UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Departamento de Química Fundamental

***A Existência de Onda Catalítica no Sistema
Cobalto (II)/ Azoteto/ Acido Azotídrico***

ROBERTO TOKORO
Dissertação de Mestrado

Orientador:
Prof. Dr. EDUARDO ALMEIDA NEVES

SÃO PAULO
1974

À minha esposa e filhos

AGRADECIMENTOS

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

Ao Prof. Dr. Eduardo Almeida Neves, pela orientação precisa e incentivo durante a realização deste trabalho.

Aos professores, bolsistas e funcionários do Instituto de Química, que de diferentes maneiras colaboraram na execução deste trabalho.

GLOSSÁRIO DE SÍMBOLOS E ABREVIATÓES

ads	espécie química adsorvida na superfície da gota de mercúrio
β	constante de formação global.
E.C.S.(NaCl)	eletrodo de calomelano saturado com solução de NaCl saturada
$E_{1/2}$	potencial de meia onda (polarografia)
$E_{ox/red}^o$	potencial normal de sistema de óxido-redução
E_p	potencial correspondente à altura máxima da onda catalítica
h	altura da coluna de mercúrio (cm)
$h_{corrigida}$	altura da coluna de mercúrio corrigida (back pressure)
i_1	altura máxima da onda catalítica (uA)
m	fluxo de mercúrio através do capilar (mg/seg)
$\bar{n}$	número médio de ligante
t	tempo de gotejante (seg)

	página
I - INTRODUÇÃO	1
II - RESULTADOS E DISCUSSÕES	
II.1 - Ondas catalíticas	8
II.2 - Aspecto catalítico da onda	9
II.3 - Estudo da presença de íons de hidrogênio	10
II.4 - Estudo de ânions indiferentes sobre a on da catalítica	15
II.5 - Estudo da influência de outros cations sobre o aparecimento da onda catalítica.	20
II.6 - Formato da onda catalítica	27
II.7 - Primeiras especulações sobre a natureza da onda catalítica	30
II.8 - Estudo da influência do oxigênio	32
II.9 - Estudo da concentração de azoteto	42
II.10- Estudo da concentração de cobalto(II) na solução e outras observações sobre o efei to do oxigênio	46
II.11- Estudo do comportamento de soluções con tendo complexos de azido-cobaltato(III).	50
II.12- Estudo da ação oxidante do ácido azotí - dríco, HN_3 , sobre o cobalto e níquel me tálicos	52
II.13- Estudo da influência das substâncias ten soativas	60
II.14- Estudo da variação da altura da coluna de mercúrio sobre a intensidade da onda cata lítica	70
II.15- Caracterização final e apreciações fi nais sobre a existência de onda catalíti ca de descarga de hidrogênio	76

III - PARTE EXPERIMENTAL

III.1 - Aparelhagem	85
III.2 - Reagentes e soluções	88
III.3 - Alguns detalhes de técnica	90
PERSPECTIVAS DE TRABALHO FUTURO	93
SUMÁRIO	96
SUMMARY	97
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98

" I N T R O D U Ç Ã O "

II - INTRODUÇÃO

O ácido azotídrico, HN_3 , e o seu íon azoteto, N_3^- , foram descobertos em 1890 por THEODOR CURTIUS¹, responsável pela realização dos primeiros estudos e obtenção de diversos sais. Uma propriedade marcante notada desde o início pelos pesquisadores foi a alta explosividade desses compostos. Outra característica observada foi a de halogenóide² do íon azoteto devido à semelhança de suas propriedades com as dos haletos, ressaltando-se a insolubilidade dos azotetos de prata, chumbo, mercúrio(I) e tálio(I) e com semelhanças diversas com os íons tiocianato^{3,4}. Ressaltou-se ainda a reação dos íons N_3^- com cátions férrico, onde se obtém coloração vermelha intensa, aproveitada para fins analíticos^{5,8}.

Extensos estudos já foram realizados sobre o ácido azotídrico e seus compostos derivados, encontrando-se minuciosa revisão em CURTIUS¹, WALDEN⁹, DENNIS e BROWNE¹⁰, AUDRIETH¹¹, BOYER e CANTER¹², ROSENWASSER¹³, EVANS, YOFFE e GRAY¹⁴, GRAY¹⁵, PATAY¹⁶ e DORI e ZIOLO¹⁷.

Outro aspecto, o poder complexante do anion azoteto, fora evidenciado por pesquisadores antigos logrando êxito em isolar alguns complexos^{9,18,19}. Todavia, até 1955, pouco se conhecia quanto à real capacidade complexante desse íon em solução aquosa e, principalmente, quanto à natureza das espécies que se podiam formar com diferentes íons metálicos. Este fato levou levou P. SENISE²⁰ a iniciar uma linha de pes

quiza, começando o trabalho com a reação entre os íons de cobalto e íons de azoteto^{20,21}, onde foram observadas diversas analogias com o íon tiocianato, desenvolvendo também aplicações analíticas^{22,23}. Desta época em diante a literatura vem sendo enriquecida com dados crescentes destacando-se de maneira especial os trabalhos de SENISE e NEVES^{24,29}, NEVES^{30,31}, SENISE e GODINHO^{32,33} e NEVES e SANT'AGOSTINO³⁴.

Dando continuidade ao estudo do poder complexante do íon azoteto por método polarográfico, NEVES³⁵ observou que o azoteto de sódio podia ser utilizado como eletrólito de suporte em soluções aquosas, no intervalo de - 0,10 V a - 1,55 V vs. ECS(NaCl), obtendo-se polarogramas com corrente residual perfeitamente corrigível. Em potenciais mais negativos que - 1,60 V verificou início de processo de redução, provavelmente do íon azoteto, juntamente com cátions de sódio, impedindo sua utilização em eletrólito de suporte nesta região de potencial. Em eletrólito de suporte de azoteto solúvel contendo apreciável teor de HN_3 observou a onda de dissolução anódica do mercúrio, cujo início e intensidade dependiam exclusivamente da concentração efetiva do azoteto e não da acidez, como foi comprovado. A corrente residual em potenciais mais negativos que - 0,65 V é apreciavelmente maior que o azoteto ligeiramente alcalino, mas passível de ser corrigido. Na região de - 0,60 a - 1,0 V deve ocorrer processo lento de redução do HN_3 , por ser a onda obtida muito pequena em relação à concentração da forma ácida. O eletrólito de

suporte constituído de N_3^- e HN_3 é um sistema tampão, sendo a forma ácida, HN_3 , uma reserva de íons de hidrogênio, os quais proporcionam onda que se confunde com a onda relativa à lenta redução do HN_3 . NEVES³⁶ constatou pela primeira vez que no eletrólito de suporte acidulado, a presença de íons metálicos como Mn^{2+} , Co^{2+} e Zn^{2+} , que são reduzidos em potencial mais negativo, produz onda catalítica que pode apresentar intensidade muito elevada como no caso do cobalto(II), fenômeno não observado em azoteto não acidulado. Já os íons de níquel(II) e cádmio não dariam onda catalítica. A explicação dada era de que a onda catalítica poderia ter sua origem na rápida reação do HN_3 , atuando como oxidante³⁷, sobre o metal depositado, regenerando a espécie eletroativa que seria novamente reduzida e assim sucessivamente. Ou poderia ser simplesmente onda catalítica de descarga de hidrogênio como sói acontecer em diversos outros sistemas.

