L]^6 + \beta_3 \Sigma \alpha_O^2 [L]^7 + \beta_4 \Sigma \alpha_O^2 [L]^8 = \Sigma (1-\alpha_O) \alpha_O [L]^4 \quad (82)$$

Obtêm-se então um sistema de quatro equações com quatro incógnitas, que podem ser resolvidas através de cálculo matricial.

$$\begin{aligned} \Sigma (1-\alpha_O) \alpha_O [L] &= \beta_1 \boxed{\Sigma \alpha_O^2 [L]^2} + \beta_2 \boxed{\Sigma \alpha_O^2 [L]^3} + \beta_3 \boxed{\Sigma \alpha_O^2 [L]^4} + \beta_4 \boxed{\Sigma \alpha_O^2 [L]^5} \\ \Sigma (1-\alpha_O) \alpha_O [L]^2 &= \beta_1 \boxed{\Sigma \alpha_O^2 [L]^3} + \beta_2 \boxed{\Sigma \alpha_O^2 [L]^4} + \beta_3 \boxed{\Sigma \alpha_O^2 [L]^5} + \beta_4 \boxed{\Sigma \alpha_O^2 [L]^6} \\ \Sigma (1-\alpha_O) \alpha_O [L]^3 &= \beta_1 \boxed{\Sigma \alpha_O^2 [L]^4} + \beta_2 \boxed{\Sigma \alpha_O^2 [L]^5} + \beta_3 \boxed{\Sigma \alpha_O^2 [L]^6} + \beta_4 \boxed{\Sigma \alpha_O^2 [L]^7} \\ \Sigma (1-\alpha_O) \alpha_O [L]^4 &= \beta_1 \boxed{\Sigma \alpha_O^2 [L]^5} + \beta_2 \boxed{\Sigma \alpha_O^2 [L]^6} + \beta_3 \boxed{\Sigma \alpha_O^2 [L]^7} + \beta_4 \boxed{\Sigma \alpha_O^2 [L]^8} \end{aligned}$$

Esta matriz pode ser facilmente montada e numa etapa seguinte resolvida através de uma calculadora programável (HP 97), já que a igualdade dos termos assinalados permite que poucas memórias sejam ocupadas.

Resta ainda destacar como vantagem da aplicação do método dos mínimos quadrados, o processamento de uma única vez de todos os dados disponíveis, não havendo necessidade de dividir as equações em grupos.

II.6.3 - LINEARIZAÇÃO DE CURVAS - O MÉTODO DAS EXTRAPOLAÇÕES MÚLTIPLAS

A linearização de curvas, foi desenvolvida e aplicada por CHIERICE, que considerou que na região de predominância de determinada espécie, i , a curva

$$F_i(X) = \beta_i + \beta_{(i+1)}[L] + \beta_{(i+2)}[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^{n-i} \quad (83)$$

pode, com boa aproximação ser representada por:

$$F_i(X) = a + b[L]^c \quad (84)$$

onde a é a intersecção (sobre o eixo das ordenadas), e b a inclinação da reta oriunda da linearização da própria curva.

Através de calculadora programável obtem-se o valor para o expoente c mais adequado, através de cálculos iterativos.

SANTOS⁹⁵ observou que o processo de linearização de curvas quase sempre levava a valores de β_i mais elevados que o verdadeiro. Verificou também, que estes valores tornam-se maiores à medida que são tomados pontos mais dis-

tantes da origem, o que pode facilmente ser explicado pela maior contribuição de outras espécies com maior número de ligantes, requerendo para a linearização expoentes cada vez maiores. Propôs então um novo processo, denominado "processo por extrapolações múltiplas", o qual consiste em linearizar a curva a partir de regiões cada vez mais amplas, obtendo assim nova série de pontos, os quais por sua vez são linearizados novamente, obtendo-se então o valor limite da constante quando a concentração do ligante tende a zero.

Através de sistema modelo hipotético, SANTOS demonstrou a precisão do novo método. Também ficou evidenciado que melhores resultados são obtidos, tomando pontos o mais próximo possível da origem e trabalhando sempre dentro da faixa de predominância da espécie em estudo. Uma orientação quanto a esta faixa de predominância pode ser obtida dos valores de $\bar{n}$.

II.6.4 - A INTERPOLAÇÃO REGRESSIVA

A interpolação regressiva foi outro método auxiliar para o cálculo das constantes de formação, desenvolvido neste Instituto. Se originou da necessidade de complementação de dados potenciométricos ou polarográficos, utilizados no estudo destes equilíbrios.

Em determinados sistemas, medidas potenciométricas ou polarográficas só são possíveis em concentrações elevadas de ligante, tornando assim muito impreciso o cálculo

lo das constantes de formação das primeiras espécies.

SANTOS⁹⁶ observou que a curva $F_O(X)$ vs. $[L]$ ou C_L apresenta em certo trecho um comportamento semelhante a uma curva potencial, do tipo:

$$y = a x^b \quad (85)$$

ou para o caso de medidas potenciométricas ou polarográficas,

$$\log F_O(X) = a [L]^b \quad (86)$$

Partindo deste princípio, imaginou que poderia obter "matematicamente" os valores de $F_O(X)$ vs. C_L , que não poderiam ser medidos experimentalmente.

Para tal, o primeiro passo a ser dado consiste em normalizar a curva (traçar uma curva média) em relação aos pontos de $F_O(X)$ vs. C_L , obtidos experimentalmente.

A seguir, seleciona-se um trecho adequado desta curva (que normalmente encontra-se próximo da origem) tomando n pontos de $F_O(X)$ vs. C_L sobre este trecho, para serem processados pela calculadora. O ajuste desta curva potencial é efetuado pelo princípio dos mínimos quadrados.

De posse da equação da curva, pode-se agora interpolar um grande número de pontos sobre a região inicial da mesma, possibilitando assim, o cálculo das constantes de formação das primeiras espécies, com maior exatidão.

Esta exatidão foi verificada através de sistemas modelo hipotéticos, obtendo-se erros inferiores a 4%

para $\log \beta_1$, e muito menores para as demais espécies.

SANTOS também aplicou a interpolação regressiva na determinação das constantes de formação dos sistemas $\text{Cu(I)}/\text{N}_3^-$ e $\text{Cu(I)}/\text{Br}^-$, estudados polarograficamente.

II.7 - CONSIDERAÇÕES FINAIS QUANTO AOS MÉTODOS DE CÁLCULO A SEREM ADOTADOS NO ESTUDO DE EQUILÍBRIOS

Como foi visto, existem diversos métodos de cálculo de constantes de formação, os quais seguem as mais variadas sistemáticas para chegar às soluções dos sistemas de equilíbrio.

O método gráfico de LEDEN é universalmente aceito, apesar de apresentar certas limitações. Graficamente, a determinação da constante de formação da primeira espécie pode ser obtida com relativa precisão, bastando para tal que se possa efetuar medidas em regiões de baixa concentração de ligante e/ou que a curva de $F_1(X)$ apresente uma forma favorável.

A segunda espécie já apresenta predominância em região de $[L]$ mais afastada da origem, podendo tornar mais difícil a extrapolação da mesma. Pontos em regiões de baixa concentração de ligante apresentam normalmente grande dispersão para $F_2(X)$, o que é facilmente explicável pela pequena contribuição da segunda espécie nestas regiões.

Para a determinação das demais espécies intermediárias, via de regra, as dificuldades tornam-se maiores

(principalmente se uma destas espécies for muito fraca em relação às demais), com exceção da penúltima e última espécies, em cuja determinação de $F_{(n-1)}(X)$ obtem-se uma reta que fornece o valor de $\beta_{(n-1)}$, através da intersecção com o eixo das ordenadas, e do seu coeficiente angular, β_n .

Por outro lado, resoluções puramente matemáticas podem levar a resultados incoerentes, bem como a aplicação de dois métodos diferentes (de cálculo de constantes) podem conduzir a dois conjuntos de constantes discordantes.

Para decidir qual é a melhor resolução, além do ponto de vista matemático, devem ser considerados aspectos de natureza conceitual, experimental e principalmente químico. É pois, aconselhável que não seja adotada uma única metodologia para a determinação de constantes, e que sejam utilizados diversos métodos, a fim de verificar se dois (ou mais) conjuntos de constantes são coerentes.

Uma boa sistemática consiste em fazer o tratamento gráfico de LEDEN em uma primeira etapa, a qual indica o número de espécies formadas, e dá uma noção da grandeza de cada espécie. A seguir, é interessante que seja feito mais de um tratamento de dados, para poder assim comparar os dados obtidos, eliminando os resultados incoerentes.

No caso de serem obtidos dois conjuntos de dados coerentes, é ainda aconselhável que seja feita a marcha inversa, isto é, a partir dos valores de constantes obtidas, recalcular os valores de $F_0(X)$, adotando o conjunto que apresentar menor desvio relativo entre os valores calculados e os experimentais.

Em alguns casos ainda é possível que se adote resoluções mistas. Por exemplo, em um sistema de quatro complexos pode ser vantajoso determinar a primeira constante graficamente e, através de mínimos quadrados, calcular o valor das demais espécies.

O critério final depende unicamente do pesquisador, ao qual cabe escolher os valores mais adequados.

Resta ainda destacar que o tratamento matemático é aconselhável para servir de base na escolha dos valores finais, pois geralmente são alcançados precisões bem maiores que as obtidas por tratamento gráfico.

P A R T E III

**Alguns Métodos Indiretos Para Determinar Constantes
de Estabilidade.**

III.1 - CONSIDERAÇÕES PRELIMINARES SOBRE MÉTODOS INDIRETOS

Para determinar as constantes de equilíbrio de um sistema onde um cátion metálico M^* é complexado por um ligante L , é necessário que se conheça a concentração de metal livre, ou do ligante livre ou ainda do(s) complexo(s) formado(s), após a reação de complexação.

Na literatura são encontrados os mais diversos métodos para determinar estas constantes, os quais utilizam sempre uma propriedade química ou física do sistema.

Quando não é possível determinar diretamente a concentração de um dos reagentes nem dos complexos formados, associa-se um terceiro elemento (metal ou ligante) que atue como sistema auxiliar indicador. Este deverá apresentar alguma propriedade que permita determinar sua concentração de equilíbrio (antes e depois de ocorrer a reação principal), e que ao mesmo tempo interaja com um dos componentes em estudo.

(*) cargas frequentemente omitidas para fins de simplificação.

Se as constantes de equilíbrio dos complexos formados pelo sistema auxiliar forem conhecidas ou previamente determinadas, pode-se então determinar as constantes de formação do sistema em estudo, ML_n .

Partindo deste princípio, vários métodos competitivos indiretos de determinação de complexos tem sido propostos, e dentre estes, alguns serão descritos a seguir.

III.2 - MÉTODO ONDE H^+ É UTILIZADO COMO SISTEMA INDICADOR

É o processo mais comumente empregado, principalmente devido às respostas bastante confiáveis, proporcionadas pelo eletrodo de vidro.

Este método é particularmente aplicável em casos onde o ligante L é a base conjugada de um ácido fraco, pois nesta condição, as adições de metal causarão variações apreciáveis na concentração hidrogeniônica, proporcionando medidas com excelente precisão.

Considerando que não ocorram outras reações, são obtidas duas séries diferentes de complexos, que podem ser representadas por:

ML_n , onde M atua como grupo central e L como ligante.

LH_n , onde L atua como grupo central e H^{+**} como ligante.

Neste tipo de medidas, tem-se um tampão, cu-

(**) na realidade o que tem-se é o íon hidrônio, H_3O^+ , o qual é comumente representado por H^+ , para maior simplicidade.

jo pH_1 medido antes da adição do metal, é deslocado para pH_2 após a adição do metal. As constantes de formação do sistema auxiliar (LH_n) correspondem aos valores dos pK do ácido formado.

Este processo competitivo foi introduzido por BJERRUM⁹⁷ ao estudar complexos amínicos, dando origem a diversas técnicas que dele derivaram. Por exemplo, CALVIN e WILSON⁹⁸ utilizam soluções alcalinas para titular misturas já contendo metal e ligante. FRONAEUS⁹⁹ titula soluções acidificadas de metal, com uma mistura tamponada, contendo LH_n e seu sal sódico. Este método é recomendável para o estudo de complexos fracos. Todas estas sistemáticas, e também as propostas neste grupo de trabalho^{38,100} permitem obter valores de $\bar{n}$, através dos quais são determinadas as constantes de estabilidade do ligante com o metal.

O método competitivo utilizando íons H^+ como indicador é bastante utilizado, porém apresenta diversas limitações, dentre as quais:

1. A concentração hidrogeniônica não deve ser intermediária (próxima de 10^{-7} M.l^{-1}), pois a dissociação da água não será mais desprezível, e nem muito extrema, pois neste caso as variações de pH tornam-se muito pequenas, aumentando assim o erro das medidas.

2. A concentração do metal não pode ser muito baixa.

3. Este método não pode ser utilizado para complexos onde a afinidade do ligante pelo metal é muito maior que pelos íons hidrogênio.

4. Em determinados casos, o complexo formado é muito fraco, e seria necessário diminuir tanto a concentração de H^+ , que o metal poderia facilmente hidrolisar.

III.3 - MÉTODO ONDE UM SEGUNDO METAL ATUA COMO INDICADOR

Quando a concentração de ligante livre não pode ser medida convenientemente através de variações da concentração de íons hidrogênio, pode ser utilizado um segundo metal, cujo par M^{n+}/M se relacione com a concentração de equilíbrio dos íons do sistema.

Neste caso, o metal em estudo M e o auxiliar M' competem pelo ligante L , dando também origem a duas séries de complexos, ML_n e $M'L_n$, respectivamente.

As constantes de formação dos complexos de ligante com metal auxiliar, ($M'L_1$, $M'L_2$, ... $M'L_n$) se não forem conhecidas, podem ser determinadas diretamente. A seguir, as constantes do sistema em estudo (ML_n), podem ser calculadas através das medidas da concentração do metal auxiliar livre (em presença do ligante), antes e depois da adição do cátion metálico em estudo.

Outra maneira de determinar as constantes de formação das espécies ML_n , consiste em aplicar o método das soluções correspondentes, que resume-se em manter fixa a concentração do metal auxiliar (M') e variar as concentrações do ligante e do metal em estudo, medindo-se as variações de M' livre.

Diversos sistemas tem sido estudados através de métodos competitivos utilizando um segundo metal como indicador auxiliar, e para a escolha deste metal os principais critérios são:

1. Este metal deverá possibilitar medidas de equilíbrios através de algum método experimental (Ex: E , $E_{1/2}$, A , etc.).

2. Deve existir uma relação matemática adequada que relacione a variação medida com a concentração de ligante livre.

3. Deverá ser possível encontrar uma faixa de concentração das espécies envolvidas em que haja realmente equilíbrio competitivo. Este requisito é difícil de satisfazer quando a diferença entre a estabilidade dos dois sistemas envolvidos é muito grande.

III.4 - MÉTODO ONDE UM SEGUNDO LIGANTE ATUA COMO INDICADOR

É o caso em que duas espécies de ligantes (L e L') competem por um grupo central, M , formando duas séries de complexos, ML_n e ML'_n , respectivamente.

Neste caso, a formação dos complexos ML_n é acompanhada através de medidas da concentração da espécie auxiliar livre, ou de um dos seus complexos.

Pode-se também adotar como indicador auxiliar um ligante que seja a base conjugada de um ácido fraco

e, através de medidas de ΔpH , determinar a concentração do ligante auxiliar livre, e então, através deste valor calculado, obter as constantes de formação do sistema em estudo (ML_n). Deve ser lembrado que neste caso o sistema fica bem mais complexo, havendo a formação de no mínimo três espécies, o que torna o resultado mais suscetível a erros.

Na literatura são encontrados diversos trabalhos, que apresentam as mais variadas sistemáticas de tratamento para a determinação de constantes de formação, utilizando um segundo ligante como indicador.

III.5 - MÉTODO UTILIZANDO UM HALOGÊNIO COMO SISTEMA INDICADOR

Este método, análogo ao anterior, é empregado principalmente em estudos de haletos metálicos.

Neste caso, a concentração de ligante livre pode ser calculada a partir da determinação da concentração de halogênio livre, desde que sejam conhecidas as constantes de estabilidade dos íons polihaleto e que não se formem complexos mistos.

As duas séries de complexos formados são:

ML_n , representando o haleto do metal.

LX_n , representando os íons polihaleto formados.

DAWSON¹⁰¹ em 1909 estudou o sistema Hg^{++} , I^- , I_2 , determinando a concentração de iodo livre (antes e

depois da reação de complexação do mercúrio pelo iodeto) através da extração por solventes.

SCAIFE e TYRRELL¹⁰² determinaram as constantes de formação dos complexos de brometo de mercúrio(II), utilizando bromo como sistema indicador.

Deve ser salientado que em todos os casos de determinações de constantes de formação de complexos por métodos indiretos discutidos acima, presume-se que não ocorra a formação de complexos mistos, nem polinucleares e tampouco hidroxocomplexos, condições estas que nem sempre é possível satisfazer.

III.6 - DESVANTAGENS DOS PROCESSOS COMPETITIVOS

Normalmente, os processos competitivos são utilizados quando existir impossibilidade de serem feitas medidas diretas, pois os métodos indiretos apresentam diversos inconvenientes, dentre os quais:

1. Deve-se conhecer (ou determinar) previamente as constantes de formação dos complexos formados pelo sistema auxiliar, para poder calcular as constantes do sistema em estudo.

2. Se as constantes dos complexos formados pelo sistema auxiliar não forem precisas, contribuirão para aumentar o erro na determinação das constantes do sistema em estudo.

3. Geralmente determina-se o valor de $\bar{n}$, função que requer um tratamento mais laborioso que a função $F_o(X)$.

4. Os cálculos de equilíbrio destes sistemas tornam-se mais trabalhosos.

5. Aumentando o número de "participantes" na reação, aumenta-se a possibilidade de interações entre estes componentes do sistema em estudo, incluindo a formação de complexos mistos e polinucleares.

6. Em sistemas onde ocorrem interações entre o sistema auxiliar e o sistema em estudo, é difícil determinar quais são estas interações e a grandeza das mesmas.

Apesar das desvantagens citadas acima, existem casos em que se torna obrigatória a aplicação de processos competitivos e, se forem tomados os devidos cuidados, podem ser obtidos excelentes resultados.

No presente trabalho foram utilizados processos competitivos para a determinação da constante de formação do ácido isotiocianico, e também no estudo potenciométrico do sistema uranilo/tiocianato, que serão descritos a seguir.

P A R T E IV

A Utilização do Sistema $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}/\text{Hg}^\circ$ Como Indicador de Tiocianato de Equilíbrio.

IV.1 - O SISTEMA $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}/\text{Hg}^0$ COMO INDICADOR de $[\text{SCN}^-]$

Para estudar a formação dos complexos de tiocianato de uranilo, CHIERICE tentou utilizar inicialmente um eletrodo seletivo para o tiocianato, constituído por uma membrana de $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgSCN}$, o qual mostrou-se inconveniente, devido às elevadas solubilidades intrínsecas dos complexos de tiocianato de prata, na presença de altas concentrações de tiocianato.

Daí surgiu a necessidade de desenvolver outro sistema, capaz de determinar concentrações de tiocianato de equilíbrio pois, eletrodos seletivos para íons uranilo não seriam recomendáveis para o estudo em questão.

O sistema $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}/\text{Hg}^0$ mostrou-se um bom indicador de $[\text{SCN}^-]$, com respostas aproximadamente Nernstiananas em larga faixa de concentração de tiocianato. Usou-se o eletrodo gotejante de mercúrio como eletrodo de trabalho. Este comportamento quase Nernstiniano foi verificado pela relação entre a variação do potencial, em função de $\log [\text{SCN}^-]$, cujos pontos alinham-se de forma bem definida. Com base nestes pontos, foi traçada uma reta média que apresen-

tou um coeficiente angular de $-0,1176$, muito próximo a $0,11832$ V, que deveria ser obtido para uma reação envolvendo dois elétrons e quatro ligantes de tiocianato¹⁰³.

A contribuição do presente trabalho está em aperfeiçoar o sistema de medidas e de cálculos. Assim, em vez de se usar pares de soluções de leitura, com e sem H^+ ou UO_2^{++} , procurou-se injetar soluções do cátion metálico diretamente numa solução inicial.

Com isto, pequenos erros resultantes de flutuações nos potenciais de junção e no potencial do eletrodo de referência seriam imediatamente compensados.

Em relação aos cálculos, inicialmente o valor da concentração de tiocianato de equilíbrio foi calculado considerando-se somente a formação da espécie $Hg(SCN)_4^{2-}$, por ser sua constante de formação muito elevada, da ordem de $10^{21} M^{-4}$ ¹⁰⁴.

Mais tarde, verificando a literatura, foi constatado que os valores de β_2 e β_3 (dos complexos de tiocianato de mercúrio(II)) também são elevados, e que portanto deveriam ser considerados para os cálculos de equilíbrios (principalmente se $[SCN^-]$ for baixa), tornando os resultados mais precisos.