NEVES³⁸ também constatou durante os estudos polarográficos entre os íons azotetos e os íons de cobalto(II) e níquel(II) que a redução do cobalto(II) é irreversível, apresentando elevada sobretensão, conforme ocorre com os metais de transição. A onda polarográfica de cobalto(II) em perclorato de sódio 2,0 M, com $E_{1/2}$ igual a - 1,254 V, deslocou-se de 132 mV para potenciais mais positivos ao se substituir esse eletrólito por azoteto 2,0 M, indicando, pois, diminuição da sobretensão e, por conseguinte, redução mais reversível. O íon níquel(II) também é reduzido irreversível -

mente nas soluções de perclorato 2,0 M apresentando sobretensão muito elevada. Determinou-se o valor de $E_{1/2}$ da onda como sendo - 1,00 V em perclorato de sódio 2,0 M. Foi verificado à semelhança com o cobalto, que o valor de $E_{1/2}$ da onda do níquel se deslocou na direção dos potenciais mais positivos ao se substituir o perclorato por azoteto, este fato podendo ser interpretado também como diminuição da sobretensão. Enquanto que a onda do cobalto recuou de 0,13 V, o deslocamento no caso do níquel foi bem maior, cerca de 0,31 V, acentuando a diferença entre os valores de $E_{1/2}$ das duas ondas permitindo a determinação simultânea desses metais³⁹. Trabalho recente discute o efeito do azoteto na redução polarográfica do níquel⁴⁰.

O comportamento das ondas de cobalto(II) e níquel (II) em meio de azoteto não acidulado e acidulado são totalmente diferentes, sendo que em meio acidulado o cobalto(II) apresenta onda de intensidade bem elevada, de natureza catalítica, fato deveras notável, pois ondas catalíticas com compostos contendo enxofre como tióis ou dissulfetos⁴¹ são bem conhecidas, mas com compostos de nitrogênio e íons simples como Co^{2+} e Ni^{2+} são mais raros⁴² e esse comportamento de azoteto se assemelha muito com o caso do cianeto e cobalto (II) estudado por LIM e ANSON⁴³.

Como a onda catalítica é muito mais intensa que a onda do íon cobalto(II) hidratado, haveria possibilidade de titulação do cobalto(II) em baixa concentração com EDTA, ba-

seando-se no desaparecimento da onda catalítica por complexação.

O presente trabalho procura esclarecer a natureza da onda catalítica que ocorre em meio aquoso contendo azoteto, ácido azotídrico e cobalto(II), extendendo ainda especulações para o caso do níquel(II) sempre que possível. Admite-se, como mais provável, tratar-se de onda catalítica com evolução de hidrogênio, catalisada por um complexo de azido-cobaltato(II). Assim, diversos fatores que possam influir na altura da onda catalítica, como concentração de cobalto(II), azoteto, ácido azotídrico, agentes tensoativos, oxigênio e ânions indiferentes, foram examinados. O presente estudo solucionou parte do problema, mas ao mesmo tempo fez surgir novas incognitas e novas idéias, com novas propostas de trabalho que serão discutidos à parte, no final desta dissertação.

Verificou-se, inclusive, a existência de onda catalítica com evolução de hidrogênio, para o níquel(II) em tampão N_3^-/HN_3 , em determinadas condições experimentais, não observada anteriormente³⁶.

" RESULTADOS E DISCUSSÕES "

II - RESULTADOS E DISCUSSÕES

II.1 - ONDAS CATALÍTICAS

De conformidade com MAIRANOVSKII⁴⁴ ondas catalíticas com evolução de hidrogênio são frequentemente encontradas na prática polarográfica. São devidas à presença, na solução, de certas substâncias catalisadoras onde elas próprias não são, necessariamente, afetadas nos processos de eletrodo e contribuem para a evolução de hidrogênio molecular com simultâneo consumo de íons de hidrogênio. Ondas catalíticas de hidrogênio são observadas em potenciais mais anódicos que as ondas usuais de descargas de hidrogênio nas mesmas soluções. Assim, pode-se dizer que o catalisador diminui a sobretensão acelerando a descarga do íon hidrogênio; daí o nome de ondas catalíticas.

Devido às suas complexidades, as ondas catalíticas devem ser consideradas como um ramo especial e muito interessante da polarografia. A observação das ondas catalíticas de hidrogênio frequentemente torna possível o estudo de certos processos, os quais eram acessíveis apenas pela abordagem de outros métodos. Por exemplo, é possível encontrar a constante de velocidade de certas reações protolíticas rápidas; investigar fenômenos de adsorção associados aos fenômenos catalíticos. Além do significado teórico considerável, as ondas catalíticas de hidrogênio são de grande interesse prático.

Podem ser usadas para propósitos analíticos e, com a ajuda do equipamento convencional polarográfico, podem levar a sensibilidade da ordem de 10^{-7} M, para a espécie eletroativa, significando um aumento da sensibilidade do método de pelo 10 vezes comparado com a polarografia clássica.

O uso das ondas catalíticas de hidrogênio em biologia e medicina é de grande proveito. Foi possível desenvolver com base em seu emprêgo algumas técnicas de diagnósticos, particularmente o já tão conhecido método de BRDICKA que serve como teste sorológico polarográfico para o diagnóstico de cancer.

Revisões pormenorizadas sobre a descarga catalítica do hidrogênio na presença e ausência de cobalto podem ser encontradas em KOLTHOFF & LINGANE⁴⁵, BREZINA & ZUMAN⁴⁶, - BRDICKA⁴⁷, HEYROVSKY & KUTA⁴⁸, MAIRANOVSKII⁴⁴ e CALUSARU⁴⁰.

Interpretações altamente satisfatórias foram feitas, mas há inúmeros pontos ainda obscuros no fenômeno, conforme se considerará nas discussões finais do presente trabalho.

II.2 - ASPECTO CATALÍTICO DA ONDA

Inicialmente procurou-se verificar as condições do aparecimento da onda catalítica em meio de azoteto, ácido azotídrico e íons de cobalto(II). A constatação do caráter ca-

talítico pode ser observada pelo confronto dos polarogramas da figura I, onde a descarga de hidrogênio é antecipada de - 1,20 V para - 0,90 V, aproximadamente 300 mV, quando íons de cobalto(II) são adicionados ao meio de N_3^-/HN_3 .

Quando o meio não é acidulado aparece nitidamente a onda do cobalto(II), com $E_{1/2}$ em - 1,12 V, mais reversível, com menor sobretensão do que aquela obtida em meio não complexante de perclorato, como eletrólito de suporte, onde o valor do $E_{1/2}$ do cobalto(II) é igual a - 1,25 V, figura II.

Outro fato interessante a notar é que a onda catalítica (curva 3 da figura I) começa bem no início da onda polarográfica do cobalto(II) em meio de azoteto não acidulado (curva 3 da figura II), sugerindo a participação de forma reduzida de cobalto no referido processo.

II.3 - INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DE ÍONS DE HIDROGÊNIO

A existência dos íons de hidrogênio na solução é importante para o aparecimento da onda catalítica na presença de cobalto(II). Porém não basta somente a sua presença para causar a onda catalítica, pois num tampão de ácido acético e acetato não há aparecimento de onda catalítica, apesar da reserva ácida, HX , em presença do anion X^- , existirem ambos os sistemas na mesma proporção. Poder-se-ia expressar a descarga de hidrogênio através das seguintes equações:

FIGURA I

Polarogramas na ausência de supressor de máximo e oxigênio:

- (1) Corrente residual do NaN_3 4,0 M.
- (2) NaN_3 4,0 M + HN_3 0,10 M + NaClO_4 0,10 M.
- (3) Solução (2) + cobalto(II) 2 mM.