Em uma terceira etapa, foi elaborado um novo processo de cálculos, ainda mais exato para calcular a constante de formação do ácido isotiocianico, através da qual é considerada a variação da função $F_o(X)$.

Para as constantes de formação dos comple-

xos de $\text{Hg}^{++}/\text{SCN}^-$, são encontrados diversos valores na literatura e alguns autores citam a existência de até seis espécies¹⁰⁵, determinadas em diversas forças iônicas e temperaturas, através dos mais variados métodos, apresentando discrepâncias entre si.

Para verificar quais os valores que seriam mais adequados, e tentar determinar as constantes de formação deste sistema nas mesmas condições que seriam posteriormente estudados os sistemas SCN^-/HSCN e $\text{UO}_2^{++}/\text{SCN}^-$, foi feito um estudo da formação dos complexos de tiocianato de mercúrio, o qual não conduziu à determinação com precisão das constantes, porém serviu de base para a escolha dos valores de β_2 , β_3 e β_4 adotados para o cálculo de $\bar{n}$ dos complexos de $\text{Hg}^{++}/\text{SCN}^-$.

IV.2 - ESTUDO POTENCIOMÉTRICO DO SISTEMA $\text{Hg}^{++}/\text{SCN}^-$.

Para tais medidas potenciométricas partiu-se de uma solução inicial, contendo 1,0 mM de Hg(II) , 8,0 mM de SCN^- e 1,99 M de NaClO_4 . Sobre esta solução foram feitas numerosas adições de solução de SCN^- , inicialmente 0,10 M (+ 1,90 M de NaClO_4), mais adiante 2,0 M de SCN^- , de modo que a concentração de tiocianato fosse aumentando de forma aproximadamente logarítmica, medindo-se sempre o potencial correspondente, com o eletrodo gotejante de mercúrio, cujas vantagens já foram consideradas na Tese de CHIERICE¹⁰³. Tem-se a seguinte célula:

O valor de $\bar{n}$ foi obtido a partir do rearranjo da equação 34.

$$\bar{n} = \frac{\Delta E \cdot n_e}{\Delta \log [L] \cdot 0,05916} \quad (87)$$

A tabela I apresenta os resultados obtidos nestas medidas, sendo que os valores assinalados (com asterisco) correspondem a adições de solução de SCN^- 0,10 M; nas demais, a concentração do tiocianato adicionado foi 2,0 M.

As concentrações analíticas de tiocianato, C_{SCN^-} , após cada adição de SCN^- 0,10 M, podem ser calculadas por:

$$C_{\text{SCN}^-} = \frac{V_i \cdot C_{\text{SCN}^-}_i + V_{a1} \cdot C_{\text{SCN}^-}_1}{V_i + V_{a1}}, \quad (88)$$

onde V_i é o volume da solução inicial, $C_{\text{SCN}^-}_i$ é a concentração analítica de tiocianato desta solução; V_{a1} corresponde ao volume adicionado de tiocianato, cuja concentração, $C_{\text{SCN}^-}_1$, é 0,10 M.

Para as adições seguintes (2,0 M de SCN^-) a concentração analítica é calculada a partir de:

$$C_{\text{SCN}^-} = \frac{V_i \cdot C_{\text{SCN}^-}_i + V_{a1} \cdot C_{\text{SCN}^-}_1 + V_{a2} \cdot C_{\text{SCN}^-}_2}{V_i + V_{a1} + V_{a2}}, \quad (89)$$

sendo V_{a_2} o volume adicionado da segunda solução de tiocianato, e sua concentração $C_{SCN^-}_2 = 2,00$ M.

O valor de $\bar{n}$ em primeira aproximação é obtido com o auxílio da equação 87 onde, em lugar da concentração de ligante livre, $[L]$, é utilizada a concentração analítica do tiocianato, C_{SCN^-} .

$$\bar{n} = \frac{\Delta E \cdot n_e}{\Delta \log C_{SCN^-} \cdot 0,05916} \quad (90)$$

Com o valor de $\bar{n}$ calculado acima, pode-se agora calcular o valor de $[L]$ (também em primeira aproximação) com o auxílio da expressão 33:

$$[L] = C_L - \bar{n} C_M$$

O valor de $\bar{n}$, ($\bar{n}_1$), é recalculado através da equação 87, utilizando agora o valor de $[L]$, calculado por intermédio da equação acima.

Com o valor de $\bar{n}_1$ recalcula-se $[L]$, obtendo-se os valores de $[L]_1$. Plotando os valores de $\bar{n}_1$ versus $[L]_1$, verifica-se grande dispersão dos pontos na região de baixa concentração de ligante.

Ao tentar nova aproximação (calculando $\bar{n}_2$ e $[L]_2$) a dispersão na região de baixa concentração de ligantes mostrou-se ainda mais acentuada.

Foram tomados os dados de $\bar{n}_1$ e $[L]_1$ e, com base nestes, foi traçada uma curva média. A tentativa de

TABELA I - Medidas potenciométricas e correspondentes valores de $\bar{n}$ e $[L]$ calculados por aproximações sucessivas, visando a determinação das constantes de formação dos complexos de tiocianato de mercúrio (II).

V_{SCN^-} (ml)	C_{SCN^-} (M)	E (V)	$\bar{n}$	$[L]$	$\bar{n}_1$	$[L]_1$	$\bar{n}_2$	$[L]_2$
-----	$8,00 \times 10^{-3}$	0,1292	----	-----	----	-----	----	-----
*0,0400	$8,46 \times 10^{-3}$	0,12605	4,39	$4,07 \times 10^{-3}$	----	-----	----	-----
*0,1000	$9,14 \times 10^{-3}$	0,1216	4,48	$4,66 \times 10^{-3}$	2,56	$6,58 \times 10^{-3}$	----	-----
*0,1700	$9,91 \times 10^{-3}$	0,1169	4,52	$5,39 \times 10^{-3}$	2,51	$7,40 \times 10^{-3}$	3,12	$6,79 \times 10^{-3}$
*0,2400	$1,07 \times 10^{-2}$	0,1127	4,26	$6,44 \times 10^{-3}$	1,84	$8,07 \times 10^{-3}$	3,77	$6,93 \times 10^{-3}$
*0,3200	$1,15 \times 10^{-2}$	0,10825	4,80	$6,70 \times 10^{-3}$	8,75	$2,75 \times 10^{-3}$	3,22	$1,18 \times 10^{-2}$
*0,4000	$1,24 \times 10^{-2}$	0,1044	3,98	$8,42 \times 10^{-3}$	1,31	$1,11 \times 10^{-2}$	0,215	$1,22 \times 10^{-2}$
*0,5000	$1,34 \times 10^{-2}$	0,09985	4,57	$8,83 \times 10^{-3}$	7,45	$5,93 \times 10^{-3}$	-0,565	$1,40 \times 10^{-2}$
*0,6000	$1,44 \times 10^{-2}$	0,09575	4,43	$9,97 \times 10^{-3}$	2,63	$1,18 \times 10^{-2}$	0,464	$1,39 \times 10^{-2}$
*0,7200	$1,56 \times 10^{-2}$	0,0914	4,23	$1,14 \times 10^{-2}$	2,53	$1,31 \times 10^{-2}$	3,24	$1,24 \times 10^{-2}$
*0,8500	$1,68 \times 10^{-2}$	0,0872	4,41	$1,24 \times 10^{-2}$	3,89	$1,29 \times 10^{-2}$	-21,3	$3,81 \times 10^{-2}$
*1,0000	$1,82 \times 10^{-2}$	0,0828	4,28	$1,39 \times 10^{-2}$	3,00	$1,52 \times 10^{-2}$	2,09	$1,61 \times 10^{-2}$
*1,2000	$2,00 \times 10^{-2}$	0,07765	4,25	$1,58 \times 10^{-2}$	3,13	$1,69 \times 10^{-2}$	3,78	$1,62 \times 10^{-2}$
*1,4000	$2,17 \times 10^{-2}$	0,0732	4,25	$1,75 \times 10^{-2}$	3,39	$1,83 \times 10^{-2}$	4,35	$1,73 \times 10^{-2}$
*1,6500	$2,37 \times 10^{-2}$	0,06825	4,37	$1,93 \times 10^{-2}$	3,94	$1,98 \times 10^{-2}$	4,89	$1,88 \times 10^{-2}$
*2,0000	$2,64 \times 10^{-2}$	0,0624	4,22	$2,22 \times 10^{-2}$	3,25	$2,31 \times 10^{-2}$	2,95	$2,34 \times 10^{-2}$
*2,4000	$2,92 \times 10^{-2}$	0,0570	4,17	$2,50 \times 10^{-2}$	3,54	$2,57 \times 10^{-2}$	3,94	$2,53 \times 10^{-2}$
*2,8000	$3,19 \times 10^{-2}$	0,05235	4,09	$2,78 \times 10^{-2}$	3,41	$2,85 \times 10^{-2}$	3,50	$2,84 \times 10^{-2}$
*3,0000	$3,31 \times 10^{-2}$	0,0503	4,32	$2,88 \times 10^{-2}$	4,52	$2,86 \times 10^{-2}$	45,6	$-1,25 \times 10^{-2}$
0,0400	$4,92 \times 10^{-2}$	0,0398	4,21	$3,60 \times 10^{-2}$	3,66	$3,65 \times 10^{-2}$	3,35	$3,68 \times 10^{-2}$
0,0800	$4,73 \times 10^{-2}$	0,0312	4,12	$4,32 \times 10^{-2}$	3,67	$4,36 \times 10^{-2}$	3,77	$4,35 \times 10^{-2}$
0,1200	$5,43 \times 10^{-2}$	0,0238	4,17	$5,01 \times 10^{-2}$	3,89	$5,04 \times 10^{-2}$	3,97	$5,03 \times 10^{-2}$
0,1600	$6,13 \times 10^{-2}$	0,0174	4,11	$5,72 \times 10^{-2}$	3,76	$5,75 \times 10^{-2}$	3,78	$5,75 \times 10^{-2}$
0,2000	$6,82 \times 10^{-2}$	0,0117	4,16	$6,40 \times 10^{-2}$	3,95	$6,42 \times 10^{-2}$	4,03	$6,42 \times 10^{-2}$
0,2500	$7,68 \times 10^{-2}$	0,0054	4,13	$7,27 \times 10^{-2}$	3,85	$7,30 \times 10^{-2}$	3,82	$7,30 \times 10^{-2}$
0,3000	$8,53 \times 10^{-2}$	0,0000	4,00	$8,13 \times 10^{-2}$	3,76	$8,15 \times 10^{-2}$	3,82	$8,15 \times 10^{-2}$
0,3600	$9,54 \times 10^{-2}$	-0,0060	4,17	$9,12 \times 10^{-2}$	4,06	$9,13 \times 10^{-2}$	4,11	$9,13 \times 10^{-2}$
0,4200	0,1054	-0,0112	4,06	0,1013	3,85	0,1015	3,82	0,1016
0,4900	0,1170	-0,01665	4,06	0,1129	3,91	0,1131	3,92	0,1131
0,5700	0,1300	-0,0222	4,10	0,1259	3,96	0,1260	4,00	0,1260
0,6500	0,1428	-0,0271	4,06	0,1387	3,94	0,1389	3,91	0,1389
0,7400	0,1571	-0,0321	4,08	0,1530	3,97	0,1531	4,00	0,1531
0,8400	0,1726	-0,0370	4,05	0,1685	3,95	0,1686	3,96	0,1686
0,9500	0,1895	-0,0419	4,08	0,1854	3,99	0,1855	3,99	0,1855
1,0700	0,2075	-0,04665	4,07	0,2035	3,97	0,2035	3,99	0,2035
1,2000	0,2266	-0,05125	4,07	0,2225	4,01	0,2226	3,99	0,2226
1,3500	0,2481	-0,0560	4,08	0,2440	4,01	0,2441	4,01	0,2441
1,5000	0,2691	-0,06025	4,07	0,2650	4,01	0,2651	4,01	0,2651
1,7000	0,2964	-0,0653	4,07	0,2924	4,00	0,2924	4,01	0,2924
2,0000	0,3357	-0,0718	4,06	0,3316	4,02	0,3317	4,01	0,3317

determinação das constantes de formação com base nesta curva mostrou-se inadequada, provavelmente devido a dispersão verificada em concentrações de SCN^- abaixo de 50 mM, obtendo-se através do método dos mínimos quadrados um grupo de constantes, cujo valor de β_2 é negativo. Optou-se então por comparar os valores de $\bar{n}_1 \times [\text{L}]_1$ obtidos experimentalmente, com os apresentados na literatura.

Através da equação 32 foram calculados os valores de $\bar{n}$ correspondentes a várias concentrações de ligante livre, de maneira que pudesse ser traçada a curva de formação de cada grupo de constantes.

A série que melhor coincidiu com os valores experimentais, apresenta as seguintes constantes¹⁰⁶:

$$\beta_2 = 10^{16,07}$$

$$\beta_3 = 10^{18,95}$$

$$\beta_4 = 10^{20,94}$$

Na figura I encontram-se os valores obtidos experimentalmente (ver tabela I) e a curva calculada a partir das constantes acima.

A presente série de experimentos mostrou que:

1. A determinação de $\bar{n}$ neste sistema é um processo que pode não levar a bons resultados de constantes de formação dos complexos de tiocianato de mercúrio. A determinação de $F_0(X)$ é que seria recomendável.

2. Na faixa de trabalho, para usar o sistema

FIGURA I - Comparação entre os valores de $\bar{n}_1 \times [\text{SCN}^-]_1$ obtidos experimentalmente e a curva de formação calculada para os complexos de tiocianato de mercúrio (II) - $\beta_2 = 10^{16,07}$, $\beta_3 = 10^{18,95}$ e $\beta_4 = 10^{20,94}$

$\text{SCN}^-/\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}/\text{Hg}^0$ como indicador para $[\text{SCN}^-]$ variando de 0,05 M a 1,8 M, tem-se um número médio de ligantes próximo a quatro. A figura II em escala muito ampliada, mostra a variação de $\bar{n}$ numa certa faixa do ligante, usada no presente trabalho.

3. Este número médio poderá ser calculado com as constantes da literatura β_2 , β_3 e β_4 acima mencionadas, a fim de posicionar a valor de $\bar{n}$ às condições mais próximas possíveis do presente trabalho.

IV.3 - AVALIAÇÃO DA ORDEM DE GRANDEZA DA CONSTANTE DE FORMAÇÃO DO MONOTIOCIANATO DE MERCÚRIO(II)

A tentativa de determinar a constante de formação da primeira espécie - $\text{Hg}(\text{SCN})^+$ - através da integração de $\bar{n} \times [\text{L}]$, mostrou-se inadequada, devido à imprecisão dos dados experimentais em baixas concentrações de ligante livre. O sistema $\text{Hg}^{2+}/\text{SCN}^-$ forma espécies muito estáveis e cria condições particularmente desfavoráveis à determinação exata da primeira espécie.

Há discrepâncias na literatura quanto aos valores das constantes de formação. Uma determinação com recursos modernos de cálculos é, sem dúvida, altamente recomendável, especialmente nas condições experimentais do presente trabalho, realizado em força iônica 2,0 M e 4,0 M; para tal estudo, é necessário que se conheça o potencial condicional, $E_s^{\text{O}'}$, do sistema $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^0$, em meio não complexante,

FIGURA II - Ampliação de determinado trecho da curva de formação dos complexos de tiocianato de mercúrio(II) para demonstrar a variação de $\bar{n}$ em certa faixa de $[\text{SCN}^-]$ utilizada no presente trabalho.

o que requer por sua vez o conhecimento, nas mesmas condições experimentais, do equilíbrio: $\text{Hg}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg}^0 + \text{Hg}^{2+}$; isto será oportunamente estudado com a determinação experimental de $F_o(X)$ em lugar de $\bar{n}$. Para o presente trabalho, o conhecimento ao menos aproximado das constantes de formação, β_2 , β_3 e β_4 já permite maior exatidão nos cálculos, do que supor que o mercúrio(II) se encontre unicamente na forma de $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$.

Através das considerações que seguem, fica evidenciado que o valor de β_1 é insignificante nas concentrações de tiocianato em que se trabalhou.

Em muitos casos, a formação dos complexos sucessivos obedece uma ordem de crescimento aproximadamente regular, onde é válida a relação:

$$\log \frac{K_1}{K_2} = \log \frac{K_2}{K_3} = \dots \log \frac{K_{(n-1)}}{K_n} \quad (91)$$

Isto significa que há uma relação aproximadamente linear entre $\log K_i$ vs. i (onde i é o número de ligantes). Exemplos desta regularidade, são os complexos de fluoreto de crômio(III) e de alumínio(III) e os cloretos de estanho(II) e de cádmio(II).

Esta regularidade no entanto, não ocorre no caso dos haletos de mercúrio. Com base nos estudos de BECK¹⁰⁷, foram tomados os valores médios encontrados na literatura, para os complexos de mercúrio com iodeto, brometo e cloreto, plotados os valores de $\log K_i \times i$, obtendo-se os pontos

FIGURA III - Comparação da relação $\log K_i \times i$ de alguns haletos de mercúrio com os complexos de tiocianato de mercúrio (II).

da figura III.

Os valores de K_3 e K_4 dos complexos de $\text{Hg}^{2+}/\text{SCN}^-$ encontram-se em uma região intermediária entre os complexos $\text{Hg}^{2+}/\text{Br}^-$ e os de $\text{Hg}^{2+}/\text{I}^-$.

Da relação de $\frac{\log \beta_i}{i} \times i$, foi obtida a figura IV, de onde foi estimado o valor de β_1 , da ordem de $10^{8,7}$, para a espécie $\text{Hg}(\text{SCN})^+$.

Este valor é muito pequeno em relação a β_2 , β_3 e β_4 e, nas concentrações de tiocianato em que se trabalhou, a contribuição desta espécie é desprezível. (fig. V).

IV.4 - A SISTEMÁTICA DE ADIÇÕES SUCESSIVAS - VANTAGENS E DESVANTAGENS

No decorrer deste trabalho, sempre que possível, foi utilizado o método das adições sucessivas, o qual consiste basicamente em:

1. Tomar um volume exato de solução, V_i , que contenha além de M ou L, o íon "indicador" de concentração de equilíbrio deste metal ou ligante, com a força iônica ajustada com NaClO_4 , onde é medido o potencial inicial, E_i ;

2. Fazer adições sucessivas de volumes conhecidos e exatos, V_a , do elemento complementar da reação acima, L ou M respectivamente, em solução de força iônica ajustada para as mesmas condições da solução inicial, medindo após cada adição, o potencial final, E_f ;

FIGURA IV - Valores de $\frac{\log \beta_i}{i}$ x i de alguns haletos de mercúrio e do tiocianato de mercúrio(II). Extrapolação da constante de formação do monotiocianato de mercúrio(II).

FIGURA V - Diagrama de distribuição das espécies para o sistema $\text{Hg}^{2+}/\text{SCN}^-$.

$$\beta_1 = 10^{8,7}, \quad \beta_2 = 10^{16,07}, \quad \beta_3 = 10^{18,95} \quad \text{e} \quad \beta_4 = 10^{20,95}$$

3. Calcular a(s) constante(s) de formação do(s) complexo(s) formado(s), através da equação de Nernst (em alguns casos esta deve ser devidamente modificada, como será visto).

A sistemática de adições sucessivas, apresenta diversas vantagens, dentre as quais:

1. Pode-se trabalhar com pequenos volumes de soluções.

2. A partir de uma única solução, pode ser efetuado um grande número de medidas. Por exemplo, a avaliação das constantes de formação dos complexos de $\text{Hg}^{++}/\text{SCN}^-$ foi feita partindo-se de 8,00 ml de solução, sobre a qual foram feitas numerosas adições de tiocianato (conforme a tabela I).

3. Problemas como hidrólise, perda por volatilização, fotodecomposição, e outros, são minimizados (ou eliminados) com a utilização desta sistemática.

4. Este método requer pequenos volumes de soluções, proporcionando uma grande economia de reagentes.

Como desvantagens podem ser citadas:

1. Se a medida de volume inicial estiver afetada de erro, toda a série de medidas será afetada.

2. Se em alguma das adições for cometido algum erro de volume, todas as medidas seguintes estarão afetadas.

3. Os cálculos tornam-se mais trabalhosos, o que é facilmente contornado com o auxílio de uma calculadora programável.

P A R T E V

Ácido Isotiocianico - Estudo Sobre a Sua Formação.

V.1 - ESTUDO DA FORMAÇÃO DO ÁCIDO ISOTIOCIÂNICO

O estudo dos complexos de diversos metais com o tiocianato continua despertando grande interesse e, como normalmente estes estudos devem ser efetuados em meio ácido (a fim de reprimir a hidrólise destes metais), ocorre também a formação de ácido isotiocianico.

Desta maneira tem-se a formação da série de complexos entre o metal e o tiocianato e também a formação do ácido isotiocianico.

Conhecendo-se a constante de formação do HNCS, pode-se calcular a concentração de SCN^- livre e, a seguir, determinar as constantes de formação dos complexos do par tiocianato-íon metálico.

A literatura sobre a determinação da constante de formação do ácido isotiocianico apresenta valores muito discordantes, como pode ser observado na tabela II.

Estas discrepâncias podem ser atribuídas a diversos fatores, dentre os quais, a utilização de métodos pouco confiáveis para tais determinações e a realização de

TABELA II - Comparação entre os diversos valores de β e pK para o ácido isotiocianico encontrados na literatura.

REFERENCIA	MÉTODO UTILIZADO	TEMP. (°C)	FORÇA IÔNICA	β	pK	OBSERVAÇÕES
OSTWALD (50)	Condutometria	----	-----	pequeno	----	-----
LATIMER (51)	Cálculos Termodinâmicos	----	-----	10^4	4	Valor Termodinâmico
GORMAN E CONNELL (52)	Potenciometria	25°C	Variável	pequeno	-----	Eletrodo de vidro
SUZUKI E HAGISAWA (53)	Potenciometria	25°C	-----	7,1	0,85	Eletrodo de vidro
MORGAN, STEDMAN E WINDOUP (54)	Extração p/ solvente Espectros U.V.	25°C 25°C	7,2 M (NaClO ₄) 7,2 M (NaClO ₄)	0,014 0,042	-1,84 -1,38	Valor Termodinâmico -----
BROUGHTON E KELLER (55)	Potenciometria	26°C	Variável	9,3	0,97	Eletrodo de vidro
TRIBALAT E CALDERÓ (56)	Polarografia Indireta		3,0 M (NaClO ₄)	0,20	-0,7	Sistema Ti (IV)/Ti (III) SCN
CROWELL E HANKINS (57)	Espectros U.V. Espectros U.V.		3,7 M (HCl) 4,6 M (HCl)	0,012 0,0089	-1,91 -2,05	----- -----
MAZO (58)	Potenciometria	25°C	4,0 M (NaClO ₄)	0,32	-0,50	Eletrodo de vidro
PRESENTE TRABALHO	Potenciometria	25°C	2,0 M (NaClO ₄)	0,135	-0,87	Sistema Hg (SCN ⁻) ₄ ²⁻ /Hg ⁰
	Indireta	25°C	4,0 M (NaClO ₄)	0,168	-0,77	Sistema Hg (SCN ⁻) ₄ ²⁻ /Hg ⁰

V.2 - CONSIDERAÇÕES PARA O CÁLCULO DA CONSTANTE DE FORMAÇÃO DO HNCS

Inicialmente, a exemplo de CHIERICE, julgou-se que o número médio de ligantes para os complexos $[\text{Hg}(\text{SCN})_x^{2-x}]$, poderia ser considerado como sendo igual a 4,0 devido ao elevado valor da constante de formação da quarta espécie deste complexo.

Para a célula anterior (célula 2) foi aplicada a seguinte equação:

$$E = E_x^{O'} + \frac{0,05916}{2} \log C_{\text{Hg(II)}} - \frac{4.0,05916}{2} \log [\text{SCN}^-] \quad (92)$$

Mais tarde, verificou-se a alta estabilidade da terceira e da segunda espécie, e esta equação foi modificada para:

$$E = E_x^{O'} + \frac{0,05916}{2} \log C_{\text{Hg(II)}} - \frac{\bar{n}.0,05916}{2} \log [\text{SCN}^-] \quad (93)$$

Para estudar o sistema SCN^-/HNCS , utilizou-se a sistemática de adições sucessivas. Esta consiste em medir um potencial inicial, E_{x_1} , antes de qualquer adição, o qual pode ser expresso por:

$$E_{x_1} = E_x^{O'} + \frac{0,05916}{2} \log C_{\text{Hg(II)}} - \frac{\bar{n}.0,05916}{2} \log [\text{SCN}^-]_i \quad (94)$$

Quando é adicionado determinado volume de

solução de H^+ , o potencial é alterado para E_{x_f} o qual é expresso através de:

$$E_{x_f} + \Delta E_j = E_x^{O'} + \frac{0,05916}{2} \log C_{Hg(II)} \cdot f_2 - \frac{\bar{n} \cdot 0,05916}{2} \log [SCN^-]_f, \quad (95)$$

sendo f_2 o fator de diluição devido ao acréscimo de volume e ΔE_j a variação do potencial de junção, causada pela presença de H^+ . Este potencial de junção será considerado no item V.4.

Combinando as equações acima, pode ser calculada a concentração final de tiocianato, $[SCN^-]_f$:

$$[SCN^-]_f = \text{antilog} \left\{ \frac{E_{x_i} - E_{x_f} - \Delta E_j}{\bar{n} \times 0,02958} + \frac{\log f_2}{\bar{n}} + \log [SCN^-]_i \right\} \quad (96)$$

V.3 - SISTEMÁTICA DE CÁLCULOS

Para cada série de medidas foi tomado um volume, V_i de tiocianato, de concentração C_{SCN^-} , já contendo uma concentração exata de $Hg(II)$ (com força iônica ajustada) e foram adicionados volumes de solução de H^+ , V_a , de concentração C_{H^+} , de mesma força iônica.

Após qualquer adição as concentrações foram corrigidas, através de seus respectivos fatores de diluição:

$$f_1 = \frac{V_a}{V_i + V_a} \quad (97)$$

$$f_2 = \frac{V_i}{V_i + V_a} \quad (98)$$

A concentração de equilíbrio do SCN^- é calculada em primeira aproximação, considerando como sendo igual a 4,0 o número médio de ligantes ligados ao Hg(II) .

$$[\text{SCN}^-]_1 = C_{\text{SCN}^-} - 4 C_{\text{Hg(II)}} \quad (99)$$

Através do valor de $[\text{SCN}^-]_1$, pode-se calcular o valor do número médio de ligantes.

$$\bar{n}_1 = \frac{2\beta_2 [\text{SCN}^-]_1^2 + 3\beta_3 [\text{SCN}^-]_1^3 + 4\beta_4 [\text{SCN}^-]_1^4}{\beta_2 [\text{SCN}^-]_1^2 + \beta_3 [\text{SCN}^-]_1^3 + \beta_4 [\text{SCN}^-]_1^4} \quad (100)$$

Pode-se agora obter a concentração de tiocianato de equilíbrio, $[\text{SCN}^-]_2$, antes da adição de H^+ .

$$[\text{SCN}^-]_2 = C_{\text{SCN}^-} - \bar{n}_1 C_{\text{Hg(II)}} \quad (101)$$

O potencial inicial, E_i , pode ser calculado a partir de:

$$E_{x_i} = E_x^{\text{O}'} + \frac{0,05916}{2} \log C_{\text{Hg(II)}} - \frac{\bar{n} \cdot 0,05916}{2} \log [\text{SCN}^-]_2 \quad (102)$$

Após ser feita alguma adição de H^+ , as concentrações de Hg(SCN)_4^{2-} , SCN^- e H^+ são afetadas pelos seus respectivos fatores de diluição.

$$[\text{SCN}^-]_3 = [\text{SCN}^-]_2 \cdot f_2 \quad (103)$$

$$[\text{H}^+]_1 = C_{\text{H}^+} \cdot f_1 \quad (104)$$

O potencial final, E_{x_f} , (experimental) é dado por:

$$E_{x_f} + \Delta E_j = E_x^{O'} + \frac{0,05916}{2} \log C_{\text{Hg(II)}} \cdot f_2 - \frac{\bar{n} \cdot 0,05916}{2} \log [\text{SCN}^-]_4 \quad (105)$$

Combinando as equações 102 e 105 e reorganizando, obtêm-se:

$$[\text{SCN}^-]_4 = \text{antilog} \left\{ \frac{E_{x_i} - E_{x_f} - \Delta E_j}{\bar{n} \cdot 0,02958} + \frac{\log f_2}{\bar{n}} + \log [\text{SCN}^-]_2 \right\} \quad (106)$$

A concentração de ácido isotiocianico é calculada através de:

$$[\text{HNCS}] = [\text{SCN}^-]_3 - [\text{SCN}^-]_4 \quad (107)$$

A concentração final de H^+ é obtida por sua vez através de:

$$[\text{H}^+]_2 = [\text{H}^+]_1 - [\text{HNCS}] \quad (108)$$

O potencial de junção pode agora ser calculado, pois depende da concentração final de H^+ , no caso, $[\text{H}^+]_2$.

$$\Delta E_j = k [\text{H}^+]_2 \quad (109)$$

A determinação do potencial de junção encontra-se descrita a seguir, e o valor de k corresponde à variação de potencial de junção causada por um mol de ácido nas mesmas condições de trabalho.

Para os cálculos foi elaborado um programa para calculadora programável (HP 97). Neste programa, em uma primeira etapa, ΔE_j não é considerado; obtêm-se valores aproximados de $[\text{HNCS}]$, $[\text{SCN}^-]_4$ e $[\text{H}^+]_2$, sendo o cálculo repetido de forma iterativa, até que estes valores permaneçam constantes, para então calcular a constante de formação do ácido isotiocianico, através de:

$$\beta = \frac{[\text{HNCS}]}{[\text{H}^+]_2 [\text{SCN}^-]_4} \quad (110)$$

V.4 - DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL DE JUNÇÃO DO H^+

Como se sabe, os íons de hidrogênio apresentam mobilidade iônica e, conseqüentemente condutância iônica equivalente, anormalmente altas, sendo λ_+^0 da ordem de $350 \text{ cm}^2 \cdot \text{ohm}^{-1} \cdot \text{equiv}^{-1}$.

Como o ácido isotiocianico é bastante forte, deve-se trabalhar em concentrações relativamente altas de H^+ , para haver associação significativa nas soluções em estudo. Neste caso, uma variação de potencial de junção é inevitável e causa um erro significativo nas medidas de potencial do eletrodo de $\text{SCN}^-/\text{C}_{\text{Hg(II)}}/\text{Hg}^0$.

Tentar determinar a variação do potencial de junção neste mesmo sistema é pouco recomendável, visto que dentre outros inconvenientes, ocorreria a formação de HNCS causando variações apreciáveis na concentração de íons SCN^- e principalmente de íons H^+ , levando a resultados pouco con-

fiáveis.

A mudança de $E_S^{O'}$ de um eletrodo de Ag/AgCl pela adição de H^+ pode servir para estimar o que acontece nas soluções de tiocianato, já que:

$$\lambda_{H^+}^{O'} \gg \lambda_{Cl^-}^{O'} \approx \lambda_{SCN^-}^{O'}$$

Para verificar a intensidade e em que sentido a junção de H^+ atua, utilizou-se a seguinte célula:

O eletrodo do compartimento à direita ($E_{S_{sat}}^{O'}$) é o mesmo utilizado para as medidas anteriores.

Inicialmente foi feita uma série de medidas com adições sucessivas de $NaClO_4$, as quais causaram variações na concentração de íons cloreto por diluição. No entanto, o valor de $E_S^{O'}$ permaneceu constante.

A seguir, partindo de solução idêntica à anterior, foram feitas diversas adições de $HClO_4$ e verificou-se que o valor de $E_S^{O'}$ tende para valores mais negativos.

Os valores de $E_S^{O'}$ foram calculados a partir de:

$$E = E_S^{O'} - 0,05916 \log [Cl^-] \quad (111)$$

Na tabela III são encontrados os valores de potenciais medidos após cada adição de perclorato de sódio, a partir dos quais foram obtidos os respectivos valores de $E_s^{O'}$, através da equação 111.

Observa-se que estes valores de $E_s^{O'}$ permanecem constantes.

TABELA III - Verificação da estabilidade do potencial formal ($E_s^{O'}$) do sistema, ao ser adicionado perclorato de sódio de mesma força iônica.

V_a (ml)	$[NaClO_4]$ (M)	$[Cl^-]$ (M)	E_{med} (V)	$E_s^{O'}$
-----	1,800	0,200	0,03595	-0,0055
0,0500	1,801	0,199	0,03615	-0,0054
0,1000	1,802	0,198	0,03625	-0,0054
0,1500	1,804	0,196	0,03635	-0,0055
0,2000	1,805	0,195	0,0365	-0,0055
0,2500	1,806	0,194	0,0367	-0,0054
0,3805	1,809	0,191	0,0371	-0,0054
0,5000	1,812	0,188	0,0375	-0,0054
0,6200	1,814	0,186	0,03785	-0,0054
0,7500	1,817	0,183	0,0382	-0,0055
1,0000	1,822	0,178	0,03885	-0,0055
1,2500	1,827	0,173	0,0396	-0,0055
1,5000	1,832	0,168	0,04025	-0,0055

A seguir, são apresentados os valores dos potenciais medidos (e os respectivos potenciais formais calculados) quando da adição de ácido perclórico.

A tabela IV, correspondente às medidas efetuadas em força iônica 2,0 M, forneceu os pontos que aparecem na figura VI, onde são relacionados os valores de $E_s^{O'}$ com as respectivas concentrações hidrogeniônicas.

Os valores de $E_s^{O'}$ tornam-se mais negativos à medida que aumenta a $[H^+]$, e esta variação de $E_s^{O'} \times [H^+]$ é linear.

O coeficiente angular da reta média da figura VI é de $0,0079 \text{ V.mol}^{-1} \cdot \text{l}^{-1}$, e esta variação foi interpretada como sendo devido ao potencial de junção de íon H^+ .

A tabela V (a exemplo da tabela IV), também contém os potenciais medidos e os respectivos $E_s^{O'}$, obtidos em meio de força iônica 4,0 M, ajustada, como no caso anterior, com perclorato de sódio.

Na figura VII são plotados os valores de $E_s^{O'}$ e $[H^+]$ da tabela V, obtendo-se neste caso, uma reta cujo coeficiente angular obtido foi de $0,0114 \text{ V.mol}^{-1} \cdot \text{l}^{-1}$.

TABELA IV - Verificação da variação do potencial formal ($E_S^{O'}$) do sistema Ag/AgCl, ao ser adicionado $HClO_4$ 2,000 M a 8,00 ml de solução contendo inicialmente 0,200 M de NaCl, com força iônica ajustada a 2,00 M com $NaClO_4$.

V_{H^+} ad (ml)	$[NaClO_4]$ (M)	$[Cl]$ (M)	$[H^+]$	E_{med} (V)	$E_S^{O'}$
-----	1,800	0,200	-----	0,0358	-0,0056
0,050	1,789	0,199	0,0124	0,03585	-0,0057
0,100	1,778	0,198	0,0247	0,0358	-0,0059
0,150	1,767	0,196	0,0368	0,0358	-0,0060
0,200	1,756	0,195	0,0488	0,0359	-0,0061
0,250	1,745	0,194	0,0606	0,0359	-0,0062
0,380	1,718	0,191	0,0908	0,0361	-0,0064
0,500	1,694	0,188	0,1176	0,0362	-0,0067
0,620	1,671	0,186	0,1439	0,0364	-0,0069
0,750	1,646	0,183	0,1714	0,0366	-0,0071
1,000	1,600	0,178	0,2222	0,03695	-0,0074
1,250	1,557	0,173	0,2703	0,0373	-0,0078
1,500	1,516	0,168	0,3158	0,0376	-0,0082

FIGURA VI - Verificação da variação do potencial de junção causada pela presença de ions H^+ , em força iônica 2,0 M.

TABELA V - Verificação da variação do potencial formal ($E_S^{O'}$) do sistema Ag/AgCl, ao ser adicionado $HClO_4$ 3,916 M a 8,00 ml de solução contendo inicialmente 0,200 M de NaCl, com força iônica ajustada a 4,00 M com $NaClO_4$.

V_{H^+} ad(ml)	$[NaClO_4]$ (M)	$[Cl]$ (M)	$[H^+]$	E_{med} (V)	$E_S^{O'}$
-----	3,800	0,200	-----	0,0311	-0,0103
0,050	3,777	0,199	0,0243	0,0310	-0,0105
0,100	3,754	0,198	0,0483	0,0308	-0,0109
0,150	0,732	0,196	0,0721	0,03065	-0,0112
0,200	3,709	0,195	0,0955	0,0305	-0,0115
0,250	3,687	0,194	0,1187	0,03035	-0,0118
0,300	3,666	0,193	0,1415	0,03025	-0,0120
0,350	3,644	0,192	0,1641	0,03015	-0,0123
0,400	3,623	0,190	0,1865	0,0301	-0,0125
0,450	3,602	0,189	0,2085	0,0300	-0,0128
0,500	3,581	0,188	0,2304	0,0299	-0,0130
0,550	3,561	0,187	0,2519	0,0298	-0,0133
0,600	3,541	0,186	0,2732	0,02975	-0,0135
0,650	3,521	0,185	0,2943	0,02975	-0,0136
0,700	3,501	0,184	0,3151	0,02975	-0,0138

FIGURA VII - Verificação da variação do potencial de junção causada pela presença de ions H^+ , em força iônica 4,0 M.

P A R T E VI

**Nova Sistemática de Cálculos Para a Determinação
da Constante de Formação do HNCS.**

VI.1 - NOVAS CONSIDERAÇÕES PARA O CÁLCULO DA CONSTANTE DE FORMAÇÃO DO ÁCIDO ISOTIOCIÂNICO

A sistemática de cálculos apresentada no capítulo anterior, onde se calculou o valor de $\bar{n}$, já apresentou uma maior exatidão, se bem que o valor de $E_X^{O'}$ foi considerado como sendo constante.

Para a obtenção de uma solução mais exata, foi desenvolvida uma terceira sistemática de cálculos, a qual também abrange a variação de $E_X^{O'}$.

Em vista disto, deixamos de apresentar o programa de cálculos para aquela sistemática, já que a presente leva a soluções ainda mais confiáveis.

A base do processo é a avaliação iterativa da função $F_O(X)$ do mercúrio complexado pelo tiocianato, com base na mudança de potencial sofrida pelo sistema, quando se injeta H^+ .

Para a célula 2, na presença de tiocianato e seus complexos de mercúrio, a equação de Nernst assume a seguinte forma, válida para uma certa concentração de equilí-

brío de SCN^- :

$$E_x = E_x^{O'} + \frac{0,05916}{2} \log C_{\text{Hg(II)}} \quad (112)$$

Cabe observar que este valor de $E_x^{O'}$ é constante somente para uma concentração constante de tiocianato. Este $E_x^{O'}$ se relaciona com o valor de $E_s^{O'}$ referente ao meio não complexante, pela seguinte equação:

$$E_x^{O'} = E_s^{O'} - \frac{0,05916}{2} \log F_o(X) \quad (113)$$

sendo:

$$C_{\text{Hg(II)}} \cong [\text{Hg(SCN)}_2] + [\text{Hg(SCN)}_3^-] + [\text{Hg(SCN)}_4^{2-}] \quad \text{e,} \quad (114)$$

$$F_o(X) \cong \beta_2 [\text{SCN}^-]^2 + \beta_3 [\text{SCN}^-]^3 + \beta_4 [\text{SCN}^-]^4 \quad (115)$$

Onde os valores de β_n , obviamente, se referem aos complexos de mercúrio(II), já mencionados na parte IV.

Da combinação das equações 112 e 113 obtém-se:

$$E_x = E_s^{O'} - \frac{0,05916}{2} \log F_o(X) + \frac{0,05916}{2} \log C_{\text{Hg(II)}} \quad (116)$$

Ao utilizar a sistemática de adições sucessivas, é medido um potencial inicial E_{x_i} , antes de qualquer adição de íons H^+ , o qual é expresso por:

$$E_{x_i} = E_S^{O'} - \frac{0,05916}{2} \log F_O(X)_1 + \frac{0,05916}{2} \log C_{Hg(II)} \quad (117)$$

O potencial do sistema após qualquer adição é dado por:

$$E_{x_f} + \Delta E_j = E_S^{O'} - \frac{0,05916}{2} \log F_O(X)_2 + \frac{0,05916}{2} \log C_{Hg(II)} \cdot f_2 \quad (118)$$

Como se vê, aqui também deve ser considerado o valor de ΔE_j , resultante da presença de H^+ . Este valor é calculado pela equação 109, (item V.3), com valores experimentais do item V.4.

Da combinação das equações 117 e 118 obtém-se:

$$E_{x_f} + \Delta E_j - E_{x_i} = - \frac{0,05916}{2} \log \frac{F_O(X)_2}{F_O(X)_1} + \frac{0,05916}{2} \log \frac{C_{Hg}^{xf} f_2}{C_{Hg}} \quad (119)$$

Rearranjando, a seguinte relação é obtida:

$$F_O(X)_2 = \text{antilog} \left\{ \frac{E_{x_i} - E_{x_f} - \Delta E_j}{0,02958} + \log F_O(X)_1 + \log f_2 \right\} \quad (120)$$

O valor de $F_O(X)_1$ é calculado através de:

$$F_O(X)_1 = \beta_2 [L]_1^2 + \beta_3 [L]_1^3 + \beta_4 [L]_1^4 \quad (121)$$

onde $[L]_1$ é a concentração de ligante livre, antes de qualquer adição.