FIGURA II

Polarogramas na ausência de supressor de
máximo e oxigênio:

- (1) corrente residual do NaClO_4 2,0 M.
- (2) NaClO_4 2,0 M + Co(II) 2 mM.
- (3) NaN_3 2,0 M + Co(II) 2 mM.

Os polarogramas da figura III mostram descargas de hidrogênio em meio acético, bem diferentes daquelas da figura I, quando há cobalto(II) na presença de ácido azotídrico. Em meio de acetato aparece apenas a onda normal do cobalto(II) mesmo quando acidulado. A escolha recaiu sobre este sistema tampão devido ao fato de que o pK_a do ácido acético ($\text{K}_{\text{HAC}} = 1,76 \times 10^{-5}$ a 25°C)⁴⁹ é muito próximo do pK_a do ácido azotídrico ($\text{K}_{\text{HN}_3} = 4,37 \times 10^{-5}$ a 25°C)⁵⁰.

Estes fatos sugerem que a formação de complexos de íons de cobalto(II) com azoteto desempenham um papel primordial no processo. Íons acetatos devem formar complexos, evidentemente, mas sem ação catalítica. De acordo com MAIRANOVSKII⁴⁴, esta ação catalítica depende fundamentalmente da natureza do catalisador formado com os íons de cobalto(II), os quais devem sofrer protonização e coexistir em duas formas: ácida e básica, em termos de BRONSTED. A forma protonada sofreria transferência de um elétron doado pelo eletrodo, levando à descarga de hidrogênio, regenerando-se a forma básica do catalisador. Mais adiante, no capítulo II-15, voltar-se-á ao assunto, analisando o comportamento de cobalto(II) com azoteto nas bases estabelecidas por MAIRANOVSKII⁴⁴.

FIGURA III

Polarogramas na ausência de supressor de
máximo e de oxigênio dissolvido:

(1) Corrente residual do NaAc 3,0 M.

(2) NaAc 2,9 M + HAc 0,10 M + NaClO_4 0,10 M.

(3) Solução (2) + cobalto(II) 2 mM.

II.4 - ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE ÂNIONS "INDIFERENTES"

SOBRE A ONDA CATALÍTICA

A forma ácida, HN_3 , do tampão N_3^-/HN_3 é obtida pela adição de ácido forte, normalmente ácido perclórico, sobre a solução contendo sal de azoteto. Estudos foram realizados com vários ácidos fortes para deslocar o HN_3 a fim de verificar o efeito dos ânions destes ácidos sobre a onda catalítica. Nesta série de estudos fez-se variar a concentração do azoteto de 0 até 3,0 M, procurando-se estudar também o efeito da concentração deste íon sobre a posição da onda catalítica. Manteve-se constante a força iônica, 3,0 M, com o sal sódico de ácido forte utilizado para liberar o HN_3 . A concentração do íon cobalto(II) foi mantida em 2mM e a concentração do HN_3 em 0,10 M. As concentrações molares de azoteto de sódio utilizadas foram as seguintes: 0,0, 0,2, 0,7, 1,5 e 3,0 M. Os ácidos utilizados foram o clorídrico, sulfúrico e perclórico na concentração de 0,10 M e seus correspondentes sais sódicos para manter a força iônica constante em 3,0 M. Excluiu-se desses estudos o uso do ácido nítrico e nitrato porque este ânion participa de ondas catalíticas de outra natureza⁵¹⁻⁵³ podendo introduzir, no presente estudo, complicações adicionais. Nenhuma substância tensoativa como Triton X-100 estava presente nas soluções em estudo.

Os resultados obtidos foram os seguintes:

a) meio de perclorato: verificou-se o aparecimento da on

da catalítica de intensidade elevada em todos os casos em que havia cobalto(II). Quando se aumentava a concentração de azoteto, gradativamente, o potencial de descarga da onda catalítica se deslocava para região de potencial mais negativo, provavelmente influenciado por uma maior complexação do cobalto(II) pelo azoteto. (Figuras IV e V).

- b) meio de cloreto: verificou-se semelhança em tudo ao caso do perclorato.
- c) meio de sulfato: neste caso ocorreu comportamento diferente, quando a concentração de sulfato era relativamente alta (0,7 M para atingir a força iônica 2,1M) havendo desaparecimento da onda catalítica. A explicação deste fato seria que este ânion formaria complexos com cobalto(II) em competição com íons azotetos, apesar da maior estabilidade destes últimos complexos. A competição ocorreria nas menores concentrações de azoteto, quando então a concentração de sulfato atingiria valores elevados (0,7 M) para completar a força iônica. Poderia ainda haver interação entre o ácido-complexo e o ânion sulfato para formar espécie mista sem atividade catalítica. Tal fato vem confirmar o já visto com acetato, onde se ressaltou a importância da natureza do catalisador quando qualquer fator que altere sua natureza poderia inibir o desenvolvimento da corrente catalítica.

FIGURA IV

Polarogramas de cobalto(II) 2 mM, força iônica 3,0 M, na ausência de supressor de máximo e oxigênio, nas seguintes composições de eletrólito de suporte, não acidulado:

- (1) NaN_3 0,0 M + NaClO_4 3,0 M.
- (2) NaN_3 0,2 M + NaClO_4 2,8 M.
- (3) NaN_3 0,7 M + NaClO_4 2,3 M.
- (4) NaN_3 1,5 M + NaClO_4 1,5 M.
- (5) NaN_3 3,0 M + NaClO_4 0,0 M.

FIGURA V

Polarogramas de cobalto(II) 2 mM, força iônica 3,0 M, na ausência de supressor de máximo e oxigênio, nas seguintes composições de eletrólito de suporte, acidulado:

- (1) NaN_3 0,0 M + NaClO_4 3,0 M + HClO_4 0,1 M
- (2) NaN_3 0,1 M + NaClO_4 2,9 M + HN_3 0,1 M
- (3) NaN_3 0,6 M + NaClO_4 2,4 M + HN_3 0,1 M
- (4) NaN_3 1,4 M + NaClO_4 1,6 M + HN_3 0,1 M
- (5) NaN_3 2,9 M + NaClO_4 0,1 M + HN_3 0,1 M

Para melhor verificar a inibição da onda com sulfato, empregou-se menor concentração de eletrólito de suporte, ou seja 0,05 M em sulfato, apenas a quantidade de ácido sulfúrico necessária para deslocar HN_3 0,10 M. Realizado o polarograma, apareceu a onda catalítica no mesmo potencial de sempre ($\sim -1,10$ V) e de intensidade elevada, comprovando assim a ação inibidora da onda resultante da elevada concentração de sulfato.

Nos estudos seguintes deu-se preferência ao uso de ácido perclórico para deslocar o HN_3 ou perclorato de sódio nos casos em que se necessitou ajustar a força iônica do meio. Diga-se de passagem que a força iônica não se mostrou um fator importante nesses estudos, razão pela qual em estudos posteriores foi relegada a segundo plano. Parâmetros importantes seriam a concentração de azoteto, de ácido azotídrico e de cobalto(II).

Em virtude das correntes catalíticas serem elevadas, na presença de cobalto(II) 2 mM, ultrapassando a menor sensibilidade do aparelho, foi impossível fazer uma comparação para escolher a concentração de azoteto que promovesse a máxima ação catalítica. Outra série de soluções foi preparada para tal fim, onde a força iônica não foi mantida constante, mas a concentração de HN_3 foi mantida em 0,10 M e a de cobalto em concentração menor que 2 mM como se verá mais adiante.

Devido à volatilidade do ácido azotídrico, cuida -

dos especiais foram tomados no preparo das soluções a ser polarografadas (ver parte experimental).

II.5 - ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE OUTROS CÁTIONS SOBRE O APARECIMENTO DE ONDA CATALÍTICA

Em prosseguimento ao estudo das condições de existência da corrente catalítica, em meio de azoteto e ácido azotídrico, foram pesquisados outros cátions iniciando-se com o íon cádmio(II) que não apresentou onda catalítica como já fora observado por NEVES³⁶.

O íon zinco(II) apresentou onda catalítica, mas não de maneira acentuada como no caso do cobalto(II), observando-se um aumento aproximado de 40% na altura da onda em meio acidulado, em comparação ao meio não acidulado. O valor de $E_{1/2}$ do zinco(II) foi de -1,09 V, figura VI.

Estudaram-se comparativamente os efeitos de cobalto(II) e níquel(II), 2,0 mM. A concentração de HN_3 foi mantida em 0,10 M, liberado com ácido perclórico, variando-se a concentração de azoteto em: 0,0, 0,20, 0,70, 1,5 e 3,0 M; a força iônica foi mantida em 3,0 M, com perclorato de sódio. No caso do níquel(II) os polarogramas estão nas figuras VII e VIII, onde aparece corrente catalítica de elevada intensidade e em região posterior à descarga do níquel(II). Já o cobalto(II) apresenta corrente catalítica antes da descarga

do metal como está mostrado nas figuras IV e V. O valor do $E_{1/2}$ do níquel em azoteto não acidulado deslocou-se ligeiramente para região mais negativa de potencial à medida que se aumentou a concentração de azoteto. A altura das ondas oscilou um pouco, porém no sentido de aumentar gradativamente.

O aparecimento de corrente catalítica no caso do níquel(II) após a descarga do níquel não era esperado e tinha sido mencionado anteriormente por NEVES³⁶ como não existente. A não observação de onda catalítica por NEVES em estudos precedentes se deu principalmente ao fato de que as soluções em estudo continham supressor de máximo o qual se verificou suprimir a onda catalítica do níquel e exaltar a do cobalto, como será mencionado em detalhes no capítulo II.13. Além do mais a onda normal do níquel em meio ácido ocorre em potenciais bem mais anódico do que a descarga catalítica do hidrogênio, fato este que levaria a imaginar a não existência de efeito catalítico, parecendo à primeira vista que a descarga catalítica fosse simplesmente a onda normal de hidrogênio. No caso do cobalto, ao contrário, seu efeito catalítico era perfeitamente perceptível, visto que a descarga catalítica de hidrogênio ocorria exatamente na região de potencial onde o cobalto(II) se reduzia, em meio não acidulado.

Foram realizadas experiências com mistura de íons de cobalto(II) e níquel(II), nas concentrações de 2,0 mM respectivamente em meio de azoteto 1,0 M e força iônica igual a 2,0 M mantida com NaClO_4 , em meio não acidulado, aparecendo

FIGURA VI

Polarogramas de zinco(II) 2,0 mM, cádmio (II) 2,0 mM, azoteto de sódio 1,0 M, força iônica mantida em 2,0 M com NaCl, na ausência de supressor de máximo e de oxigênio, em meio:

(1) não acidulado.

(2) acidulado com HN_3 0,10 M.

FIGURA VII

Polarogramas de níquel(II) 2,0 mM, força iônica 3,0 M, na ausência de supressor de máximo e de oxigênio, nas seguintes composição de eletrólito de suporte, não acidulado:

- (1) NaN_3 0,0 M + NaClO_4 3,0 M.
- (2) NaN_3 0,2 M + NaClO_4 2,8 M.
- (3) NaN_3 0,7 M + NaClO_4 2,3 M.
- (4) NaN_3 1,5 M + NaClO_4 1,5 M.
- (5) NaN_3 3,0 M + NaClO_4 0,0 M.

FIGURA VIII

Polarogramas de níquel(II) 2,0 mM, força iônica 3,0 M, na ausência de supressor de máximo e de oxigênio, nas seguintes composições de eletrólito de suporte, acidulado com HClO_4 :

- (1) NaN_3 0,0 M + NaClO_4 2,9 M + HClO_4 0,10 M.
- (2) NaN_3 0,1 M + NaClO_4 2,9 M + HN_3 0,10 M.
- (3) NaN_3 0,6 M + NaClO_4 2,4 M + HN_3 0,10 M.
- (4) NaN_3 1,4 M + NaClO_4 1,6 M + HN_3 0,10 M.
- (5) NaN_3 2,9 M + NaClO_4 0,1 M + HN_3 0,10 M.

claramente as ondas do níquel(II) e cobalto(II), figura IX , Curva 1. Em meio acidulado, contendo HN_3 0,10 M, aparece a onda normal do níquel, sem alteração da altura e potencial, e logo em continuidade aparece uma corrente de intensidade elevada de natureza catalítica correspondendo ao níquel, que não permitiu a análise da onda catalítica do cobalto(II) em região mais catódica, figura IX, Curva 2.

A existência de onda catalítica no sistema zinco/ /azoteto/ HN_3 é facilmente explicada com base no alto poder redutor do amalgama em contacto com um sistema fortemente oxidante mas não eletroativo envolvendo o ácido azotídrico:

Assim o amalgama de zinco formado na superfície do eletrodo gotejante reagiria com HN_3 , existente em grande excesso, regenerando o zinco(II), eletroativo, que voltaria a participar do processo. O efeito catalítico é pequeno, muito menor que o observado com íons de cobalto(II) e níquel(II).

Cádmio não reagiria porque seu amalgama apresenta poder redutor muito menor, $E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 = - 0,403 \text{ V}^{55}$. Comportar-se-ia o cobalto e níquel da mesma maneira que o zinco? Estas conjecturas são bem plausíveis e dariam novas interpre

FIGURA IX

Polarogramas de cobalto(II) 2,0 mM, níquel (II) 2,0 mM, azoteto de sódio 1,0 M, força iônica mantida em 2,0 M com NaCl, na ausência de supressor de máximo e de oxigênio, em meio:

(1) não acidulado.

(2) acidulado com HN_3 0,10 M.

tações ao fenômeno catalítico em estudo referente ao cobalto. Note-se que $E_{Ni^{2+}/Ni}^0 = -0,25 \text{ V}^{56}$ e $E_{Co^{2+}/Co}^0 = 0,277 \text{ V}^{57}$, observando-se que esses metais não formam amalgamas como ocorre com cádmio e zinco.

II.6 - FORMATO DA ONDA CATALÍTICA

Com o intuito de determinar qual a melhor concentração de azoteto que desenvolvesse a maior ação catalítica, foi iniciado estudo partindo de soluções contendo baixa concentração de azoteto 0,10 M, mantendo-se a concentração de ácido azotídrico em 0,10 M, Triton X-100 0,0040%, e concentração de cobalto em baixo teor, $2,0 \times 10^{-6} \text{ M}$, pois como já fora observado anteriormente as intensidades de corrente eram elevadas para concentração de cobalto 2,0 mM. Esperava-se que a diminuição do íon metálico ocasionasse também um abaixamento de intensidade de corrente, mais fácil de medir, sem ultrapassar os limites de sensibilidade permitidos pelo aparelho.