Tendo-se o valor de $F_o(X)_2$, pode-se agora calcular $[L]_2$, que corresponde a concentração de ligante livre após a adição de H^+ .

$$F_o(X)_2 = \beta_2 [L]_2^2 + \beta_3 [L]_2^3 + \beta_4 [L]_2^4 \quad (122)$$

VI.2 - SISTEMÁTICA DE CÁLCULOS

a) Antes de qualquer adição:

Em primeira aproximação, $[SCN^-]_1$ pode ser calculada considerando o número médio de ligantes coordenados ao Hg(II) igual a 4,0, com a equação 99.

$$[SCN^-]_1 = C_{SCN^-} - 4 C_{Hg(II)}$$

Pode-se agora calcular $\bar{n}$ em primeira aproximação, como no caso anterior, com a equação 100.

$$\bar{n}_1 = \frac{2\beta_2 [SCN^-]_1^2 + 3\beta_3 [SCN^-]_1^3 + 4\beta_4 [SCN^-]_1^4}{\beta_2 [SCN^-]_1^2 + \beta_3 [SCN^-]_1^3 + \beta_4 [SCN^-]_1^4}$$

Calcula-se então um novo valor de $[SCN^-]$, $[SCN^-]_2$ (equação 101), para a seguir obter $\bar{n}_2$.

$$[SCN^-]_2 = C_{SCN^-} - \bar{n}_1 C_{Hg(II)}$$

$$\bar{n}_2 = \frac{2\beta_2 [SCN^-]_2^2 + 3\beta_3 [SCN^-]_2^3 + 4\beta_4 [SCN^-]_2^4}{\beta_2 [SCN^-]_2^2 + \beta_3 [SCN^-]_2^3 + \beta_4 [SCN^-]_2^4} \quad (123)$$

Obtém-se $[\text{SCN}^-]_3$, ainda mais exato:

$$[\text{SCN}^-]_3 = C_{\text{SCN}^-} - \bar{n}_2 C_{\text{Hg}}(\text{II}) \quad (124)$$

A função $F_o(X)_1$ pode agora ser calculada:

$$F_o(X)_1 = \beta_2 [\text{SCN}^-]_3^2 + \beta_3 [\text{SCN}^-]_3^3 + \beta_4 [\text{SCN}^-]_3^4 \quad (125)$$

b) Após adição de H^+ , considerando apenas a diluição:

Os fatores de diluição são calculados a partir das equações 97 e 98:

$$f_1 = \frac{V_a}{V_i + V_a} \quad f_2 = \frac{V_i}{V_i + V_a}$$

sendo V_i o volume inicial de solução e V_a o volume de H^+ adicionado.

Se consideradas somente as diluições, as concentrações de SCN^- e de H^+ passam a:

$$[\text{SCN}^-]_4 = [\text{SCN}^-]_3 \times f_2 \quad (126)$$

$$[\text{H}^+]_1 = C_{\text{H}^+} \times f_1$$

c) Considerando também a formação de HNCS, chega-se à equação 120:

$$F_o(X)_2 = \text{antilog} \left\{ \frac{E_{x_i} - E_{x_f} - \Delta E_j}{0,02958} + \log F_o(X)_1 + \log f_2 \right\}$$

A partir do valor de $F_o(X)_2$ obtido, calcula-se a concentração final de tiocianato, $[SCN^-]_5$:

$$F_o(X)_2 = \beta_2 [SCN^-]_5^2 + \beta_3 [SCN^-]_5^3 + \beta_4 [SCN^-]_5^4 \quad (127)$$

Esta concentração é determinada dentro do programa, por cálculos iterativos.

A concentração de ácido isotiocianico formado é constituída pela diferença entre $[SCN^-]_4$ e $[SCN^-]_5$.

Há ainda uma pequena diferença resultante da variação do $\bar{n}$ do mercúrio(II), do sistema indicador. A concentração de ácido isotiocianico é então calculada por:

$$[HNCS] = [SCN^-]_4 - [SCN^-]_5 + \Delta L \quad (128)$$

sendo ΔL a diferença devido à variação de $\bar{n}$ do Hg(II), e pode ser calculado por:

$$\Delta L = \bar{n}_4 - \bar{n}_5 \quad (129)$$

sendo:

$$\bar{n}_4 = \frac{2\beta_2 [SCN^-]_4^2 + 3\beta_3 [SCN^-]_4^3 + 4\beta_4 [SCN^-]_4^4}{\beta_2 [SCN^-]_4^2 + \beta_3 [SCN^-]_4^3 + \beta_4 [SCN^-]_4^4} \quad (130)$$

$$\bar{n}_5 = \frac{2\beta_2 [SCN^-]_5^2 + 3\beta_3 [SCN^-]_5^3 + 4\beta_4 [SCN^-]_5^4}{\beta_2 [SCN^-]_5^2 + \beta_3 [SCN^-]_5^3 + \beta_4 [SCN^-]_5^4} \quad (131)$$

A concentração de ácido livre será dada pe-

la equação 108:

$$[H^+]_2 = [H^+]_1 - [HNCS]$$

O potencial de junção pode agora ser calculado a partir da equação 109:

$$\Delta E_j = k \cdot [H^+]_2$$

onde k é o potencial de junção (em volts), causado por um mol de H^+ , conforme item V.4.

Deve-se observar que inicialmente não se pode calcular o valor de ΔE_j precisamente, por não dispor do valor de $[H^+]_2$. Esta série de cálculos deve ser repetida de maneira iterativa, o que é grandemente facilitado com o auxílio de uma calculadora programável. Os valores devem ser calculados ciclicamente, até que $[HNCS]$, $[SCN^-]_5$ e $[H^+]_2$ não mais variem, podendo-se assim calcular β_{HNCS} .

$$\beta_{HNCS} = \frac{[HNCS]}{[SCN^-]_5 [H^+]_2} \quad (132)$$

A seguir será apresentado o programa de cálculos para calculadora programável HP-97, utilizado na determinação de β_{HNCS} , as instruções para o seu uso e o diagrama de blocos correspondente ao mesmo programa.

*onde DA = VALOR DO DECREMENTO NO CICLO CORRESPONDENTE.

DB = VALOR DO DECREMENTO LIMITE.

FIGURA VIII- Fluxograma do programa 1, utilizado para calcular a constante de formação do HNCS.

LISTAGEM DO PROGRAMA 1:

PROGRAMA DE CÁLCULOS PARA A DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE FOR
MAÇÃO DO ÁCIDO ISOTIOCIÂNICO.

001	*LBLA	045	÷	089	ST06	133	ST01
002	8	046	+	090	R↓	134	RCLD
003	RCL0	047	10 ^x	091	ST0D	135	3
004	8	048	P↗S	092	GSBα	136	Y ^x
005	+	049	ST00	093	ST05	137	RCLB
006	÷	050	P↗S	094	RCLD	138	X
007	ST09	051	RCLD	095	RCL6	139	ST+0
008	RCL2	052	RCL9	096	ST0D	140	3
009	RCL3	053	X	097	R↓	141	X
010	4	054	ST0D	098	ST06	142	ST+1
011	X	055	P↗S	099	GSBα	143	RCLD
012	-	056	ST06	100	ST-5	144	4
013	ST0D	057	RCL2	101	RCL5	145	Y ^x
014	GSBα	058	ST03	102	RCL6	146	RCLC
015	RCL2	059	*LBLB	103	RCL5	147	X
016	RCL3	060	RCLD	104	+	148	ST+0
017	RCL1	061	RCL3	105	RCLD	149	4
018	X	062	-	106	-	150	X
019	-	063	ST0D	107	ST07	151	ST+1
020	ST0D	064	GSBb	108	RCL6	152	RCL1
021	GSBα	065	RCLI	109	RCL7	153	RCL0
022	RCL2	066	RCL0	110	-	154	÷
023	RCL3	067	X≤Y?	111	ST08	155	ST01
024	RCL1	068	GT0B	112	RCL8	156	RTN
025	X	069	GT0D	113	RCL9	157	*LBLb
026	-	070	*LBLD	114	X	158	RCLD
027	ST0D	071	RCLD	115	P↗S	159	X ²
028	RCL4	072	RCL3	116	ST08	160	RCLA
029	1	073	+	117	P↗S	161	X
030	RCL9	074	ST0D	118	RCL7	162	RCLD
031	-	075	RCL3	119	RCL8	163	3
032	X	076	1	120	RCLD	164	Y ^x
033	ST0E	077	0	121	X	165	RCLB
034	GSBb	078	÷	122	÷	166	X
035	LOG	079	ST03	123	P↗S	167	+
036	RCL9	080	RCL4	124	R/S	168	RCLD
037	LOG	081	-	125	*LBLα	169	4
038	+	082	X<0?	126	RCLD	170	Y ^x
039	RCL6	083	GT0E	127	X ²	171	RCLC
040	RCL7	084	GT0B	128	RCLA	172	X
041	-	085	*LBLE	129	X	173	+
042	RCL8	086	RCLD	130	ST00	174	ST0I
043	-	087	RCL6	131	2	175	RTN
044	RCL5	088	RCLD	132	X	176	R/S

INSTRUÇÕES PARA A UTILIZAÇÃO DO PROGRAMA 1-CALCULADORA HP-97

1) Introduzir o programa 1 na calculadora.

2) Dados a serem armazenados:

Volume de H^+ adicionado	STO 0
Concentração analítica de SCN^-	STO 2
Concentração analítica de $Hg(II)$	STO 3
Concentração analítica do H^+ adicionado	STO 4
0,02958	STO 5
Potencial inicial medido, E_{x_i}	STO 6
Potencial final medido, E_{x_f}	STO 7
Constante de formação do $Hg(SCN)_2 - (10^{16,07})$	STO A
Constante de formação do $Hg(SCN)_3^- - (10^{18,95})$	STO B
Constante de formação do $Hg(SCN)_4^- - (10^{20,94})$	STO C
$P \rightleftharpoons S$ (Memórias secundárias)	
Decremento inicial	STO 2
Decremento limite	STO 3
Potencial de junção (k)	STO 9
$P \rightleftharpoons S$ (Volta às memórias primárias)	

3) Operações:

- Pressionar GSB A - É calculado β_{HNCS} em primeira aproximação.
- Tomar o valor do volume (de H^+) adicionado e armazenar novamente na memória 0 - (STO 0).
- Pressionar novamente GSB A - É calculado um novo valor de β_{HNCS} (agora já mais preciso).

- d) Comparar o novo valor de β_{HNCS} com o calculado anteriormente. Se diferirem, armazenar novamente o valor do volume do H^+ adicionado na memória 0, precionar GSB A...
- e) Repete-se o processo até que o valor de β_{HNCS} não mais varie.

VI.3 - RESULTADOS.

Os cálculos para a determinação da constante de formação do ácido isotiocianico foram sofrendo correções no decorrer deste trabalho.

Inicialmente, a constante de formação foi calculada pelo processo simplificado considerando-se o número médio de ligantes para o complexo de mercúrio/tiocianato (utilizado para indicar as concentrações de SCN^- de equilíbrio) como sendo igual a 4,0.

Mais tarde verificou-se que as constantes da segunda e terceira espécies também eram elevadas, sendo então os valores recalculados.

Finalmente, chegou-se a uma solução ainda mais exata, onde além do número médio de ligantes, também é considerada a pequena variação de $E_x^{\text{O}'}$, como foi descrito anteriormente.

Nas tabelas VI e VII, foram reunidas as concentrações analíticas dos reagentes, os volumes de H^+ adicionados e seus respectivos potenciais, e os valores obtidos

TABELA VI - Determinação de β_{HNCS} em força iônica 2,0 M através dos três métodos de cálculos já descritos:a) considerando $\bar{n} = 4,0$ b) calculando o valor de $\bar{n}$ c) considerando a variação da função $F_O(X)$

C_{SCN^-}	V_H^+ ad.	$E_{\text{med.}}$ (V)	a	b	c
0,28	-----	-0,0090	-----	-----	-----
	0,700	-0,00605	0,120	0,128	0,129
	0,800	-0,0056	0,125	0,134	0,134
	0,900	-0,00515	0,130	0,138	0,139
	1,000	-0,0047	0,134	0,143	0,144
	1,100	-0,0044	0,126	0,134	0,135
	1,200	-0,0040	0,126	0,135	0,136
0,58	-----	-0,04925	-----	-----	-----
	1,750	-0,0423	0,118	0,121	0,122
	2,000	-0,0414	0,118	0,122	0,122
	2,250	-0,0405	0,120	0,123	0,124
	2,500	-0,0396	0,122	0,125	0,126
	2,750	-0,0387	0,124	0,128	0,129
	3,000	-0,03785	0,125	0,129	0,130
0,28	-----	-0,0095	-----	-----	-----
	0,900	-0,0056	0,135	0,144	0,144
	1,000	-0,00525	0,130	0,138	0,139
	1,100	-0,0048	0,134	0,143	0,144
	1,200	-0,0045	0,126	0,135	0,136
	1,300	-0,0041	0,127	0,136	0,137
	1,400	-0,00375	0,125	0,134	0,135
0,58	-----	-0,0562	-----	-----	-----
	2,250	-0,0471	0,136	0,140	0,141
	2,500	-0,04625	0,135	0,141	0,142
	2,750	-0,0454	0,135	0,139	0,139
	3,000	-0,0445	0,137	0,141	0,142
	3,250	-0,04365	0,138	0,142	0,142
	3,500	-0,04285	0,138	0,142	0,142

TABELA VII - Determinação de β_{HNCS} em força iônica 2,0 M através dos três métodos de cálculos já descritos:

a) considerando $\bar{n} = 4,0$

b) calculando o valor de $\bar{n}$

c) considerando a variação da junção $F_o(X)$

C_{SCN^-}	V_{H^+} ad.	$E_{\text{med.}}$ (V)	a	b	c
0,28	-----	-0,0163	-----	-----	-----
	0,350	-0,01515	0,165	0,168	0,169
	0,400	-0,0150	0,164	0,167	0,168
	0,450	-0,01485	0,163	0,167	0,167
	0,500	-0,0147	0,163	0,166	0,167
	0,550	-0,01455	0,162	0,166	0,166
	0,600	-0,0144	0,162	0,166	0,166
0,58	-----	-0,0630	-----	-----	-----
	0,700	-0,06065	0,169	0,170	0,170
	0,800	-0,0603	0,172	0,172	0,172
	0,900	-0,05995	0,173	0,174	0,174
	1,000	-0,0596	0,175	0,175	0,176
	1,100	-0,05925	0,177	0,177	0,178
	1,200	-0,0589	0,179	0,179	0,179
0,28	-----	-0,0168	-----	-----	-----
	0,450	-0,01545	0,154	0,157	0,157
	0,500	-0,0153	0,154	0,157	0,158
	0,550	-0,01515	0,154	0,158	0,158
	0,600	-0,0150	0,155	0,158	0,159
	0,650	-0,01485	0,155	0,158	0,159
	0,700	-0,0147	0,156	0,159	0,160
0,58	-----	-0,06355	-----	-----	-----
	0,900	-0,06065	0,165	0,165	0,166
	1,000	-0,0603	0,168	0,168	0,168
	1,100	-0,05995	0,170	0,170	0,171
	1,200	-0,0596	0,172	0,172	0,173
	1,300	-0,05925	0,174	0,174	0,175
	1,400	-0,05885	0,178	0,178	0,179

para a constante de formação, calculadas através das três maneiras descritas acima.

Na tabela VIII é calculada a média e o desvio de cada grupo de medidas e, finalmente, a média final de todas as séries, efetuadas em força iônica 2,0 M e 4,0 M.

TABELA VIII - Médias parciais e finais da constante de formação do ácido isotiocianico, em força iônica 2,0 M e 4,0 M, mantida com perclorato de sódio, a $25,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

Força Iônica	$[\text{SCN}^-]$	Médias parciais		Médias finais	
		Média	Desvio	Média	Desvio
2,0 M	0,28	$0,136 \pm 0,0050$		$0,135 \pm 0,0070$	
		$0,139 \pm 0,0040$			
	0,58	$0,126 \pm 0,0034$			
		$0,141 \pm 0,0011$			
4,0 M	0,28	$0,167 \pm 0,0012$		$0,168 \pm 0,0069$	
		$0,159 \pm 0,0010$			
	0,58	$0,175 \pm 0,0035$			
		$0,172 \pm 0,0047$			

P A R T E VII

**Estudos Potenciométricos dos Complexos de Tiocianato
de Uranilo.**

VII.1 - ESTUDOS POTENCIOMÉTRICOS DO SISTEMA URANILO/TIOCIANATO

Os complexos de tiocianato de uranilo também foram estudados através do processo competitivo indireto empregado anteriormente, o qual utiliza o sistema $\text{Hg}(\text{SCN})_x^{2-x}/\text{Hg}^0$ como eletrodo indicador de tiocianato de equilíbrio.

Este estudo já havia sido realizado por CHIERICE; porém foram introduzidas modificações que tornaram as medidas bem mais precisas, além de ter sido alterada toda a sistemática de cálculos.

No processo de adições sucessivas aqui adotado, em cada série de medidas determinou-se o potencial inicial, E_{x_i} , para a seguir serem feitas quatro adições de solução de uranilo, medindo-se o potencial correspondente, E_{x_f} .

As alterações efetuadas no método de cálculos foram similares às introduzidas na determinação da constante de formação do ácido isotiocianico, chegando-se finalmente à sistemática que será descrita a seguir.

VII.2 - SISTEMÁTICA DE CÁLCULOS

As considerações feitas a seguir, permitem que se calcule o número médio de ligantes coordenados em cada medida, dando origem assim, à curva de formação das espécies. A partir desta curva normalizada, foram obtidos numerosos valores de $F_o(X)$, sendo então determinadas as constantes de formação dos complexos através do método gráfico e também por meio do método dos mínimos quadrados.

Para calcular $\bar{n}$, em uma primeira aproximação, (a exemplo da equação 99) a concentração de equilíbrio de tiocianato é obtida a partir de:

$$[\text{SCN}^-]_1 = C_{\text{SCN}^-} - 4 C_{\text{Hg(II)}} ,$$

onde C_{SCN^-} é a soma das concentrações analíticas do tiocianato que acompanha os complexos de mercúrio e do tiocianato adicionado.

A concentração de ácido isotiocianico formado é calculada em primeira aproximação a partir de:

$$[\text{HNCS}]_1 = \beta_{\text{HNCS}} \cdot [\text{SCN}^-]_1 \cdot C_{\text{H}^+} \quad (133)$$

onde C_{H^+} é a concentração analítica de ácido na solução.

O número médio de ligantes é calculado através da equação 100:

$$\bar{n}_1 = \frac{2\beta_2 [\text{SCN}^-]_1^2 + 3\beta_3 [\text{SCN}^-]_1^3 + 4\beta_4 [\text{SCN}^-]_1^4}{\beta_2 [\text{SCN}^-]_1^2 + \beta_3 [\text{SCN}^-]_1^3 + \beta_4 [\text{SCN}^-]_1^4}$$

As concentrações de SCN^- e HNCS são recalculadas juntamente com a concentração de H^+ livre na solução. Obtidos estes novos valores, com o auxílio da equação 123 pode-se recalcular o valor de $\bar{n}$, ($\bar{n}_2$).

$$[\text{SCN}^-]_2 = C_{\text{SCN}^-} - \bar{n}_1 \cdot C_{\text{Hg(II)}} - [\text{HNCS}] \quad (134)$$

$$[\text{H}^+]_1 = C_{\text{H}^+} - [\text{HNCS}] \quad (135)$$

$$[\text{HNCS}]_2 = \beta_{\text{HNCS}} \cdot [\text{SCN}^-]_2 \cdot [\text{H}^+]_1 \quad (136)$$

$$\bar{n}_2 = \frac{2\beta_2[\text{SCN}^-]_2^2 + 3\beta_3[\text{SCN}^-]_2^3 + 4\beta_4[\text{SCN}^-]_2^4}{\beta_2[\text{SCN}^-]_2^2 + \beta_3[\text{SCN}^-]_2^3 + \beta_4[\text{SCN}^-]_2^4}$$

A concentração de tiocianato é mais uma vez corrigida, para a seguir ser obtido o valor de $F_{\text{O}}(\text{X})_1$.

$$[\text{SCN}^-]_{2'} = C_{\text{SCN}^-} - \bar{n}_2 \cdot C_{\text{Hg(II)}} - [\text{HNCS}]_2 \quad (137)$$

$$F_{\text{O}}(\text{X})_1 = \beta_2[\text{SCN}^-]_{2'}^2 + \beta_3[\text{SCN}^-]_{2'}^3 + \beta_4[\text{SCN}^-]_{2'}^4 \quad (138)$$

Nesta solução foi medido um potencial, E_{x_i} , que a exemplo das equações 112 a 117, nos levam a:

$$E_{x_i} = E_{\text{S}}^{\text{O}'} - \frac{0,05916}{2} \log F_{\text{O}}(\text{X})_1 + \frac{0,05916}{2} \log C_{\text{Hg(II)}}$$

Ao ser injetado determinado volume de solução de íons urânio, as concentrações são alteradas de acor-

do com seus respectivos fatores de diluição, dados pelas equações 97 e 98:

$$f_1 = \frac{V_a}{V_i + V_a} \quad f_2 = \frac{V_i}{V_i + V_a}$$

A solução que é injetada também encontra-se acidificada para evitar a hidrólise do íon uranilo, e a concentração hidrogeniônica é agora calculada por:

$$[H^+]_2 = [H^+]_1 \cdot f_2 + C_{H^+,M} \cdot f_1 \quad (139)$$

sendo $C_{H^+,M}$ a concentração de íons H^+ que contém a solução de uranilo.

As concentrações de tiocianato e ácido isotiocianico também são afetadas pela diluição, bem como $\bar{n}$ também é alterado.

$$[SCN^-]_3 = [SCN^-]_{2'} \cdot f_2 \quad (140)$$

$$[HNCS]_3 = \beta_{HNCS} \cdot [H^+]_2 \cdot [SCN^-]_3 \quad (141)$$

$$\bar{n}_3 = \frac{2\beta_2[SCN^-]_3^2 + 3\beta_3[SCN^-]_3^3 + 4\beta_4[SCN^-]_3^4}{\beta_2[SCN^-]_3^2 + \beta_3[SCN^-]_3^3 + \beta_4[SCN^-]_3^4} \quad (142)$$

A concentração de tiocianato livre após a diluição pode ser calculada por:

$$[SCN^-]_4 = C_{SCN^-} \cdot f_2 - \bar{n}_3 \cdot C_{Hg(II)} \cdot f_2 - [HNCS]_3 \quad (143)$$

onde $\bar{n}_3 \cdot C_{Hg(II)} \cdot f_2$ corresponde ao tiocianato consumido na

formação dos tiociano-mercuriato(II) complexos, e $[\text{HNCS}]_3$ ao tiocianato consumido para formar ácido isotiocianico.

Após a adição da solução de uranilo, um novo potencial (E_{x_f}) é obtido, o qual corresponde a:

$$E_{x_f} = E_s^{O'} - \frac{0,05916}{2} \log F_O(X)_2 + \frac{0,05916}{2} \log C_{\text{Hg(II)}} \cdot f_2 \quad (144)$$

A equação 144 difere da 118 apenas em relação ao termo ΔE_j que, no caso das medidas anteriores, devia necessariamente ser considerado; já nas medidas do sistema $\text{UO}_2^{++}/\text{SCN}^-$, a variação da concentração de íons H^+ é insignificante, já que o volume maior de solução (volume inicial, V_i) já contém uma determinada concentração hidrogeniônica, que sofre pequena diluição e, somado o fato da solução adicionada já conter uma concentração de íons hidrogênio da mesma ordem de grandeza, pode-se perfeitamente considerar o potencial de junção constante.

Da combinação das equações 117 e 144, obtêm-se o valor de $F_O(X)_2$.

$$F_O(X)_2 = \text{antilog} \left\{ \frac{E_{x_i} - E_{x_f}}{0,02958} + \log F_O(X)_1 + \log f_2 \right\} \quad (145)$$

O valor de $F_O(X)_2$ é calculado através da equação 127.

$$F_O(X)_2 = \beta_2 [\text{SCN}^-]_5^2 + \beta_3 [\text{SCN}^-]_5^3 + \beta_4 [\text{SCN}^-]_5^4$$

A concentração de tiocianato final, $[\text{SCN}^-]_5$, é obtida através de processo iterativo.

No entanto, devem também ser consideradas as pequenas frações de tiocianato que se originam da dissociação do ácido isotiocianico e dos tiociano-mercuriato(II) complexos pois, devido à formação dos complexos de tiocianato de uranilo, diminui a concentração de SCN^- de equilíbrio, dissociando uma pequena parte do HNCS e dos complexos de mercúrio.

A concentração final de ácido isotiocianico pode ser calculada por:

$$[\text{HNCS}]_4 = \beta_{\text{HNCS}} \cdot [\text{H}^+]_2 \cdot [\text{SCN}^-]_5 \quad (146)$$

A fração de tiocianato provinda da dissociação do HNCS, (ΔHNCS), é calculada através de:

$$\Delta[\text{HNCS}] = [\text{HNCS}]_3 - [\text{HNCS}]_4 \quad (147)$$

A pequena parcela de tiocianato resultante da dissociação dos complexos de mercúrio (ΔL), é calculada da mesma forma que nos cálculos da constante de formação do ácido isotiocianico, utilizando as equações 129 a 131.

$$\Delta\text{L} = \bar{n}_4 - \bar{n}_5$$

$$\bar{n}_4 = \frac{2\beta_2[\text{SCN}^-]_4^2 + 3\beta_3[\text{SCN}^-]_4^3 + 4\beta_4[\text{SCN}^-]_4^4}{\beta_2[\text{SCN}^-]_4^2 + \beta_3[\text{SCN}^-]_4^3 + \beta_4[\text{SCN}^-]_4^4}$$

$$\bar{n}_5 = \frac{2\beta_2[\text{SCN}^-]_5^2 + 3\beta_3[\text{SCN}^-]_5^3 + 4\beta_4[\text{SCN}^-]_5^4}{\beta_2[\text{SCN}^-]_5^2 + \beta_3[\text{SCN}^-]_5^3 + \beta_4[\text{SCN}^-]_5^4}$$

Finalmente, o número médio de ligantes coor-

denados pelo íon uranilo, podem ser calculados a partir de:

$$\bar{n}_{(\text{UO}_2^{++}/\text{SCN}^-)} = \frac{[\text{SCN}^-]_4 - [\text{SCN}^-]_5 + \Delta[\text{HNCS}] + \Delta L}{C_M \cdot f_1} \quad (148)$$

VII.3 - OBTENÇÃO E TRATAMENTO DOS DADOS

Os valores de β_2 , β_3 e β_4 referentes aos complexos sucessivos de mercúrio com tiocianato são respectivamente $10^{16,07}$, $10^{18,95}$ e $10^{20,94}$, conforme foi visto na parte IV, onde se considerou também o fato de ser o valor de β_1 desnecessário nestas medidas.

Na figura IX apresenta-se o diagrama de blocos correspondente ao programa de cálculos (programa 2) usado na calculadora HP 97 para o tratamento dos dados experimentais. Vem em seguida a listagem do programa, acompanhada das instruções para o seu uso.

A tabela IX contém os dados experimentais e os valores de $[\text{SCN}^-]$ e $\bar{n}$ resultantes, com base nos quais foi traçada a curva de formação ($\bar{n}$ versus $[\text{SCN}^-]$), que se encontra na figura X. Sobre esta curva foram tomados pontos bem definidos dentro de pequenas faixas, procedendo-se um ajuste destes pontos a curvas potenciais do tipo:

$$y = a x^b$$

obtendo-se uma série de valores de x e y (isto é, $[\text{SCN}^-]$ e $\bar{n}$), com pequenos incrementos, possibilitando que se efetue uma melhor integração, que leva aos valores de $F_0(X)$ corres-

*onde DA = VALOR DO DECREMENTO NO CICLO CORRESPONDENTE.
DB = VALOR DO DECREMENTO LIMITE.

FIGURA IX - Fluxograma do programa 2, utilizado para o cálculo de $[\text{SCN}^-]$ e $\bar{n}$ do sistema $\text{UO}_2^{++}/\text{SCN}^-$.

LISTAGEM DO PROGRAMA 2:

PROGRAMA DE CÁLCULOS PARA A DETERMINAÇÃO DE $[\text{SCN}^-]$ E $\bar{n}$ DO SISTEMA $\text{UO}_2^{++}/\text{SCN}^-$.

001	*LBLA	044	RCLF	087	RCLI	130	RCLF	173	RCLD
002	8	045	-	088	LOG	131	RCL4	174	3
003	RCL0	046	STOD	089	+	132	RCL8	175	Y^X
004	8	047	GSBb	090	RCL6	133	X	176	RCLB
005	+	048	RCL8	091	RCL7	134	RCLD	177	X
006	÷	049	RCL9	092	-	135	X	178	ST+0
007	ST09	050	X	093	RCL8	136	-	179	3
008	RCL2	051	1	094	÷	137	ST0E	180	X
009	RCL3	052	RCL9	095	$+^X$	138	GSBa	181	ST+1
010	4	053	-	096	10^X	139	$P \nrightarrow S$	182	RCLD
011	X	054	RCL7	097	ST00	140	CHS	183	4
012	-	055	X	098	RCL8	141	ST09	184	Y^X
013	STOD	056	+	099	ST03	142	RCL5	185	RCLC
014	RCL4	057	ST08	100	*LBLB	143	RCLD	186	X
015	RCL5	058	RCLD	101	RCLD	144	ST05	187	ST+0
016	X	059	RCL9	102	RCL3	145	R↓	188	4
017	X	060	X	103	-	146	STOD	189	X
018	ST0E	061	STOD	104	STOD	147	GSBa	190	ST+1
019	GSBa	062	RCL4	105	GSBb	148	ST+9	191	RCL1
020	RCL2	063	RCL8	106	RCLI	149	RCLD	192	RCL0
021	RCL1	064	RCLD	107	RCL0	150	RCL5	193	÷
022	RCL3	065	X	108	$X \leq Y?$	151	-	194	ST01
023	X	066	X	109	GT0B	152	RCLF	195	RTN
024	-	067	ST0E	110	GT0D	153	+	196	*LBLb
025	RCLF	068	GSBa	111	*LBLD	154	RCL9	197	RCLD
026	-	069	RCL2	112	RCLD	155	+	198	X^2
027	STOD	070	RCL9	113	RCL3	156	$P \nrightarrow S$	199	RCLA
028	RCL5	071	X	114	+	157	RCL6	200	X
029	RCLF	072	RCL1	115	STOD	158	1	201	RCLD
030	-	073	RCL3	116	RCL3	159	RCL9	202	3
031	ST08	074	RCL9	117	1	160	-	203	Y^X
032	RCL4	075	X	118	0	161	X	204	RCLB
033	RCLD	076	X	119	÷	162	÷	205	X
034	RCL8	077	-	120	ST03	163	R/S	206	+
035	X	078	RCLF	121	RCL4	164	*LBLa	207	RCLD
036	X	079	-	122	-	165	RCLD	208	4
037	ST0E	080	STOD	123	$X < 0?$	166	X^2	209	Y^X
038	GSBa	081	$P \nrightarrow S$	124	GT0E	167	RCLA	210	RCLC
039	RCL2	082	ST05	125	GT0B	168	X	211	X
040	RCL1	083	$P \nrightarrow S$	126	*LBLF	169	ST00	212	+
041	RCL3	084	RCL9	127	RCLD	170	2	213	ST0I
042	X	085	$P \nrightarrow S$	128	R/S	171	X	214	RTN
043	-	086	LOG	129	$P \nrightarrow S$	172	ST01	215	R/S

INSTRUÇÕES PARA A UTILIZAÇÃO DO PROGRAMA 2-CALCULADORA HP-97

1) Introduzir o programa 2 na calculadora.

2) Dados a serem armazenados:

Volume da solução (contendo UO_2^{++}) injetada	STO 0
Concentração analítica de SCN^-	STO 2
Concentração analítica de Hg(II)	STO 3
Constante de formação do HNCS ($0,135$ em $\bar{\mu} = 2,0 \text{ M}$)	STO 4
Concentração analítica de H^+	STO 5
Concentração analítica de UO_2^{++}	STO 6
Concentração analítica de H^+ junto ao metal	STO 7
Constante de formação do Hg(SCN)_2 ($10^{16,07}$)	STO A
Constante de formação do Hg(SCN)_3^- ($10^{18,95}$)	STO B
Constante de formação do Hg(SCN)_4^{2-} ($10^{20,94}$)	STO C
$\text{P} \rightleftharpoons \text{S}$ (memórias secundárias)	
Decremento limite	STO 4
Potencial inicial, E_{x_i}	STO 6
Potencial final, E_{x_f}	STO 7
0,02958	STO 8
$\text{P} \rightleftharpoons \text{S}$ (Volta às memórias primárias)	

3) Operações:

a) Pressionar GSB A - É calculado o valor de $[\text{L}]$ (Concentração de tiocianato livre após a complexação do íon UO_2^{++}).

b) Pressionar R/S - É obtido o valor de $\bar{n}$.

TABELA IX - Medidas potenciométricas do sistema urânio-tiocianato para a obtenção dos valores de $\bar{n}$ e correspondentes $[\text{SCN}^-]$, que deram origem à curva de formação. (Figura X).

$C_{\text{SCN}^-} \text{ (M)}$	$C_{\text{H}^+} \text{ (M)}$	$E_i \text{ (V)}$	$E_f \text{ (V)}$	$V_{\text{adic.}}$	$[\text{SCN}^-]$	$\bar{n}$
0,1606	0,0256	+0,0385	+0,0491	0,1490	0,06640	0,6189
			+0,0574	0,2980	0,05598	0,5130
			+0,0651	0,4470	0,04760	0,4522
			+0,0717	0,5960	0,04145	0,4019
0,2312	0,0262	+0,0072	+0,0164	0,1490	0,1260	0,9557
			+0,0245	0,2980	0,1068	0,8363
			+0,0318	0,4470	0,09197	0,7448
			+0,0387	0,5960	0,07973	0,6760
0,2816	0,0266	-0,0086	+0,0009	0,1490	0,1666	1,299
			+0,0099	0,2980	0,1388	1,170
			+0,0178	0,4470	0,1181	1,041
			+0,0245	0,5960	0,1029	0,9247
0,3824	0,0274	-0,0297	-0,0218	0,1490	0,2574	1,602
			-0,0143	0,2980	0,2211	1,463
			-0,0076	0,4470	0,1929	1,321
			-0,0010	0,5960	0,1686	1,218
0,3824	0,0274	-0,0295	-0,0209	0,1490	0,2539	1,746
			-0,0129	0,2980	0,2159	1,571
			-0,0054	0,4470	0,1854	1,426
			+0,0017	0,5960	0,1605	1,306
0,4832	0,0282	-0,0441	-0,0362	0,1490	0,3430	2,127
			-0,0290	0,2980	0,2964	1,906
			-0,0220	0,4470	0,2572	1,752
			-0,0153	0,5960	0,2245	1,620
0,5840	0,0290	-0,0552	-0,0484	0,1490	0,4379	2,270
			-0,0415	0,2980	0,3808	2,161
			-0,0343	0,4470	0,3325	2,030
			-0,0285	0,5960	0,2925	1,892
0,6848	0,0298	-0,0648	-0,0579	0,1490	0,5244	2,762
			-0,0511	0,2980	0,4570	2,589
			-0,0448	0,4470	0,4022	2,388
			-0,0384	0,5960	0,3532	2,244

$C_{\text{SCN}^-} \text{ (M)}$	$C_{\text{H}^+} \text{ (M)}$	$E_i \text{ (V)}$	$E_f \text{ (V)}$	$V_{\text{adic.}}$	$[\text{SCN}^-]$	$\bar{n}$
0,6848	0,0298	-0,0652	-0,0586	0,1490	0,5275	2,636
			-0,0518	0,2980	0,4597	2,533
			-0,0450	0,4470	0,4006	2,410
			-0,0381	0,5960	0,3484	2,296
0,8359	0,0309	-0,0768	-0,0707	0,1490	0,6656	3,025
			-0,0645	0,2980	0,5870	2,902
			-0,0586	0,4470	0,5207	2,725
			-0,0526	0,5960	0,4610	2,591
1,0879	0,0329	-0,0928	-0,0875	0,1490	0,9014	3,457
			-0,0821	0,2980	0,8076	3,346
			-0,0767	0,4470	0,7235	3,218
			-0,0711	0,5960	0,6457	3,118
1,5919	0,0369	-0,1145	-0,1103	0,1490	1,381	3,980
			-0,1060	0,2980	1,264	3,907
			-0,1016	0,4470	1,155	3,832
			-0,0973	0,5960	1,058	3,711
1,5919	0,0369	-0,1144	-0,1102	0,1490	1,381	3,980
			-0,1059	0,2980	1,264	3,907
			-0,1014	0,4470	1,153	3,864
			-0,0968	0,5960	1,049	3,800
1,8943	0,0393	-0,1246	-0,1208	0,1490	1,670	4,243
			-0,1168	0,2980	1,538	4,253
			-0,1129	0,4470	1,419	4,133
			-0,1086	0,5960	1,299	4,127
2,0197	0,0403	-0,1280	-0,1243	0,1490	1,789	4,393
			-0,1205	0,2980	1,654	4,345
			-0,1173	0,4470	1,547	3,996
			-0,1133	0,5960	1,425	4,028

FIGURA X - Curva de formação do sistema $\text{UO}_2^{++}/\text{SCN}^-$, em força iônica 2,0 M, mantida com NaClO_4 .

pondentes a cada concentração de tiocianato, conforme foi descrito na parte II.

Como já foi mencionado anteriormente, o estudo potenciométrico do sistema $\text{UO}_2^{++}/\text{SCN}^-$ foi também sofrendo sucessivas alterações, com a finalidade de tornar os resultados mais exatos.

A primeira idéia foi a realização deste estudo após o conhecimento prévio da constante de formação do ácido isotiocianico sob as mesmas condições, possibilitando que se trabalhasse em elevada acidez, adotando-se ainda a sistemática de adições sucessivas, o que viria a eliminar possíveis flutuações do potencial de junção (pois estas flutuações, se ocorressem, antes e depois da adição estariam afetando a medida da mesma maneira, eliminando assim automaticamente o erro), e isto veio a aumentar a precisão das medidas.

A determinação gráfica e também através do método dos mínimos quadrados, levou a um conjunto satisfatório de quatro constantes, cujos valores apresentaram-se maiores que os obtidos por CHIERICE.

Em uma segunda etapa, considerou-se também a variação do valor do número médio de ligantes dos complexos de mercúrio, o que por sua vez refletiu em um aumento nos valores do número médio de ligantes complexados pelo íon uranilo, causando conseqüentemente um aumento nos resultados das (quatro) constantes de formação destas espécies. O que no entanto chamou a atenção, foi o fato de terem sido obtidos (em algumas medidas) valores de $\bar{n}$ acima de 4,0, para

concentrações de ligantes acima de 1,3 M, e na época, o facto foi atribuído a eventuais erros de medidas, adotando-se os pontos correspondentes a $[\text{SCN}^-]$ até 1,0 M, já que nesta faixa era atingido um valor máximo de $\bar{n}$ maior que 3,5, sendo portanto este trecho suficiente para representar a formação de um sistema com quatro espécies.

Mais tarde também foram consideradas as pequenas variações do valor de $E_x^{\text{O}'}$, e novamente os valores das constantes foram calculados, chegando-se graficamente e através do método dos mínimos quadrados a resultados aparentemente coerentes, apenas diferindo acentuadamente os valores de β_3 obtidos por um e por outro método.

Ao utilizar os valores das constantes de formação das quatro espécies para determinar as suas respectivas absorvidades molares, obteve-se um valor de ϵ_3 negativo, e por esta razão, voltou-se a analisar a determinação das constantes de estabilidade.

Até aquele momento, julgara-se que o número de espécies existentes eram quatro, não só por ser este o número de espécies determinadas anteriormente, mas principalmente porque através do método gráfico obtivera-se para a função $F_3(X) \times [L]$ uma série de pontos que se encontravam de forma praticamente linear, e esta não linearidade foi atribuída a um provável erro na extrapolação de β_2 já que, para a terceira espécie, o valor obtido graficamente diferiu acentuadamente do valor obtido através do método dos mínimos quadrados.

Com base na figura X o sistema foi então

reanalisado. A tabela X contém os valores de $[\text{SCN}^-]$, $\bar{n}$ e os correspondentes valores de $F_0(X)$ e ainda $F_1(X)$ que o programa de integração já fornece. Nesta tabela também são encontrados os valores de $F_2(X)$, $F_3(X)$ e $F_4(X)$, calculados com a utilização dos valores de β_1 , β_2 e β_3 respectivamente, sendo estes últimos valores, (e ainda β_4 e β_5) obtidos por extrapolação gráfica das respectivas funções, para a condição de concentração de ligante igual a zero.

Nas figuras XI, XII, XIII e XIV, são extrapoladas as respectivas funções, sendo os pontos de $F_4(X)$ versus $[\text{SCN}^-]$ aproximadamente lineares, onde a intersecção da reta média com o eixo das ordenadas corresponde ao valor de β_4 e o coeficiente angular a β_5 . Note-se que apesar dos pontos apresentarem-se aparentemente alinhados e a regressão linear dos pontos correspondentes a $\bar{n} > 3,5$ apresentar um coeficiente de correlação de 0,99985, pode ser também traçada uma curva muito suave, o que indicaria a existência de uma sexta espécie, a exemplo dos complexos de azoteto com uranilo. Por outro lado, poder-se-ia argumentar que na faixa utilizada para esta extrapolação ($\bar{n}$ variando de 3,5 a 4,3) há uma grande influência da quarta e também da terceira espécie, e ainda, que a extrapolação gráfica de β_3 poderia estar afetada de determinado erro.