Realizado o polarograma da solução com sensibilidade do aparelho relativamente alta ($S = 0,40 \mu\text{A/mm}$) apareceu a corrente catalítica no potencial de $-1,10 \text{ V}$ ainda de intensidade elevada. Em menor sensibilidade ($S = 0,8 \mu\text{A/mm}$) conseguiu-se observar o valor limite da onda catalítica com pico máximo situado em $-1,25 \text{ V}$, com intensidade de $104 \mu\text{A}$,

FIGURA X

Polarogramas de solução de cobalto(II) $2,0 \times 10^{-6}$ M, NaN_3 0,10 M, HN_3 0,10 M, Triton X-100 0,0040%, na ausência de oxigênio dissolvido, apresentando a forma de corcova.

aproximadamente, decrescendo a seguir de maneira bastante si
métrica. O formato da onda, semelhante ao pico de uma curva
de Gauss ou em linguagem polarográfica mais familiar, forma-
to em corcova, apresentou um vale em $- 1,45 \text{ V}$ (não chegando
a zero de intensidade) e depois nova subida, provavelmente
correspondendo à descarga do HN_3 , figura X. Este aspecto da
curva é típico das ondas catalíticas de hidrogênio⁵⁸, fre-
quentemente apresentando um máximo arredondado que é total -
mente diferente do máximo polarográfico de primeira e segun-
da ordem.

MAIRANOVSKI⁵⁹ atribuiu a atividade catalítica dos
complexos às suas poderosas propriedades tensoativas. Levan-
do em consideração os processos de superfície e especialmen-
te o aspecto das ondas catalíticas, ele descreveu estas on-
das pelas equações correspondentes àquelas de adsorção. O
formato das ondas catalíticas é bem diferente das ondas pola-
rográficas de corrente de difusão. A corrente catalítica li
mite não obedece a equação de ILKOVIC e geralmente apresenta
coeficiente de temperatura alto e às vezes baixo. Também qua
se não depende da altura da coluna de mercúrio acima da ex-
tremidade do capilar. Às vezes, ao contrário do que ocorre
com a corrente de difusão, a corrente catalítica aumenta com
a diminuição da coluna. Apresenta relação complicada entre
a corrente catalítica limite e o potencial de meia-onda de
um lado, e a concentração do catalisador e a composição da
solução a ser analisada de outro lado.

BREZINA e GULTJAJ⁶⁰ explicam o aspecto da onda catalítica por um processo de desorção do catalisador e por um retardamento da reação de eletrodo que ocasionaria uma queda da corrente limite.

VON STACKELBERG e FASSBENDER⁶¹ estudaram a agitação do eletrólito ao redor da gota de mercúrio no caso de correntes catalíticas. A agitação foi possível de se explicar pelo aumento do catalisador na parte superior da gota. Esta acumulação aumentaria a carga negativa do eletrodo gotejante na sua parte superior e por conseguinte modificaria a tensão superficial do mercúrio nesta região e por consequência os processos de adsorção seriam afetados e daí a diminuição da corrente. No caso das correntes catalíticas a agitação não é completamente eliminada pela adição de supressores como gelatina.

Existem outras teorias para explicar o formato da onda catalítica, mas o interessante a notar é que todos são unânimes em atribuir o aspecto da onda catalítica ao fenômeno de adsorção.

II.7 - PRIMEIRAS ESPECULAÇÕES SOBRE A NATUREZA DA ONDA CATALÍTICA

A análise do formato desta onda conduziu a uma primeira interpretação viável da onda catalítica, como sendo de adsorção e com possível evolução de hidrogênio molecular, ba

seado no seguinte raciocínio: o íon de cobalto(II) na presença de azoteto formaria complexos²⁰ que seriam submetidos a um potencial negativo no eletrodo gotejante de mercúrio. O complexo seria reduzido a um estado inferior de oxidação, (I) ou (0), que seria estabilizado pela alta concentração de azoteto ou teria condições de ter um período mesmo curto de vida (milisegundos). Esta forma reduzida de cobalto, por sua vez, seria oxidado ao estado (II) ou pela ação oxidante do HN_3 , presente na solução (capítulo II.12), ou pela redução do íon H^+ a hidrogênio molecular, regenerando a espécie eletroativa que seria novamente reduzida e assim sucessivamente, dando origem ao ciclo catalítico.

A experiência, constatando a forma de corcova da onda catalítica, foi repetida várias vezes, obtendo-se polarogramas semelhantes. Observando-se agora diversos polarogramas sucessivos de uma mesma solução, notou-se que a altura máxima atingida na região de potencial $\sim -1,30$ V foi gradativamente diminuindo não havendo reprodutibilidade. Apesar das ondas de adsorção, bem como as ondas catalíticas com evolução de hidrogênio serem classificadas como ondas polarográficas com corrente limite não constante⁶², procurou-se verificar possíveis fatores interferentes e isto levou a pensar sobre a influência de substância de natureza oxidante como oxigênio que normalmente está presente na solução ou ainda tratar de simples fenômeno de adsorção pelas paredes da cela polarográfica, pois em concentrações muito baixas o fa-

tor adsorção torna-se crítico.

II.8 - ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO OXIGÊNIO

Iniciou-se esse estudo com solução de cobalto (II) $2,0 \times 10^{-6} \text{ M}$, em azoteto de sódio 0,10 M e HN_3 0,10 M. Nesta baixa concentração de azoteto tem-se comprovadamente pequena tendência do cobalto(II) a ser oxidado a cobalto(III). Adicionou-se ainda Triton X-100 0,0080% com a intenção de diminuir possíveis efeitos de adsorção do cobalto(II) pelas paredes da cela polarográfica.

Primeiramente foi feito polarograma sem o ácido azotídrico, HN_3 , e na ausência de oxigênio a fim de tentar obter a onda normal do cobalto(II) que deveria aparecer na região de - 1,00 a - 1,30 V, intento que não se atingiu, mesmo em sensibilidade maior do aparelho ($S = 0,04 \mu\text{A/mm}$). A seguir foi feito polarograma da solução sem cobalto(II) e na presença de oxigênio dissolvido, aparecendo tão somente a descarga do HN_3 em potencial próximo de - 1,60 V, bem como a corrente residual devido ao oxigênio em meio acidulado. Finalmente foi feito polarograma da solução com todos os constituintes e na presença de oxigênio, onde não apareceu a onda catalítica. Este fato é interessante de se registrar, pois o oxigênio que certamente está dissolvido na solução inibiu o aparecimento da onda catalítica. A mesma solução foi em seguida borbulhada com nitrogênio diretamente na cela polaro

gráfica, por cinco minutos (não mais, para evitar a eliminação do HN_3) e o polarograma agora apresentou a onda catalítica em $-1,10$ V, de intensidade igual a $100 \mu\text{A}$ com formato de corcova, figura XI, Notou-se neste caso com a repetição sucessiva dos polarogramas da mesma solução um decréscimo gradativo na altura da onda. Estes fatos mostram que o oxigênio parece exercer um efeito supressor na corrente catalítica. A experiência foi repetida outra vez, mas agora na ausência total de oxigênio dissolvido, com o borbulhamento prévio dos reagentes antes de serem misturados para formar a solução em estudo. O polarograma dessa solução revelou a onda catalítica com pico máximo em $-1,10$ V, de intensidade igual a $130 \mu\text{A}$ e formato de corcova semelhante às anteriores. Na repetição sucessiva dos polarogramas desta mesma solução, tomou-se o cuidado de borbulhar ligeiramente a solução com nitrogênio a fim de homogeneizar a solução em volta do eletrodo gotejante de mercúrio, e em cinco ondas sucessivas verificou-se constância da altura das ondas. Esta observação mostrou a real influência do oxigênio. A possível hipótese da adsorção de cobalto(II) pelas paredes da cela não foi a causa da variação da altura.

Continuando o estudo da influência do oxigênio pensou-se em eliminar o oxigênio da solução pela utilização de substâncias como ácido ascórbico, hidroxilamina, ditionito e sulfito de sódio, devido a conhecida ação redutora das mesmas. O ácido ascórbico apesar de recomendado pela literatu-

FIGURA XI

- (1) Polarogramas de solução de NaN_3 0,10 M,
 HN_3 0,10 M, Triton X-100 0,0080% , na
presença de oxigênio dissolvido.
- (2) Solução (1) + cobalto(II) $2,0 \times 10^{-6}$ M.
- (3) Solução (2) borbulhada com nitrogênio.

ra para a eliminação de oxigênio⁶³ quando adicionado à solução que apresentava onda catalítica, inibiu totalmente a mesma, talvez por complexação competitiva com o azoteto. Já a hidroxilamina exaltou ligeiramente a altura da onda catalítica, na presença de oxigênio, parecendo anular a ação inibidora do mesmo, porém a sua utilização não foi realizada tendo em vista que derivados da hidroxilamina como a nitrohidroxilamina apresenta também papel catalítico como foi mostrado por CALUSARU⁴².

Para o estudo do ditionito foram preparadas soluções com baixa concentração de azoteto, 0,10 M, e HN_3 0,10 M e cobalto(II) variando em: $2,0 \times 10^{-6}$, $8,0 \times 10^{-6}$, $1,4 \times 10^{-5}$ e $2,0 \times 10^{-5}$ M, na ausência de supressor, com oxigênio do ar dissolvido e sem ditionito. Nesta série, a primeira solução não revelou nem a onda do cobalto nem a onda catalítica, apenas a descarga do HN_3 em - 1,6 V, confirmando a curva 1 da figura XI. A segunda solução contendo cobalto(II) na concentração de $8,0 \times 10^{-6}$ M, contrariando o observado anteriormente, figura XI curva 1, mostrou uma onda mal definida no potencial de - 1,30 V, correspondente à região da onda catalítica, de intensidade elevada (170 μA), mas de aspecto não semelhante ao de corcova, apresentando desenho irregular no patamar superior como se fôsem duas ondulações. Pela intensidade da corrente parece tratar-se de onda catalítica. Nas demais soluções seguintes idênticos comportamentos foram constatados, mas de intensidades menores, 100 μA e 65 μA respecti

vamente, figura XII. Noutra série de soluções em tudo idêntico à série anterior, na presença de oxigênio e agora contendo ditionito de sódio (5 mg/ml de solução), os polarogramas revelaram logo em - 0,15 V uma onda anódica e no potencial de - 0,60 V onda catódica de elevada intensidade prejudicando o exame da região de potenciais mais negativos. Esta onda não é a catalítica usual, parecendo tratar-se de descarga de algum sub-produto do ditionito em meio ácido como a formação de H_2SO_3 . Assim esse estudo ficou sem efeito em virtude da alteração do comportamento da solução pela presença do ditionito.

Idêntico comportamento se verificou com o sulfito de sódio apresentando onda anódica em - 0,07 V e outra catódica em - 0,60 V, também de intensidade elevada, não permitindo a varredura para potenciais mais catódicos. Neste caso do sulfito é oportuno e interessante mencionar o trabalho de P. SENISE²² que verificou exhaustivamente a influência do SO_2 sobre soluções contendo íons de cobalto(II) e íons de azoteto. Observou que o processo de oxidação de cobalto(II) para cobalto(III) na presença de azoteto era acelerada pela adição de um redutor enérgico como o SO_2 e que a primeira vista poderia ser surpreendente, contudo verificou que se tratava de fenômeno análogo ao estudado por FEIGL na reações induzidas. Decorre deste fato a inconveniência do uso de sulfito de sódio. Pela observação dos fatos a conclusão a que se pode chegar é que realmente o oxigênio tem efeito supressor

FIGURA XII

Polarogramas de solução de NaN_3 0,10 M, HN_3 0,10 M, na ausência de supressor de máximo, com oxigênio dissolvido, sem ditionito, recentemente preparadas, variando-se a concentração de cobalto(II) em:

- (1) cobalto(II) $2,0 \times 10^{-6}$ M.
- (2) cobalto(II) $8,0 \times 10^{-6}$ M.
- (3) cobalto(II) $1,4 \times 10^{-5}$ M.
- (4) cobalto(II) $2,0 \times 10^{-5}$ M.
- (5) comportamento da onda em todas as soluções na presença de ditionito de sódio (5 $\mu\text{g/ml}$ de solução).

sobre a onda catalítica e este efeito é tanto mais acentuado quanto menor fôr a concentração de cobalto.

A fim de obter mais dados a respeito da influência do oxigênio, realizou-se outro tipo de estudo, qual seja a obtenção de curvas eletrocapilares na presença e ausência de oxigênio.

É sabido que oxigênio é reduzido numa primeira etapa a peróxido de hidrogênio. Este seria reduzido numa segunda etapa em potenciais bem mais negativos, na região onde se observam as ondas catalíticas. Assim, presume-se que o efeito do oxigênio normalmente dissolvido, sobre a onda catalítica, seja na verdade devido a esse H_2O_2 formado. Haveria por exemplo oxidação de cobalto(II) a cobalto(III) pelo peróxido de hidrogênio formado no eletrodo e o complexo de azido-cobaltato(III) apresentaria menor poder catalítico, como será mostrado no capítulo II.11.

A presença de H_2O_2 por redução do oxigênio dissolvido diminui a tensão superficial do eletrodo gotejante de mercúrio, que pode ser observado pelo confronto das curvas eletrocapilares das figuras XIII e XIV. Quando os íons de cobalto(II) estão presentes no meio, na presença de oxigênio, há um aumento da tensão superficial. A interpretação é que o peróxido de hidrogênio seria rapidamente consumido pelo cobalto(II) formando cobalto(III), figura XIII, ou ainda poderia haver coordenação⁶⁴ simultânea do grupo peróxido. O fato é que na ausência de oxigênio dissolvido, quer tenha ou

FIGURA XIII

Curvas eletrocapilares para soluções contendo oxigênio dissolvido, apresentando a seguinte composição:

- (1) NaN_3 3,0 M.
- (2) NaN_3 3,0 M - cobalto(II) 2 mM.
- (3) Solução (2) - HN_3 0,10 M.

NOTA: solução(3) sem cobalto(II) apresentou curva eletrocapilar idêntica à da solução (1).

FIGURA XIV

Curvas eletrocapilares para soluções sem oxigênio dissolvido, apresentando a seguinte composição:

(1) NaN_3 3,0 M.

(2) NaN_3 3,0 M + cobalto(II) 2 mM.