Graficamente chegou-se ao seguinte grupo de constantes:

$$\beta_1 = 11,5 \qquad \beta_4 = 126$$

$$\beta_2 = 48 \qquad \beta_5 = 92$$

$$\beta_3 = 89$$

TABELA X - Valores de $|\text{SCN}^-|$ e $\bar{n}$ tomados sobre a curva média traçada com base nos valores experimentais (Figura X). A partir destes valores normalizados foram calculados os valores de $F_0(X)$, $F_1(X)$ e após cada extrapolação gráfica $F_2(X)$, $F_3(X)$ e $F_4(X)$.

$[\text{SCN}^-]$	$\bar{n}$	$F_0(X)$	$F_1(X)$	$[\text{SCN}^-]$	$\bar{n}$	$F_0(X)$	$F_1(X)$	$F_2(X)$	$F_3(X)$	$F_4(X)$
0,0100	0,1089	1,1222	-----	0,130	1,093	3,5545	19,650	-----	-----	-----
0,0110	0,1193	1,1345	12,227	0,140	1,154	3,8632	20,451	-----	-----	-----
0,0120	0,1297	1,1468	12,233	0,150	1,214	4,1920	21,280	65,20	-----	-----
0,0130	0,1400	1,1593	12,254	0,160	1,273	4,5423	22,139	66,49	-----	-----
0,0140	0,1503	1,1718	12,271	0,180	1,387	5,3126	23,959	69,22	-----	-----
0,0150	0,1606	1,1845	12,300	0,200	1,499	6,1848	25,924	72,12	-----	-----
0,0160	0,1708	1,1972	12,325	0,220	1,607	7,1713	28,051	75,23	-----	-----
0,0180	0,1912	1,2230	12,389	0,240	1,700	8,2808	30,337	78,49	-----	-----
0,0200	0,2115	1,2492	12,460	0,260	1,793	9,5230	32,781	81,85	-----	-----
0,0220	0,2317	1,2759	12,541	0,280	1,883	10,912	35,400	85,36	-----	-----
0,0240	0,2518	1,3030	12,625	0,300	1,971	12,464	38,213	89,04	-----	-----
0,0260	0,2719	1,3306	12,715	0,330	2,100	15,132	42,824	94,92	142,2	-----
0,0280	0,2919	1,3587	12,811	0,360	2,225	18,265	47,958	101,3	148,0	-----
0,0300	0,3118	1,3873	12,910	0,400	2,365	23,261	55,653	110,4	155,9	-----
0,0320	0,3317	1,4164	13,013	0,430	2,465	27,700	62,093	117,7	162,0	-----
0,0340	0,3515	1,4460	13,118	0,460	2,562	32,817	69,167	125,4	168,2	-----
0,0360	0,3713	1,4762	13,228	0,500	2,687	40,846	79,692	136,4	176,8	-----
0,0380	0,3911	1,5069	13,339	0,540	2,808	50,465	91,602	148,3	185,8	-----
0,0400	0,4107	1,5383	13,458	0,570	2,890	58,880	101,54	158,0	192,9	-----
0,0420	0,4304	1,5701	13,574	0,600	2,945	68,384	112,31	168,0	202,0	-----
0,0440	0,4500	1,6026	13,695	0,650	3,060	86,962	132,25	185,8	212,0	189,2
0,0460	0,4696	1,6357	13,820	0,700	3,160	109,50	155,00	205,0	224,3	193,3
0,0480	0,4891	1,6694	13,946	0,750	3,255	136,63	180,84	225,8	237,0	197,4
0,0500	0,5086	1,7038	14,076	0,800	3,340	169,03	210,03	248,2	250,2	201,5
0,0520	0,5222	1,7386	14,204	0,850	3,420	207,47	242,90	272,2	263,8	205,7
0,0540	0,5389	1,7737	14,328	0,900	3,495	252,80	280,00	298,3	278,1	210,2
0,0560	0,5555	1,8094	14,454	0,950	3,565	305,96	321,01	325,8	292,4	214,1
0,0580	0,5720	1,8455	14,578	1,00	3,630	367,96	366,96	355,5	307,5	218,5
0,0600	0,5886	1,8822	14,703	1,05	3,695	439,96	418,05	387,2	323,0	222,9
0,0620	0,6047	1,9194	14,829	1,10	3,760	523,26	474,78	421,2	339,2	227,5
0,0640	0,6209	1,9571	14,955	1,15	3,810	619,14	537,51	457,4	356,0	232,2
0,0660	0,6371	1,9953	15,080	1,20	3,855	728,83	606,52	495,9	373,2	236,8
0,0680	0,6531	2,0341	15,207	1,25	3,895	853,74	682,19	536,6	390,8	241,5
0,0700	0,6691	2,0735	15,336	1,30	3,935	995,43	764,95	579,6	408,9	246,1
0,0730	0,6929	2,1336	15,529	1,35	3,970	1155,6	855,23	625,0	427,4	250,7
0,0760	0,7166	2,1950	15,724	1,40	4,010	1336,0	953,58	672,9	446,4	255,3
0,0800	0,7479	2,2790	15,988	1,45	4,040	1538,7	1060,5	723,4	465,8	259,9
0,0850	0,7867	2,3876	16,325	1,50	4,075	1765,6	1176,4	776,6	485,7	264,5
0,0900	0,8251	2,5001	16,668	1,55	4,105	2019,0	1301,9	832,5	506,2	269,1
0,0950	0,8632	2,6169	17,020	1,60	4,135	2301,1	1437,6	891,3	527,1	273,8
0,100	0,9009	2,7380	17,380	1,65	4,165	2614,6	1584,0	953,0	548,5	278,5
0,110	0,9674	2,9929	18,117	1,70	4,200	2962,3	1741,9	1018	570,5	283,3
0,120	1,031	3,2648	18,873	1,75	4,230	3347,3	1912,1	1086	593,2	288,1
				1,80	4,260	3772,5	2095,5	1158	616,5	293,1

FIGURA XI - Extrapolação gráfica da função $F_1(X)$ para a obtenção de β_1 para o sistema UO_2^{++}/SCN^- .

FIGURA XII - Extrapolação gráfica da função $F_2(X)$ para a obtenção de β_2 correspondente à segunda espécie dos complexos de tiocianato de uranilo.

FIGURA XIII - Extrapolação gráfica da função $F_3(X)$ para obtenção da constante de formação da terceira espécie dos complexos de UO_2^{++}/SCN^- .

FIGURA XIV - Extrapolação da função $F_4(X)$ para serem obtidos os valores das constantes de formação da quarta e quinta espécies.

O sistema foi também examinado com o auxílio do computador HP 9825-A, através de um processo mais refinado para o método dos mínimos quadrados com equações niveladas, método este desenvolvido por GUTZ e NEVES¹⁰⁸ e que será descrito oportunamente.

A grande facilidade de utilização deste novo processo facultou que se determinassem as constantes em poucos minutos pois, uma vez introduzidos os valores de $[L]$ e $F_0(X)$, indica-se o número de espécies, para a seguir serem calculados os valores das respectivas constantes, a incerteza de cada valor e ainda a percentagem de metal que se encontra complexado em cada espécie.

Pode-se ainda obter o desvio existente entre cada ponto tomado sobre a curva e o respectivo calculado através das constantes obtidas.

O sistema foi então recalculado, considerando-se a existência de 3, 4, 5 e 6 espécies, obtendo-se os seguintes resultados.

Análise para 3 espécies:

$\beta_1 = 21,2$	$s = 15\% (3,28)$	$\alpha\% = 38,64\%$
$\beta_2 = -77,8$	$s = -32\% (25,10)$	$\alpha\% = -34,29\%$
$\beta_3 = 423,9$	$s = 9\% (37,62)$	$\alpha\% = 80,64\%$

Análise para 4 espécies:

$\beta_1 = 9,5$	$s = 6\% (0,57)$	$\alpha\% = 17,35\%$
$\beta_2 = 82,5$	$s = 7\% (6,08)$	$\alpha\% = 36,70\%$
$\beta_3 = -61,3$	$s = -27\% (12,29)$	$\alpha\% = -11,66\%$
$\beta_4 = 345,2$	$s = 3\% (11,05)$	$\alpha\% = 43,48\%$

Análise para 5 espécies:

$\beta_1 = 11,4$	$s = 1\% (0,06)$	$\alpha\% = 20,85\%$
$\beta_2 = 49,0$	$s = 2\% (0,82)$	$\alpha\% = 21,81\%$
$\beta_3 = 88,4$	$s = 4\% (3,25)$	$\alpha\% = 16,81\%$
$\beta_4 = 127,4$	$s = 3\% (4,42)$	$\alpha\% = 16,05\%$
$\beta_5 = 91,4$	$s = 2\% (1,82)$	$\alpha\% = 10,43\%$

Análise para 6 espécies:

$\beta_1 = 11,3$	$s = 0\% (0,04)$	$\alpha\% = 20,56\%$
$\beta_2 = 52,5$	$s = 1\% (0,73)$	$\alpha\% = 23,37\%$
$\beta_3 = 66,7$	$s = 6\% (3,97)$	$\alpha\% = 12,68\%$
$\beta_4 = 178,0$	$s = 5\% (8,64)$	$\alpha\% = 22,42\%$
$\beta_5 = 44,0$	$s = 17\% (7,70)$	$\alpha\% = 5,12\%$
$\beta_6 = 14,1$	$s = 16\% (2,32)$	$\alpha\% = 1,80\%$

Como pode ser visto, os cálculos para o sistema com 3 e 4 espécies levaram a valores de β_2 e β_3 , respectivamente negativos. A análise dos dados para cinco espécies foi a que apresentou melhores resultados, se bem que a possibilidade de existirem seis espécies não deve ser descartada, já que para seis complexos todos os valores foram positivos, e por outro lado, deve-se lembrar que na faixa em que se trabalhou, o sexto complexo envolveria apenas a complexação de 2% do metal o que, sem dúvidas, contribuiria para uma elevada imprecisão. Acrescente-se ainda o fato de terem sido determinadas seis espécies para os complexos de azoteto de uranilo, cabendo assim a especulação sobre a existência da sexta espécie.

Nas condições em que se trabalhou, foram uti

lizados os valores das constantes de formação para a determinação das absorvidades molares, e esta determinação será descrita na parte seguinte.

No estudo espectrofotométrico, a solução do sistema com cinco espécies foi a melhor de todas, coerente com a presente solução, que prevê a formação de cinco complexos sucessivos.

$$\beta_1 = \frac{[\text{UO}_2(\text{SCN})^+]}{[\text{UO}_2^{++}][\text{SCN}^-]} = 11,4 \pm 0,06 \quad K_1 = 11,4$$

$$\beta_2 = \frac{[\text{UO}_2(\text{SCN})_2]}{[\text{UO}_2^{++}][\text{SCN}^-]^2} = 49,0 \pm 0,82 \quad K_2 = 4,30$$

$$\beta_3 = \frac{[\text{UO}_2(\text{SCN})_3^-]}{[\text{UO}_2^{++}][\text{SCN}^-]^3} = 88,4 \pm 3,25 \quad K_3 = 1,80$$

$$\beta_4 = \frac{[\text{UO}_2(\text{SCN})_4^{2-}]}{[\text{UO}_2^{++}][\text{SCN}^-]^4} = 127,4 \pm 4,42 \quad K_4 = 1,44$$

$$\beta_5 = \frac{[\text{UO}_2(\text{SCN})_5^{3-}]}{[\text{UO}_2^{++}][\text{SCN}^-]^5} = 91,4 \pm 1,82 \quad K_5 = 0,72$$

Na figura XV apresenta-se o diagrama de distribuição das espécies.

Deve ser ressaltado que a incerteza que acompanha as constantes se refere à curva média e não aos pontos experimentais pois, se estas curvas forem comparadas com os pontos experimentais, esta incerteza é bem maior.

FIGURA XV - Diagrama de distribuição das espécies no sistema $\text{UO}_2^{++}/\text{SCN}^-$.
 $\beta_1 = 11,4$, $\beta_2 = 49,0$, $\beta_3 = 88,4$, $\beta_4 = 127,4$ e $\beta_5 = 91,4$

Seria interessante um estudo do sistema $\text{UO}_2^{++}/\text{SCN}^-$ em meio de força iônica mais elevada, a fim de que pudessem ser atingidas maiores concentrações de tiocianato, abrangendo uma região de maior predominância das últimas espécies (se este estudo for efetuado em meio de força iônica 4,0 M, não será necessária uma nova determinação da constante de formação do HNCS).

Já está sendo efetuado um estudo por outro integrante do grupo de pesquisa¹⁰⁹, visando a determinação, nas mesmas condições experimentais, do equilíbrio:

possibilitando assim a obtenção do potencial condicional, E_s^0 , do sistema $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^0$, o que possibilitará a determinação precisa das constantes de formação dos complexos de tiocianato de mercúrio.

De posse destas constantes, será possível uma determinação ainda mais precisa das constantes de formação dos complexos de tiocianato de urânio.

P A R T E V I I I

**Estudos Espectrofotométricos dos Complexos de
Tiocianato de Uranilo.**

VIII.1 - ESTUDOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS DOS COMPLEXOS DE TIO- CIANATO DE URANILO

Ao estudar os sistemas $\text{UO}_2^{++}/\text{N}_3^-$ e $\text{UO}_2^{++}/\text{SCN}^-$, CHIERICE destacou a alta sensibilidade do método espectrofotométrico para a determinação de íons uranilo, principalmente no caso do azoteto.

Ambos os sistemas já haviam sido estudados anteriormente de maneira incompleta e em regiões próximas ao visível (em torno de 400 nm). No entanto, ambos os ligantes apresentam na região do ultravioleta absorvidades consideravelmente maiores, situando-se os máximos entre 280 e 310 nm, sendo que CHIERICE se deteve principalmente na associação do azoteto com uranilo, cujos complexos apresentam elevadas absorvidades, sendo que a sexta espécie é da ordem de $10^4 \text{ l.mol.cm}^{-1}$.

A determinação direta das absorvidades molares das diversas espécies, utilizando o método proposto por YATSIMIRSKII¹¹⁰⁻¹¹¹ é bastante complexa, devido ao sistema apresentar um número de incógnitas igual ao dobro do número de espécies formadas no sistema (e terá mais uma se

ϵ_0 não for determinado separadamente), constituídos pelas absorptividades molares ϵ_i , e pelas constantes de formação dos complexos β_i , tornando os cálculos mais complicados e os resultados menos confiáveis.

O conhecimento prévio das constantes de estabilidade das espécies formadas, reduz à metade o número de incógnitas, obtendo-se assim uma maior exatidão para os valores das absorptividades molares das espécies formadas. Este procedimento já havia sido anteriormente adotado por nosso grupo de pesquisa¹¹², obtendo-se bons resultados.

No presente estudo, as mesmas características observadas por CHIERICE para os complexos com tiocianato também foram verificadas, e são:

1. A não absorção do ligante nem do perclorato de sódio, na região em estudo.

2. A existência de uma pequena absorção do íon uranilo não complexado.

3. Uma forte absorção devido aos complexos, a qual aumenta com o número médio de ligantes.

4. O deslocamento do máximo de absorção para comprimentos de ondas maiores, a medida que aumenta a concentração de ligantes.

Em um determinado comprimento de onda, a absorbância medida é dada pela expressão:

$$A = \bar{\epsilon} \cdot b \cdot C \quad (149)$$

onde $\bar{\epsilon}$ é a absorptividade molar média, b é o caminho ótico

percorrido pela luz (em centímetros) e C é a concentração molar da(s) espécie(s) em solução (que absorve(m) neste determinado comprimento de onda).

Em todas as medidas foram utilizadas células espectrofotométricas de quartzo medindo 1,000 cm e as espécies presentes podem ser expressas por $C_{UO_2^{++}}$, podendo então a expressão 149 ser simplificada para

$$A = \bar{\epsilon} \cdot C_{UO_2^{++}} \quad (150)$$

A concentração analítica dos íons uranilo é conhecida e, quando em presença do tiocianato, pode ser expressa por:

$$C_{UO_2^{++}} = [UO_2^{++}] + [UO_2(SCN)^+] + [UO_2(SCN)_2] + \dots [UO_2(SCN)_5^{3-}] \quad (151)$$

Relacionando cada espécie com a sua constante de formação e rearranjando, é obtida a seguinte expressão:

$$C_{UO_2^{++}} = [UO_2^{++}] \cdot \{1 + \beta_1[SCN^-] + \beta_2[SCN^-]^2 + \beta_3[SCN^-]^3 + \beta_4[SCN^-]^4 + \beta_5[SCN^-]^5\} \quad (152)$$

A absorbância medida é a soma das absorbâncias de todas as espécies presentes, e pela lei de Beer-Lambert-Bonger chega-se à seguinte expressão:

$$A = \epsilon_o[UO_2^{++}] + \epsilon_1[UO_2(SCN)^+] + \epsilon_2[UO_2(SCN)_2] + \epsilon_3[UO_2(SCN)_3^-] + \epsilon_4[UO_2(SCN)_4^{2-}] + \epsilon_5[UO_2(SCN)_5^{3-}] \quad (153)$$

Relacionando na equação acima as concentra-

ções de cada espécie formada com as suas respectivas constantes de formação, obtêm-se:

$$A = [\text{UO}_2^{++}] \cdot \{ \epsilon_0 + \epsilon_1 \beta_1 [\text{SCN}^-] + \epsilon_2 \beta_2 [\text{SCN}^-]^2 + \epsilon_3 \beta_3 [\text{SCN}^-]^3 + \epsilon_4 \beta_4 [\text{SCN}^-]^4 + \epsilon_5 \beta_5 [\text{SCN}^-]^5 \} \quad (154)$$

Rearranjando agora a equação 150,

$$A = \bar{\epsilon} C_{\text{UO}_2^{++}} \quad \text{para} \quad \bar{\epsilon} = \frac{A}{C_{\text{UO}_2^{++}}} \quad (155)$$

e substituindo ambos os termos à direita por suas respectivas igualdades das equações 154 e 152, obtêm-se:

$$\bar{\epsilon} = \frac{[\text{UO}_2^{++}] \cdot \{ \epsilon_0 + \epsilon_1 \beta_1 [\text{SCN}^-] + \epsilon_2 \beta_2 [\text{SCN}^-]^2 + \epsilon_3 \beta_3 [\text{SCN}^-]^3 + \epsilon_4 \beta_4 [\text{SCN}^-]^4 + \epsilon_5 \beta_5 [\text{SCN}^-]^5 \}}{[\text{UO}_2^{++}] \cdot \{ 1 + \beta_1 [\text{SCN}^-] + \beta_2 [\text{SCN}^-]^2 + \beta_3 [\text{SCN}^-]^3 + \beta_4 [\text{SCN}^-]^4 + \beta_5 [\text{SCN}^-]^5 \}} \quad (156)$$

ou ainda:

$$\bar{\epsilon} = \frac{\epsilon_0 + \epsilon_1 \beta_1 [\text{SCN}^-] + \epsilon_2 \beta_2 [\text{SCN}^-]^2 + \epsilon_3 \beta_3 [\text{SCN}^-]^3 + \epsilon_4 \beta_4 [\text{SCN}^-]^4 + \epsilon_5 \beta_5 [\text{SCN}^-]^5}{F_{\text{O}}(X)} \quad (157)$$

de onde chega-se facilmente a:

$$\bar{\epsilon} F_{\text{O}}(X) = \epsilon_0 + \epsilon_1 \beta_1 [\text{SCN}^-] + \epsilon_2 \beta_2 [\text{SCN}^-]^2 + \epsilon_3 \beta_3 [\text{SCN}^-]^3 + \epsilon_4 \beta_4 [\text{SCN}^-]^4 + \epsilon_5 \beta_5 [\text{SCN}^-]^5 \quad (158)$$

Rearranjando a equação e dividindo-a por $[\text{SCN}^-]$ obtêm-se a função subsidiária ϕ_1 .

$$\phi_1 = \frac{\bar{\epsilon} F_{\text{O}}(X) - \epsilon_0}{[\text{SCN}^-]} = \epsilon_1 \beta_1 + \epsilon_2 \beta_2 [\text{SCN}^-] + \epsilon_3 \beta_3 [\text{SCN}^-]^2 + \epsilon_4 \beta_4 [\text{SCN}^-]^3 + \epsilon_5 \beta_5 [\text{SCN}^-]^4 \quad (159)$$

onde

$$\lim_{[\text{SCN}^-] \rightarrow 0} \phi_1 = \epsilon_1 \beta_1 \quad (160)$$

Como o valor de β_1 já é conhecido, obtém-se facilmente o valor de ϵ_1 .