(3) NaN_3 3,0 M + cobalto(II) 2 mM + HN_3 0,10 M.

não cobalto(II), a curva eletrocapilar é a mesma, figura XIV. O consumo de H_2O_2 assim formado interferiria de alguma maneira no mecanismo do aparecimento da onda catalítica, isto é, inibiria a formação da espécie intermediária responsável pela ação catalítica.

Pela comparação dos polarogramas da figura X e a curva 1 da figura XII observa-se que neste último caso não apareceu a onda catalítica e as diferenças notadas entre as duas experiências são:

FIGURA X

FIGURA XII (curva 1)

a) ausência de O_2 dissolvido.	a) presença de O_2 dissolvido.
b) presença de Triton X-100.	b) ausência de Triton X-100.

As demais condições são idênticas, ou seja, N_3^- 0,10 M, HN_3 0,10 M, cobalto(II) $2,0 \times 10^{-6}$ M, bem como as condições de leituras no aparelho.

Além do oxigênio dissolvido parece que a presença de Triton X-100 é importante. Enquanto aquele inibe, esta exalta a onda catalítica e pode inclusive superar os efeitos inibidores observados. O efeito intensificador do Triton X-100 passou a princípio despercebido e somente mais tarde se deu conta da sua verdadeira importância, justificando-se melhor exame de sua influência, como será relatado no capítulo II.13.

É oportuno mencionar que o oxigênio presente promove uma oxidação relativamente lenta do cobalto(II), dependendo desta velocidade de reação da concentração do azoteto. Os

efeitos do oxigênio dissolvido, sobre a onda catalítica, conforme discutido acima, nada tem que ver com essa formação de cobalto(III), o qual será considerado no capítulo II.10 e II.11 como um efeito indireto da presença de oxigênio.

II.9 - ESTUDO DA CONCENTRAÇÃO DE AZOTETO

A esta altura do trabalho vale lembrar que a proposição inicial era de estabelecer qual a melhor concentração de azoteto que promoveria máxima ação catalítica. Para atingir tal objetivo, fizeram-se estudos na ausência e presença de oxigênio, mantendo-se o cobalto(II) em $2,0 \times 10^{-6}$ M, HN_3 em 0,10 M e Triton X-100 0,0080%. Variou-se a concentração de azoteto de sódio em: 0,10, 0,40, 1,5 e 3,0 M. A força iônica não foi mantida constante por razões já discutidas no capítulo II.4.

Obtiveram-se polarogramas em duas séries: uma com eliminação de oxigênio pelo borbulhamento de nitrogênio e a outra na presença de oxigênio normalmente dissolvido. Em todos os casos na ausência de ácido azotídrico, com ou sem oxigênio, não se observou a onda catalítica. Quando as soluções foram aciduladas na presença de oxigênio, em todos os casos não apareceu a onda catalítica característica e no seu lugar apareceu uma descarga, cuja onda apresentou-se bastante inclinada, com corrente residual considerável a partir de

- 0,60 V. Dá a impressão que a onda foi inibida (figura XV). Nas soluções aciduladas e sem oxigênio apareceram as ondas catalíticas que, com a utilização de sensibilidade menor do aparelho ($S = 1,0 \mu A/mm$), atingiram um limite dando a forma de corcova. Projetando-se os diversos valores das alturas máximas das correntes contra as concentrações de azoteto, obteve-se um gráfico (figura XVI) indicando a concentração de azoteto 0,40 M como sendo a responsável pela maior ação catalíticata.

O aspecto curioso do gráfico é a diminuição da altura da corrente com o aumento da concentração de azoteto livere na solução. Pensou-se na influência do cátion sódio, Na^+ , sobre a onda catalítica pelo crescente aumento da concentração sódica,⁶⁵ mas isto foi contornado facilmente pela realização de polarogramas de duas soluções onde a concentração de azoteto foi mantida em 0,40 M, HN_3 em 0,10 M e cobalto(II) em $2,0 \times 10^{-6}$ M, Triton X-100 0,0080% e a força iônica mantida em 1,5 e 3,0 M respectivamente com $NaClO_4$, não se observando variação significativa nas alturas das ondas.

A explicação mais plausível, contudo, seria que com o aumento da concentração livre de azoteto na solução haveria formação, em quantidades maiores, de complexos de azido-cobaltato(II) cataliticamente não ativo, em detrimento da forma cataliticamente ativa. Assim, em 0,40 M de azoteto dever-se-ia ter um certo número médio de ligantes, $\bar{n}$, para o cobalto(II) onde uma possível espécie com características ca

FIGURA XV

Aspecto dos polarogramas de soluções de cobalto(II) $2,0 \times 10^{-6} \text{ M}$, HN_3 0,10 M, Triton X-100 0,0080%, na presença de oxigênio dissolvido e azoteto de sódio variando de 0,10 M a 3,0 M. (Não aparece a onda catalítica).

FIGURA XVI

Gráfico mostrando os valores das correntes limites das ondas catalíticas em função da concentração total livre de azoteto na solução, a qual apresenta a seguinte composição: cobalto (II) $2,0 \times 10^{-6}$ M, HN_3 0,10 M, $NaClO_4$ 0,10 M, Triton X-100 0,0080% e na ausência de oxigênio dissolvido.

talíticas atingiria sua porcentagem máxima. Este fato observado é de considerável importância na interpretação da natureza do fenômeno catalítico, como será discutido no capítulo II.15.

II.10 - ESTUDO DA CONCENTRAÇÃO DE COBALTO(II) NA SOLUÇÃO E OUTRAS OBSERVAÇÕES SOBRE O EFEITO DO OXIGÊNIO

A influência da concentração de cobalto(II) sobre a onda catalítica foi estudada mantendo-se a concentração de azoteto fixa em 0,40 M, HN_3 em 0,10 M e a concentração do íon metálico variando de $1,0 \times 10^{-6}$, $2,0 \times 10^{-6}$, $4,0 \times 10^{-6}$ e $2,0 \times 10^{-5}$ M e com Triton X-100 0,0080%.

Nesta série tomou-se cuidado também de observar o comportamento das soluções quanto ao oxigênio. Destarte foram executadas duas séries de soluções: uma foi preparada juntando-se azoteto e cobalto(II) e borbulhadas com nitrogênio, adicionando-se por último o ácido previamente borbulhado; a outra foi preparada com soluções antecipadamente borbulhadas em separado e depois então adicionadas à cela polarográfica.

Em todos os casos observou-se corrente residual considerável a partir de - 0,60 V, com esboço de uma pré-onda, até atingir o potencial de - 1,00 V onde aparecia a onda catalítica, com o formato típico de corcova.

Comparando-se as alturas das correntes nas duas sé

ries, observou-se que as intensidades crescem da solução Ipa ra III e na solução IV ocorre decréscimo, atingindo altura menor que aquela correspondente à solução II. (Figura XVII). É interessante notar que a solução IV apresenta concentração de cobalto 20 vezes maior que a solução I e cinco vezes maior que a solução III e no entanto não foi a solução que apresentou a maior altura de onda. Este comportamento não era o esperado. Aguardava-se, com aumento das concentrações de cobalto, que a altura da onda fosse crescendo até atingir um certo limite em analogia ao observado no caso de cobalto(II) com cisteína⁶⁶.