O valor de ϵ_2 pode agora ser determinado através da função subsidiária ϕ_2 ,

$$\phi_2 = \frac{\phi_1 - \epsilon_1 \beta_1}{[\text{SCN}^-]} = \epsilon_2 \beta_2 + \epsilon_3 \beta_3 [\text{SCN}^-] + \epsilon_4 \beta_4 [\text{SCN}^-]^2 + \epsilon_5 \beta_5 [\text{SCN}^-]^3 \quad (161)$$

$$\lim_{[\text{SCN}^-] \rightarrow 0} \phi_2 = \epsilon_2 \beta_2 \quad (162)$$

sendo o valor de ϵ_2 determinado com facilidade, pois β_2 é também conhecido, e assim sucessivamente, analogamente ao tratamento de LEDEN, descrito na Parte II.

VIII.2 - RESULTADOS

Os estudos espectrofotométricos dos complexos de tiocianato de uranilo visando a determinação das absortividades molares das diversas espécies formadas, leva a sistemas de difícil resolução.

A utilização dos valores das constantes de formação obtidos por potenciometria diminui o número de incógnitas a serem determinadas, se bem que introduz no cálculo das absortividades molares as incertezas de que estes valores são acompanhados, tornando assim os valores de $\bar{\epsilon}$ afe-

tados de imprecisões maiores (ou no mínimo iguais) às das constantes de estabilidade correspondentes.

Nos estudos espectrofotométricos efetuados por CHIERICE, ao serem colocados em gráfico os valores de $\bar{\epsilon} \times \bar{n}$, foi obtida uma reta em 280 nm, comportamento este que não se repetira no estudo dos complexos de azoteto com urânio.

Com os novos valores, bem mais refinados (se bem que não são considerados definitivos, devendo ser feito um novo estudo para verificar se ocorre a formação da sexta espécie), valores estes obtidos potenciométricamente, a condição de reta não se repetiu, e através de método utilizando mínimos quadrados, foram calculados os valores das absortividades molares das cinco espécies.

A tabela XI apresenta os valores da concentração de metal utilizado, de tiocianato livre, o número médio de ligantes e os valores de absorbância, com suas correspondentes absortividades molares calculadas, para comprimentos de onda de 280, 290 e 300 nm.

Nas figuras XVI, XVII e XVIII são plotados os valores de $\bar{\epsilon}$ versus $\bar{n}$, sendo obtidas curvas. Estas curvas apresentam ascendência mais acentuada em pontos onde é maior o número médio de ligantes, o que poderia ser explicado por uma provável mudança de configuração quando é formada a quinta espécie, ou no caso de existirem seis complexos, estar sendo somada a absortividade molar da sexta espécie (principalmente ao quinto complexo) pois, quanto maior for a concentração de ligantes, maior será a percentagem da sexta

C_{SCN^-} (M)	$C_{UO_2^{++}}$ (M)	$\bar{n}$	$[SCN^-]$ (M)	$\lambda = 280 \text{ nm}$		$\lambda = 290 \text{ nm}$		$\lambda = 300 \text{ nm}$	
				A	$\bar{\epsilon}$	A	$\bar{\epsilon}$	A	$\bar{\epsilon}$
0,0750	$3,069 \times 10^{-4}$	0,705	0,0748	0,3545	1155	0,3354	1093	0,3063	998
0,100	$2,833 \times 10^{-4}$	0,891	0,0997	0,4012	1416	0,3830	1352	0,3516	1241
0,150	$2,833 \times 10^{-4}$	1,21	0,1497	0,5513	1946	0,5301	1871	0,4935	1742
0,200	$2,597 \times 10^{-4}$	1,50	0,1996	0,6082	2342	0,6002	2311	0,5667	2182
0,300	$2,361 \times 10^{-4}$	1,97	0,2995	0,7329	3104	0,7281	3084	0,6904	2924
0,400	$1,889 \times 10^{-4}$	2,36	0,3996	0,6948	3678	0,6991	3701	0,6697	3545
0,500	$1,653 \times 10^{-4}$	2,68	0,4996	0,6759	4089	0,6863	4152	0,6617	4003
0,600	$1,653 \times 10^{-4}$	2,95	0,5995	0,7548	4566	0,7698	4657	0,7450	4507
0,700	$1,416 \times 10^{-4}$	3,17	0,6996	0,6944	4904	0,7142	5044	0,6923	4889
0,800	$1,416 \times 10^{-4}$	3,35	0,7995	0,7421	5241	0,7668	5415	0,7518	5309
0,900	$1,180 \times 10^{-4}$	3,51	0,8996	0,6594	5588	0,6859	5813	0,6694	5673
1,00	$1,180 \times 10^{-4}$	3,64	0,9996	0,6694	5673	0,6987	5921	0,6881	5831
1,10	$1,062 \times 10^{-4}$	3,75	1,0996	0,6306	5938	0,6613	6227	0,6495	6116
1,20	$1,062 \times 10^{-4}$	3,85	1,1996	0,6554	6171	0,6859	6459	0,6817	6419
1,40	$9,443 \times 10^{-5}$	4,00	1,3996	0,6021	6376	0,6364	6739	0,6345	6719
1,50	$9,443 \times 10^{-5}$	4,07	1,4996	0,6216	6583	0,6556	6943	0,6576	6964
1,70	$7,082 \times 10^{-5}$	4,17	1,6997	0,4854	6854	0,5142	7261	0,5156	7281
1,85	$7,082 \times 10^{-5}$	4,24	1,8497	0,5003	7064	0,5316	7507	0,5346	7549
1,99	$7,082 \times 10^{-5}$	4,29	1,9897	0,5072	7162	0,5403	7633	0,5467	7719

TABELA XI - Valores de absorptividade média, calculada a partir das absorções medidas em comprimentos de onda de 280, 290 e 300 nm.

FIGURA XVI - Verificação da relação $\bar{\epsilon} \times \bar{n}$ em $\lambda = 280 \text{ nm}$.

FIGURA XVII - Verificação da relação $\bar{\epsilon} \times \bar{n}$ em $\lambda = 290$ nm.

FIGURA XVIII - Verificação da relação $\bar{\epsilon} \times \bar{n}$ em $\lambda = 300$ nm.

espécie formada, caso exista.

Inicialmente, foi feito o tratamento gráfico do sistema e, através das funções subsidiárias ϕ_i foram obtidos os respectivos valores de ϵ_i , (extrapolados com o auxílio de programa para cálculo de curvas exponenciais), sendo obtidos sistematicamente valores de ϵ_3 maiores que ϵ_4 .

A seguir, foram calculadas as absortividades das diversas espécies através de método utilizando mínimos quadrados, obtendo-se resultados muito próximos aos valores extrapolados graficamente, razão pela qual não serão apresentados os valores obtidos por via gráfica.

Através de método utilizando mínimos quadrados, e com o auxílio das constantes de estabilidade determinadas por potenciometria, o sistema foi analisado, chegando-se aos seguintes valores:

λ	s	$\alpha \cdot \epsilon (\%)$
$\lambda = 280 \text{ nm}$		
$\epsilon_0 = 180$	-----	-----
$\epsilon_1 = 1488$	17% (248)	4,27%
$\epsilon_2 = 3042$	23% (704)	11,16%
$\epsilon_3 = 5448$	24% (1305)	20,88%
$\epsilon_4 = 4457$	23% (1039)	22,26%
$\epsilon_5 = 9798$	5% (502)	41,14%

λ	=	290 nm	s	$\alpha.\epsilon$ (%)
ϵ_0	=	130	-----	-----
ϵ_1	=	1402	18% (246)	3,88%
ϵ_2	=	2963	24% (698)	10,48%
ϵ_3	=	5553	23% (1294)	20,53%
ϵ_4	=	4500	23% (1031)	21,67%
ϵ_5	=	10681	5% (498)	43,24%

λ	=	300 nm	s	$\alpha.\epsilon$ (%)
ϵ_0	=	60	-----	-----
ϵ_1	=	1331	17% (224)	3,75%
ϵ_2	=	2647	24% (637)	9,52%
ϵ_3	=	5757	21% (1182)	21,65%
ϵ_4	=	3707	25% (941)	18,16%
ϵ_5	=	11373	4% (455)	46,83%

Neste mesmo programa são ainda calculados os valores de $\underline{s}$ (absoluto e percentual) e os valores de $\alpha.\epsilon$ (%) que correspondem à percentagem de absorbância causada por cada espécie.

Na figura XIX demonstra-se a incerteza dos valores de ϵ , sem ser considerada a imprecisão de que os valores das constantes de estabilidade são afetados.

Nesta figura, pode ser observado que o valor de ϵ_4 é menor que o de ϵ_3 , o que é pouco provável pois, se considerarmos que cada ligante possui uma oscilação inde-

FIGURA XIX - Demonstração das absortividades molares das cinco espécies determinadas e suas respectivas incertezas em comprimentos de onda de 280, 290 e 300 nm.

pendente dos demais, a entrada da quarta espécie deveria vir a reforçar a absortividade de ϵ_4 , e não diminuí-la.

A análise das medidas potenciométricas para seis espécies levou a uma resolução coerente mas, quando aplicada para as medidas espectrofotométricas, obteve-se valor negativo para ϵ_6 .

Um novo estudo, em condições em que possam ser atingidas maiores concentrações de ligantes é recomendável, para definir a existência ou não da sexta espécie e se chegar aos valores definitivos das constantes de estabilidade, e então, a valores bem mais confiáveis para as absortividades molares das espécies formadas.

P A R T E IX

Parte Experimental

IX.1 - APARELHOS UTILIZADOS

IX.1.1 - Potenciômetro

Para efetuar as medidas de pH, e da variação dos potenciais de junção, bem como para medidas potenciométricas dos sistemas SCN^-/HNCS e $\text{UO}_2^{++}/\text{SCN}^-$, foi utilizado o potenciômetro Orion Research, modelo 801A, com precisão de 0,002 unidades de pH e um décimo de milivolt.

IX.1.2 - Espectrofotômetros

Inicialmente, em um estudo preliminar, foi utilizado o espectrofotômetro Beckman, modelo DB-G. As demais medidas foram feitas com maior precisão em um espectrofotômetro Zeiss, modelo PM Q II, ponto a ponto.

IX.1.3 - Eletrodo gotejante de mercúrio

Para as medidas potenciométricas de tiocianato de equilíbrio, foi utilizado como eletrodo indicador,

um eletrodo gotejante de mercúrio similar ao utilizado em polarografia, cujas características de gotejamento foram mantidas sempre constantes, apesar de não serem tão críticas, por terem sido feitas medidas potenciométricas.

O mercúrio utilizado foi previamente purificado quimicamente e, a seguir, por destilação a vácuo.

IX.1.4 - Eletrodo de prata

Para as medidas da variação do potencial de junção (causado pela presença de íons H^+) foi utilizado um fio de prata eletrolítico. Antes de qualquer medida, foi tomada a precaução de manter este fio imerso em solução contendo NaCl, e sempre se saturou a solução na qual seriam efetuadas as medidas, com AgCl.

IX.1.5 - Eletrodo de vidro

As medidas de pH foram feitas através de um eletrodo de vidro não combinado, modelo Metrohm EA 109. Este foi termostatizado sistematicamente durante uma hora antes de serem efetuadas as medidas, a $25,0 \pm 0,1^\circ C$, em solução de $NaClO_4$ de mesma força iônica em que seriam efetuadas as medidas posteriores.

IX.1.6 - Eletrodo de calomelano saturado

Em todas as medidas potenciométricas foi utilizado o mesmo eletrodo de calomelano saturado, ECS_{NaCl}, modelo Beckman 39.402-C.

IX.2 - REAGENTES E SOLUÇÕES

No decorrer deste trabalho, foram utilizados reagentes P.A., ou estes foram purificados até apresentarem o grau de pureza recomendado.

IX.2.1 - Perclorato de sódio

O perclorato de sódio utilizado inicialmente, foi sintetizado a partir de ácido perclórico e carbonato de sódio¹¹³.

Em outros casos, foram juntadas diversas soluções de NaClO₄, e após três recristalizações sucessivas, onde era separado o sobrenadante, o sal recristalizado foi dissolvido, para a seguir serem efetuados polarogramas em alta sensibilidade, onde verificou-se a inexistência de contaminantes eletroativos em proporções apreciáveis. A seguir, o pH do sal foi corrigido, conforme será descrito na parte IX.3.1. Finalmente a solução foi titulada gravimetricamente, tomando-se volumes de 5,00 ml, secando em estufa a 110°C, até peso constante.

IX.2.2 - Tiocianato de sódio

A solução estoque de tiocianato de sódio foi preparada a partir do produto P.A. (Carlo Erba), que foi diluído em água previamente fervida e desairada, para a seguir ser acondicionado em frasco âmbar, ao abrigo da luz. A padronização desta solução foi feita por argentimetria, utilizando o método de VOLHARD¹¹⁴.

IX.2.3 - Tiocianato de mercúrio

O complexo de tiocianato de mercúrio, utilizado como indicador (de tiocianato de equilíbrio) nas medidas potenciométricas foi preparado da seguinte maneira:

Partiu-se de uma massa conhecida de óxido de mercúrio, HgO, padrão primário¹¹⁵, ao qual foi adicionada uma quantidade de ácido perclórico perfeitamente conhecida, de maneira a manter a seguinte proporção estequiométrica:

A esta solução foi adicionado o dobro de NaSCN necessário para manter a relação estequiométrica, com a finalidade de deslocar a reação no sentido da formação do $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$, conforme:

Esta concentração deve ser perfeitamente conhecida e somada à concentração total de tiocianato.

IX.2.4 - Ácido perclórico

As soluções de ácido perclórico foram preparadas por diluição do produto concentrado P.A. (Qeel - Certified ACS). Estas soluções foram padronizadas com soluções de NaOH, cujo título fora previamente determinado com o auxílio de hidrogenoftalato de potássio, padrão primário¹¹⁶.

IX.2.5 - Perclorato de uranilo

O perclorato de uranilo foi preparado a partir de diuranato de amônio, $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$, ao qual foi adicionado HClO_4 em pequeno excesso, para reprimir a hidrólise do íon uranilo. Esta mistura foi resfriada a uma temperatura próxima a 0°C , para uma melhor precipitação do perclorato de amônio formado, o qual foi separado por filtração, em funil de Gush.

O pH desta solução foi determinado através de medidas potenciométricas, com o auxílio de um eletrodo de vidro, e sua padronização foi feita gravimetricamente a 800°C , utilizando hidróxido de amônio como agente complexante.

A padronização da solução de perclorato de uranilo foi feita por gravimetria. Com o auxílio de NH_4OH em excesso, precipitou-se $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ que foi calcinado a 800°C , para a obtenção de U_3O_8 .

Tomou-se o cuidado de adicionar pequena quantidade de HNO_3 antes da queima do papel, tornando o meio oxi

dante , garantindo assim uma total queima do material orgânico.

Também foram obtidos bons resultados gravimétricos tomando volumes conhecidos da solução, que pipetados diretamente para cadinhos, foram evaporados previamente a 110-120°C durante 12 horas, para a seguir ser adicionado um pouco de HNO_3 , e como no caso anterior, calcinados a 800°C.

A segunda maneira apresenta as desvantagens da demora na evaporação prévia e do precipitado crepitar quando aquecido em temperaturas mais elevadas, aderindo inclusive na tampa do cadinho mas, tem as vantagens de não haver necessidade de uma precipitação quantitativa, não haver perdas na filtração e na lavagem do precipitado e ainda, não ser necessário executar a queima do papel.

IX.3 - DETALHES EXPERIMENTAIS

IX.3.1 - Correção do pH do perclorato de sódio

Neste trabalho, em especial no estudo da constante de formação do ácido isotiocianico, foi de importância que o perclorato de sódio (empregado com a finalidade de manter a força iônica constante) não contivesse quantidades apreciáveis de íons H^+ ou OH^- , pois as concentrações deste reagente sempre foram elevadas.

Para a correção do pH do NaClO_4 , inicialmente

te foi feita uma determinação gravimétrica preliminar da solução estoque de NaClO_4 , para poder assim trabalhar em forças iônicas conhecidas. A seguir, foram preparadas duas soluções, a primeira contendo $1,000 \times 10^{-2}$ M de HClO_4 e 1,99 M de NaClO_4 , a outra com $1,000 \times 10^{-3}$ M de H^+ e 1,99 M do mesmo perclorato de sódio.

Com a primeira solução calibrou-se o potenciômetro em $\text{pH} = 2,000$, para a seguir, medir o pH da segunda solução, a qual continha $1,000 \times 10^{-3}$ M de H^+ .

Caso a solução de perclorato de sódio não esteja neutra, a primeira solução ($\text{pH} = 2,000$) estará afetada de determinado erro; no entanto, a segunda solução será afetada de um fator dez vezes maior.

Através desta medida, não é possível calcular diretamente a concentração de H^+ (ou OH^-) que deve ser adicionado para tornar o NaClO_4 neutro, pois nestas medidas, efetuadas em elevadas forças iônicas, não é avaliada a concentração hidrogeniônica, e sim a atividade dos íons H^+ .

Considerando a medida feita, pode ser calculada a concentração aproximada de H^+ (ou OH^-) que deve ser adicionada ao NaClO_4 . Novamente foram preparadas duas soluções idênticas às anteriores, isto é, contendo $1,000 \times 10^{-2}$ M e $1,000 \times 10^{-3}$ M de H^+ , com força iônica ajustada com perclorato de sódio já corrigido. O potenciômetro foi novamente ajustado para $\text{pH} = 2,000$ com a primeira solução, sendo feita a seguir, a medida da segunda.

Este processo foi repetido tantas vezes quan

tas foram necessárias, até que a segunda solução acusasse $\text{pH} = 3,000$.

IX.3.2 - Medidas potenciométricas com o eletrodo gotejante de mercúrio

Em todas as medidas potenciométricas em que se utilizou o E.G.M., foi mantida a coluna de mercúrio na mesma altura, a fim de manter o fluxo constante.

O tempo de gotejamento foi de aproximadamente cinco segundos, e as leituras de potencial sempre foram feitas quando a gota atingia seu volume máximo, e este valor de potencial se repetia nas gotas seguintes.

IX.3.3 - Medidas espectrofotométricas

Para as medidas espectrofotométricas, foram utilizadas celas de quartzo Beckman de 1,000 cm de espessura. Estas foram inicialmente lavadas com solução contendo 50% de HCl 3,0 M e 50% de álcool etílico, conforme especificações do fabricante.

Em todas as medidas foi utilizado um branco similar à solução medida, somente não contendo íons UO_2^{++} .

Resumo

Abstract

Glossário

RESUMO

Este trabalho inicia com um estudo monográfico do comportamento químico do íon tiocianato, do ácido isotiocianico e uma rápida revisão da literatura sobre a reação uranilo/tiocianato.

Foi feita uma rápida apreciação sobre os métodos de cálculos de constante de estabilidade e uso de métodos indiretos.

A estabilidade dos complexos de tiocianato de mercúrio(II) foi estimada através de medidas potenciométricas com a finalidade de verificar a ordem de variação de seu $\bar{n}$, dentro de larga faixa de concentração de tiocianato, com o propósito de utilizar este sistema como indicador de ligante livre em estudos de equilíbrios.

A formação do ácido isotiocianico foi estudada por um método indireto, utilizando $\text{Hg}(\text{SCN})_x^{2-x}/\text{Hg}$ como sistema indicador para $[\text{SCN}^-]$.

Este estudo foi feito a 25°C e em força iônica 2,0 M e 4,0 M, obtendo-se:

$$\beta_{\text{HNCS}} = 0,135 \pm 0,0070 \text{ (em força iônica 2,0 M).}$$

$$\beta_{\text{HNCS}} = 0,168 \pm 0,0069 \text{ (em força iônica 4,0 M).}$$

sendo:

$$\beta_{\text{HNCS}} = \frac{[\text{HNCS}]}{[\text{H}^+][\text{SCN}^-]}$$

Estes valores de constante foram obtidos através de aproximações sucessivas, envolvendo cálculos iterati-

vos das concentrações livres das espécies reagentes, seguido do tratamento da bem conhecida função $F_O(X)$.

Nas medidas potenciométricas também foi estimado ΔE_j causado pela presença de $[H^+]$, com base na variação de $E_S^{O'}$ de um eletrodo de Cl^- , $AgCl/Ag$, trabalhando-se em condições semelhantes.

O sistema urânio/tiocianato foi também estudado potenciometricamente e da mesma maneira, em meio fortemente ácido, onde a concentração de HNCS formado deve ser considerada. Foi determinada a formação de cinco espécies sucessivas:

$$\begin{array}{ll} \beta_1 = 11,4 \pm 0,06 & K_1 = 11,4 \\ \beta_2 = 49,0 \pm 0,82 & K_2 = 4,30 \\ \beta_3 = 88,4 \pm 3,25 & K_3 = 1,80 \\ \beta_4 = 127,4 \pm 4,42 & K_4 = 1,44 \\ \beta_5 = 91,4 \pm 1,82 & K_5 = 0,72 \end{array}$$

Evidências da existência da sexta espécie foram encontradas, mas seu valor apresentou elevada incerteza.

Foram feitas medidas espectrofotométricas em comprimentos de onda entre 280 e 300 nm para o urânio em meio de concentrações crescentes de tiocianato. O sistema apresenta forte absorção, com absortividades molares médias maiores que $7700 \text{ l.mol.cm}^{-1}$, o que é de interesse analítico.

A combinação das constantes de formação com os dados espectrofotométricos levou às absortividades molares individuais dos complexos.

ABSTRACT

This thesis start with a monographic study on the chemical behaviour as thiocyanate ion, the iso-thiocyanic acid and a revision on the uranyl-thiocyanate reaction.

A short and critical comment on methods on computation of stability constants and use of indirect methods was included.

The stability of mercury(II)/thiocyanate complexes was estimated by potentiometric measurements in order to check the range of its $\bar{n}$ variations, at a wide thiocyanate ion concentration, in order to use this sistem as indicator of the free ligand concentrations in equilibria studies.

The formation of iso-thiocyanic acid was studied by an indirect potentiometric method by using $\text{Hg}(\text{SCN})_x^{2-x}/\text{Hg}$ as an indicator system for $[\text{SCN}^-]$. This was performed at 25°C and ionic strength 2,0 M and 4,0 M.

$$\beta_{\text{HNCS}} = 0,135 \pm 0,0070 \text{ (at ionic strength 2,0 M).}$$

$$\beta_{\text{HNCS}} = 0,168 \pm 0,0069 \text{ (at ionic strength 4,0 M).}$$

being:

$$\beta_{\text{HNCS}} = \frac{[\text{HNCS}]}{[\text{H}^+][\text{SCN}^-]}$$

This constant values were obtained from a systematic approach involving iterative calculation of the free concentrations of the reacting species and final treatment of the well known $F_0(X)$ function.

The potentiometric measurements include an estimation of ΔE_j by the presence of $[H^+]$, on basis of $E_s^{O'}$ changes of a Cl^- , AgCl/Ag electrode, working at comparable conditions.

The system uranyl/thiocyanate was also potentiometrically studied on the same basis at a fairly acid medium, where HNCS formation needs to be corrected. Five ligand stepwise complexes were found:

$$\begin{array}{ll} \beta_1 = 11,4 \pm 0,06 & K_1 = 11,4 \\ \beta_2 = 49,0 \pm 0,82 & K_2 = 4,30 \\ \beta_3 = 88,4 \pm 3,25 & K_3 = 1,80 \\ \beta_4 = 127,4 \pm 4,42 & K_4 = 1,44 \\ \beta_5 = 91,4 \pm 1,82 & K_5 = 0,72 \end{array}$$

Evidences of sixth specie was found, but its formation constant was still of uncertain magnitude.

Spectrophotometric measurements were take at 280-300 nm for uranyl in increasing thiocyanate concentration. The system present strong absorption, with an average molar absorbtivity higher than $7.700 \text{ l.mol.cm}^{-1}$, which is interesting for analytical purposes. The combination of the formation constants with the spectrophotometric data lead to individual molar absortivities of the complexes.

GLOSSÁRIO DE ABREVIações E SÍMBOLOS

[]	concentração molar de equilíbrio
A	absorbância
a	valor genérico ou índice indicando adição
α	fração de cátions metálicos complexados
α_o	fração de cátions metálicos não complexados
b	valor genérico
β	constante global de formação do complexo
C	concentração analítica (mols/l)
c	valor genérico
calc.	índice indicando valor calculado
C_{H^+}, M	concentração analítica de ácido que acompanha o <u>me</u> tal
C_L	concentração analítica de ligante (mols/l)
C_M	concentração analítica de metal (mols/l)
∂	derivada parcial
Δ	variação de
E	potencial
ECS_{NaCl}	eletrodo de calomelano saturado com NaCl
E_j	potencial de junção

$E_{\text{ref.}}$	potencial do eletrodo de referência
E_s	potencial do sistema em meio não complexante
E_s^O	potencial normal do eletrodo (comparado com o ENH)
$E_s^{O'}$	potencial condicional do sistema em meio não complexante
E_x	potencial do sistema em meio complexante
$E_x^{O'}$	potencial condicional do sistema em meio complexante
E_{x_i}	potencial inicial do sistema em meio complexante
E_{x_f}	potencial final do sistema em meio complexante
$E_{1/2}$	potencial de meia onda
exp.	índice indicando valor experimental
ϵ	absortividade molar
$\bar{\epsilon}$	absortividade molar média
ϵ_o	absortividade do íon metálico não complexado
Σ	somatório
$F_i(X)$	função subsidiária de Leden que representa a espécie i
$F_n(X)$	função subsidiária de Leden correspondente à última espécie
$F_o(X)$	grau de complexação
$F_o(X)_1$	grau de complexação inicial

$F_o(X)_2$	grau de complexação final
f_i	fator de nivelamento
f_1	fator de diluição da solução adicionada
f_2	fator de diluição da solução inicial
ϕ	função subsidiária
γ	coeficiente de atividade
i	índice indicando o número de ligantes ou valor <u>ini</u> cial
in	índice indicando valor inicial
K	constante sucessiva de formação
k	potencial de junção causada por 1 mol.l^{-1} de H^+
L	ligante
L'	ligante auxiliar
$\ln$	logarítmo de base e
$\log$	logarítmo de base 10
λ	comprimento de onda (em nm)
λ_o^+	condutância equivalente molar
M	metal ou molar
M'	metal auxiliar
M^{n+}	cátion metálico de número de oxidação n
max.	índice indicativo de valor máximo

med.	índice indicativo de valor medido
mM	milimolar
$\bar{\mu}$	força iônica
N	número de pontos experimentais
n	número de coordenação da última espécie complexa
$\bar{n}$	número médio de ligantes
n_e	número de eletrons
nm	nanometro
S	função residual
s	desvio padrão
V	volt ou volume (em ml)
V_a	volume adicionado
V_i	volume inicial
X	haleta
x	valor variável (de 0 a 4,0)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS^(*)

001. J. Bjerrum, Chem. Rev., 46, 381 (1950).
002. I. Leden, Z. Phys. Chem., ABT. A, 188, 160 (1941).
003. S. Fronaeus, Acta Chem. Scand., 4, 72 (1950).
004. F.J.C. Rossotti e H. Rossotti, Acta Chem. Scand., 9, 1166 (1955).
005. K.B. Yatsimirskii e V.P. Vasil'ev. Instability constants of complex compounds. Pergamon Press, London, 1960.
006. L.G. Sillén e A.E. Martell. Stability constants of metal ion-complexes. The Chemical Society, London, 1964. (Special Publication, 17).
007. P. Senise, Sobre a reação de íons de cobalto(II) e íons azoteto. Faculdade de Filosofia Ciências e Letras da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1955. [Tese-Doutoramento].

(*) De acordo com as normas preconizadas pela INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC). As abreviações dos títulos dos periódicos estão de acordo com o CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE SOURCE INDEX, Columbus, 1975.

008. P. Senise, Mikrochim. Acta, 5, 640 (1957).
009. P. Senise, J. Am. Chem. Soc., 81, 4196 (1959).
010. P. Senise, An. Assoc. Bras. Quim., 18, 77 (1959).
011. P. Senise e E.F.A. Neves, J. Am. Chem. Soc., 83, 4146 (1961).
012. E.F.A. Neves. Estudos sobre a reação entre íons azoteto e cátions metálicos em meio aquoso. Faculdade de Filosofia Ciências e Letras da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1965. [Tese-Doutoramento].
013. P. Senise e E.F.A. Neves, Anal. Chim. Acta, 48, 177 (1969).
014. P. Senise e E.F.A. Neves, An. Acad. Bras. Ciênc., 41, 333 (1969).
015. O.E.S. Godinho. Estudos de reação de íons metálicos com íons azoteto em solução aquosa e seu aproveitamento analítico. Faculdade de Filosofia Ciências e Letras da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1969. [Tese-Doutoramento].
016. P. Senise e O.E.S. Godinho, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 3641 (1970).
017. E.F.A. Neves e L. Sant'Agostino, Anal. Chim. Acta, 49, 591 (1970).

018. P. Senise e E.F.A. Neves, J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 351 (1971).
019. E.F.A. Neves, ibid., 571 (1971).
020. P. Senise e E.F.A. Neves, ibid., 34, 1915 (1972).
021. Id., ibid., 1923 (1972).
022. D.W. Franco. Sobre a formação de complexos de pseudo-haletos 1,2,3,4 tiatriazol-5-tiolato, $CS_2N_3^-$, com íons metálicos em meio aquoso. Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1972. [Tese-Doutoramento].
023. E.F.A. Neves e D.W. Franco, J. Inorg. Nucl. Chem., 36, 3851 (1974).
024. E. Oliveira. Aproveitamento analítico da reação de cobre(II)/azoteto, equilíbrios e dados termodinâmicos. Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1974. [Tese-Doutoramento].
025. R. Tokoro. A existência da onda catalítica no sistema cobalto(II)/azoteto/ácido azotídrico. Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1974. [Dissertação-Mestrado].
026. D.W. Franco, E.F.A. Neves e P. Senise, Eletroanal.Chem., 60, 341 (1975).

027. E.F.A. Neves e D.W. Franco, J. Inorg. Nucl. Chem., 37, 277, (1975).
028. E.F.A. Neves; E. Oliveira e L. Sant'Agostino, Anal. Chem. Acta, 87, 243 (1976).
029. L.A. Azevedo. Estudos sobre o comportamento de cobre(II) e cobre(I) em soluções de tiocianato. Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1976. [Dissertação-Mestrado].
030. R. Tokoro. Estudos sobre a redução polarográfica de ácido azotídrico e das condições de aparecimento de ondas catalíticas. Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 1976. [Tese-Doutoramento].
031. E.F.A. Neves; D.W. Franco e P.F. Romanelli, Anal. Chim. Acta, 92, 393 (1977).
032. E.F.A. Neves e R. Tokoro. Proceedings of XVIII International Conference on Coordination Chemistry. São Paulo, (1977).
033. D.W. Franco; E.F.A. Neves e J.F. Andrade, Anal. Letters, 10, 243 (1977).
034. G.O. Chierice e E.F.A. Neves, An. I Simp. Bras. Eletroquim. Eletroanal., São Paulo, 133 (1978).

035. L.H. Mazo. Estudos potenciométricos no sistema tiocianato-tiocianogênio. Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1978. [Dissertação-Mestrado].
036. Z.L. Santos; E.F.A. Neves e I.G.R. Gutz, An. I Simp. Bras. Eletroquim. Eletroanal., São Paulo, 110 (1978).
037. G.O. Chierice. Potencialidades analíticas dos sistemas $\text{UO}_2^{++}/\text{N}_3^-$ e $\text{UO}_2^{++}/\text{SCN}^-$. Estudos de equilíbrios e novas idéias para o tratamento de dados experimentais. Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1979. [Tese-Doutoramento].
038. E.F.A. Neves; R. Tokoro e M.E.V. Suárez, J. Chem. Research, 11, 4401 (1979).
039. E.F.A. Neves; E. Oliveira e Z.L. Santos, Talanta, 27, 609, (1980).
040. E.F.A. Neves; L. Angnes; G.O. Chierice e L.H. Mazo, An. II Simp. Bras. Eletroquim. Eletroanal., 147 (1980).
041. V.L.S.L. Mendicelli. Equilíbrios no sistema cobalto(II)-tiocianato. Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1980. [Dissertação-Mestrado].
042. Z.L. Santos. Estudos eletroquímicos e espectrofotométricos de complexos de cobre(II) e cobre(I). Novos

procedimentos para tratamento de dados experimentais no cálculo de constantes de equilíbrio. Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1980. [Tese-Doutoramento].

043. M.P. Peters. Estudos de equilíbrios em sistemas mistos Cobre(II)/Aminas Heterocíclicas/Azoteto e aproveitamento Analítico. Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1980. [Tese-Doutoramento].

044. R.G. Tavares. Estudos potenciométricos e de solubilidade do sistema iodo/iodeto. Desenvolvimento de método de cálculo de constantes de equilíbrio. Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1981. [Tese-Doutoramento].

045. S. Ahrlund, Acta Chem. Scand., 3, 374 (1949).

046. Id., Ibid., 783 (1949).

047. Id., Ibid., 1067 (1949).

048. D. Banerjea e K.K. Trepatri, J. Inorg. Nucl. Chem., 18, 199 (1961).

049. E.W. Davies e C.B. Monk, Trans. Faraday Soc., 53, 442 (1957).

050. W. Ostwald, J. Prakt. Chem., 32, 305 (1885).

051. W. Latimer. Oxidation Potentials, Prentice Hall, New York, 1938, p. 128.
052. M. Gorman e J. Connell, J. Am. Chem. Soc., 69, 2063, (1947).
053. T. Suzuki e H. Hagsawa, Bull. Inst. Phys. Chem. Research, (Tokyo), 21, 601 (1942). C.A. 43, 2074 th (1949).
054. T.B.D. Morgan, G. Stedman e P.A.E. Windcup, J. Chem. Soc., 4813 (1965).
055. H. Boughton e R.N. Keller, J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 2851 (1966).
056. S. Tribalat e J.M. Calderó, Bull. Soc. Chim. France, 774 (1966).
057. T.I. Crowell e M.G. Hankins, J. Phys. Chem., 73, 1380 (1969).
058. L.H. Mazo. Estudos potenciométricos no sistema tiocianato-tiocianogênio. Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1978, p. 18. [Dissertação-Mestrado].
059. H.A. Norbury, Adren. Inorg. Chem. Radiochem., 17, 231, (1975).
060. W.F. Griffith, Coord. Chem. Rev., 17, 177 (1975).

061. W. Beck e W.P. Fehlhamer. Complexes of metals with nitrogen containing pseudo-halide ligands. In: C.C. Addison e D.B. Sowerty, Main Group elements groups V and VI. Butterworths, London, 1972, v. 2, p. 253 (MTP International Review of Science).
062. A.A. Newman. Chemistry and biochemistry of thiocyanic acid and its derivates. Academic Press, London, 1975.
063. R.G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., 85, 3533 (1963).
064. J. Chatt e F.A. Hart, J. Chem. Soc., 1416 (1961).
065. U.A. Gregory; J.A.J. Jarvis; B.T. Kilbourn e P.G. Owston, J. Chem. Soc., 2770 (1970).
066. H.E. Williams. Cyanogen compounds, 2. ed., Edward Arnold, London, 1948.
067. I. Beard e B.P. Dailey, J. Chem. Phys., 18, 1437 (1950).
068. A.A. Newman. Chemistry and biochemistry of thiocyanic acid and its derivates. Academic Press, London, 1975. p. 4.
069. E.H.P. Cordfunke, The chemistry of uranium, Elsevier, Amsterdam, 1969.
070. C.J. Rodden. Analytical chemistry of the Manhattan Project, McGraw-Hill, New York, 1950.

071. D. Brown. The Chemistry of the actinides. In: Pergamon Texts in Inorganic Chemistry, Pergamon Press, Oxford, 1973.
072. J.J. Katz e G.T. Seaborg. The Chemistry of the actinides elements, Methuen, London, 1957.
073. J.J. Katz e E. Rabinowitch. The Chemistry of Uranium, McGraw-Hill, New York, 1951.
074. J. De Ment e H.C. Dake. Uranium and atomic powers. Chemical Publishing, New York, 1945.
075. M. Polasek e M. Bartusek, Scr. Fac. Sci. Natur. Univ. Purkyniane Brun., 1 (9), 109, (1971). C.A. 77,131395V (1972).
076. W.K. Yee e H.H. Kwang, Hua Hsuck Hsuck Pao, 29 (1), 37 (1963). C.A. 59, 5843 h (1963).
077. M. Hucleux and P. Dessapt. Comm. Energy At., (France), Rappt., 1087, 22 p.p. (1959). C.A. 54, 11806f (1960).
078. V.P. Markov e E.N. Traggeim, Zh. Neorg. Khim., 5, 1467 (1960).
079. E.B. Sandell. Colorimetric determination of traces of metals, 3 ed. Interscience, New York, 1959.
080. C.E. Crouthamel e C.E. Jonhson, Anal. Chem., 24, 1780 (1952).

081. J.E. Currah e F.E. Beamish, Anal. Chem., 19, 609 (1947).
082. S.D. Conte. Elementos de análise numérica. Edito-
ra Globo, Porto Alegre, 1975. p. 142.
083. D.D. De Ford e D.N. Hume, J. Am. Chem. Soc., 73, 5321
(1951).
084. J.J. Lingane, Chem. Rev., 29, 1 (1941).
085. F.J.C. Rossotti e H.S. Rossotti. The determination of
stabilily constants. Mc Graw-Hill, New York, 1961.
086. H. McConnell e N. Davidson, J. Am. Chem. Soc., 72, 3164
(1950).
087. D.L. McMaster e W.B. Shaap, Proc. Indiana Acad. Sci.,
67, 111 (1958).
088. P. Paoletti; A. Vacca e D. Arenare, J. Phys. Chem., 70,
193 (1966).
089. S.P. Data e A.K. Grzybowski, J. Chem. Soc., (A), 1059
(1966).
090. K. Momoki, H. Sato e H. Ogawa, Anal. Chem., 39, 1072
(1967).
091. W.A.E. Mc. Bryde, Talanta, 21, 979 (1974).
092. M.C. Chattopadhyaya e R.S. Singh. Anal. Chim. Acta, 70,
49 (1974).

093. N.C. Milcken. Nova sistemática de cálculo de constantes de formação de complexos sucessivos mononucleares por resolução de equações simultâneas. Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1977. [Dissertação-Mestrado].
094. G.O. Chierice. Potencialidades analíticas dos sistemas $\text{UO}_2^{++}/\text{N}^-$ e $\text{UO}_2^{++}/\text{SCN}^-$. Estudos de equilíbrio e novas ideias para o tratamento de dados experimentais. Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 1979. p. 36 [Tese-Doutoramento].
095. Z.L. Santos, G.O. Chierice e E.F.A. Neves. II Simp. Bras. Eletroquím. e Eletroanal., São Paulo, 1980. p. 35.
096. Z.L. Santos, R.G. Tavares e E.F.A. Neves. II Simp. Bras. Eletroquím. e Eletroanal., São Paulo, 1980. p. 167.
097. J. Bjerrum. Metal ammine formation in aqueous solution. P. Haase and Son, Copenhagen, 1941.
098. M. Calvin e K.W. Wilson, J. Am. Chem. Soc., 77, 1477 (1955).
099. S. Fronaeus. Komplexsystem has koppar. Lund: Gleerupska Univ. Bokhandeln. (1948). 139 p. C.A., 44, 3394 d (1950).
100. M.E.V. Suárez. [Tese-Doutoramento] - em andamento.

101. H.M. Dawson, J. Chem. Soc., 95, 870 (1909).
102. D.B. Scaife e H.J.V. Tyrrell, J. Chem. Soc., 392 (1958).
103. G.O. Chierice. Potencialidades analíticas dos sistemas $\text{UO}_2^{++}/\text{N}^-$ e $\text{UO}_2^{++}/\text{SCN}^-$. Estudos de equilíbrio e novas idéias para o tratamento de dados experimentais. Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1979. p. 57. [Tese-Doutoramento].
104. L.G. Sillén e A.E. Martell, Stability constants of metal-ion complexes. The Chemical Society, London, 1964. (Special Publication - nº 17).
105. A.M. Golub e L.I. Romanenko, Zh. Neorg. Khim., 5, 1085, (1960). C.A. 57, 123 i (1963).
106. C.J. Nyman e G.S. Alberts, Anal. Chem., 32, 207 (1960).
107. M.T. Beck, Chemistry of complex equilibria. Van Nostrand, London, 1970.
108. I.G.R. Gutz e E.F.A. Neves - Trabalho em fase de redação.
109. M.F.M. Tavares. [Dissertação-Mestrado]. Em andamento.
110. K.B. Yatsimirskii, Zhur. Neorg. Khim., 1, 2306 (1956).
111. K.B. Yatsimirskii e T.I. Ferodorova, Ibid, 1, 2310 (1956).

112. E.F.A. Neves e E. Oliveira, Proceedings of XVIII International Conference of Coordination Chemistry. São Paulo (1977).
113. E.F.A. Neves. Estudos sobre a reação entre íons azoteto e cátions metálicos em meio aquoso. Faculdade de Filosofia Ciências e Letras da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1965. |Tese-Doutoramento|. p. 223.
114. I.M. Kolthoff e P.J. Elwing. Treatise on analytical chemistry, Interscience Publishers, New York, 1966. parte II, v. 4, p. 44.
115. I.M. Kolthoff e P.J. Elwing. Treatise on analytical chemistry, Interscience Publishers, New York, 1966. parte II, v. 3, p. 247.
116. A.I. Vogel. Quantitative Inorganic Analysis, Longmans, 1951. p. 236.