Outro fato que despertou a atenção foi que as soluções onde foram borbulhadas em separado apresentaram valores de intensidade bem menores que os correspondentes da outra série, borbulhadas juntamente, chegando a ser da ordem de 50% para menos, figura XVII. A interpretação deste fato pode ser pensada em termos de coordenação do oxigênio como azido complexo que assim apresentaria maior atividade catalítica; quando as soluções eram borbulhadas separadamente não formaria o composto coordenado com oxigênio. Ou seria ainda devido à formação de traços de cobalto(III) que funcionaria como catalisador da descarga de cobalto(II) à semelhança ao observado por TRIFONOW e KOBARELOWA⁶⁷ na separação de cobalto(II) no eletrodo gotejante de mercúrio onde traços de cobalto(III) funcionaria como catalisador.

Outro fato a ressaltar neste caso é que a intensi-

GRÁFICO XVII

Gráfico mostrando os valores das correntes limites das ondas catalíticas em função da concentração de cobalto(II) na solução, a qual apresenta a seguinte composição: N_3^- 0,40 M, HN_3 0,10 M, NaClO_4 0,10 M, Triton X-100 0,0080% e na ausência de oxigênio dissolvido.

(1) Soluções borbulhadas juntamente.

(2) Soluções borbulhadas separadamente.

NOTA: há evidência de que oxigênio coordenado aumenta a intensidade da onda.

dade maior de corrente correspondeu à solução III, com cobalto(II) $4,0 \times 10^{-6}$ M. Intrigado com a repetição do evento, de que nesta ordem de grandeza de concentrações de cobalto (II) ocorria a máxima ação catalítica, procurou-se dar uma explicação para o ocorrido. Sabe-se que os íons de cobalto(II) em meio de azoteto formam complexos sucessivos⁶⁸, porém nas condições do trabalho polarográfico não se conhece a composição exata da solução. Entretanto, conhece-se o valor da constante de formação do complexo de azoteto e cobalto(II) na proporção de 1:1, cujo valor da constante $\beta_1 = 5,41 \pm 0,11$.⁶⁹ Outro sistema bem estudado é do zinco(II) com tiocianato cujas constantes de formação são: $\beta_1 = 5,5$, $\beta_2 = 14$, $\beta_3 = 20$ e $\beta_4 = 48$ ⁷⁰. Comparando os valores dos β_1 dos dois sistemas, isto é, Co(II)/N_3^- e Zn(II)/SCN^- , observa-se que são bem próximos. É possível, pois, admitir que o comportamento da solução do sistema Co(II)/N_3^- seja razoavelmente próximo daquele do sistema Zn(II)/SCN^- . Portanto a composição do sistema zinco/tiocianato pode dar uma idéia da composição do sistema cobalto/azoteto. Verificando-se os dados do diagrama de composição do sistema Zn(II)/SCN^- ⁷⁰, sobressai que na concentração vizinha de 0,43 M do ligante livre de SCN^- corresponde à máxima formação da espécie Zn(SCN)_2 , onde se tem $\bar{n}$ igual a 2,0. Espera-se pois que em torno da concentração de 0,40 M de azoteto livre na solução se atinja também o máximo de formação da espécie $\text{Co(N}_3)_2$. Como o máximo de ação catalítica foi encontrado para a concentração de N_3^- 0,40 M é

provável que a espécie $\text{Co}(\text{N}_3)_2$ seja o responsável pela ação catalítica, como acontece com o $\text{Co}(\text{CN})_2^{71}$ sendo isto um forte indício da formação de hidreto complexo^{72,73}.

Neste estudo as soluções ficaram sob ação relativamente rápida do oxigênio dissolvido. Não há pois oxidação quantitativa do cobalto(II) a cobalto(III). Esta oxidação é lenta verificando-se não ter sido completado até 24 horas depois, para cobalto(II) em azoteto de sódio 0,40 M. Em concentrações mais elevadas de azoteto, 3,0 M por exemplo, esta oxidação é mais rápida. No capítulo seguinte procurou-se distinguir os efeitos reais do oxigênio daqueles resultantes na presença de cobalto(III) que, naturalmente requer oxigênio para sua formação.

II.11 - ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO COBALTO(III) SOBRE A ONDA CATALÍTICA

Para este estudo foram utilizadas duas séries de soluções: uma com azoteto de sódio 3,0 M e a outra 0,40 M e cobalto(II) variando em $2,0 \times 10^{-6}$, $8,0 \times 10^{-6}$, $3,2 \times 10^{-5}$ e $1,28 \times 10^{-4}$ M, nas duas séries. As soluções foram deixadas em repouso durante 3 dias a fim de serem oxidadas para cobalto(III). Há formação apreciável de cobalto(III) conforme verificação espectral e simples observação visual de mudança de cor. Os polarogramas de cobalto(III) assim obtidos foram re-

lizados em presença e ausência de oxigênio, sendo o ácido HN_3 liberado na hora da leitura.

Não há onda catalítica nas soluções contendo cobalto(III) e oxigênio. Na série correspondente ao azoteto de concentração igual a 0,40 M, em condição sem oxigênio e com HN_3 , apenas a última solução apresentou onda catalítica no potencial de - 1,10 V, mas de pequena intensidade, 5,5 μA . Analogamente, na série de azoteto 3,0 M somente o último balaço apresentou onda catalítica, de intensidade menor ainda, 2,0 μA , (cobalto(III) $1,28 \times 10^{-4}\text{M}$). Desta observação pode-se depreender que o complexo de azido-cobaltato(III) em meio acidulado, na ausência de oxigênio, pode dar onda catalítica, porém não tão intensa e de maneira típica como ocorre com o cobalto(II). Fica mais uma vez demonstrado o efeito inibidor do oxigênio dissolvido, em excesso, efeito diferente daquele pequeno teor que se admite coordenar ao cobalto(II), conforme discutido no capítulo anterior.

Parece que o complexo de azido-cobaltato(II) deve ser, pois, o precursor da espécie cataliticamente ativa antes que tome parte no ciclo catalítico, já que se comprovou baixa atividade do cobalto(III), mesmo na ausência de oxigênio. Por conseguinte, o complexo azido-cobaltato(III) precursor da espécie cobalto(II) não apresentaria onda catalítica com tanta evidência, apesar de que esse complexo de cobalto(III) no potencial de - 1,10 V, na superfície da gota de mercúrio ser reduzido a cobalto(II)⁷⁴. Isto ocorre por ser

o potencial formal do sistema Co(III)/Co(II) , em azoteto, bem mais positivo do que o do cobalto(II)/cobalto, no mesmo eletrólito de suporte.

Observou-se ainda que as soluções contendo o complexo cobaltato(III) eram reduzidas mesmo pelo mercúrio metálico. Assim, a onda polarográfica será devida exclusivamente à redução de cobaltato(II).

Acredita-se, pois, que o diferente comportamento das soluções de azido-cobaltato(III), quanto a intensidade da onda catalítica, seja em parte devido à diferença dos coeficientes de difusão entre o complexo de azido-cobaltato(II) e azido-cobaltato(III). Mais provável porém é que o cobalto(II) formado na superfície da gota, às expensas do cobalto(III), não tivesse tempo suficiente para rearranjar os seus ligantes e dar a estrutura cataliticamente ativa como a suposta forma $\text{Co(N}_3)_2$. Isto é consequência do fato de que os complexos de cobalto(III) são mais estáveis que os de cobalto(II) e, para certa concentração de azoteto, deve estar o cobalto(III) num valor de $\bar{n}$ superior àquele do cobalto(II).

II.12 - ESTUDO DA AÇÃO OXIDANTE DO SISTEMA N_3^-/HN_3 SOBRE COBALTO E NÍQUEL METÁLICOS.

No capítulo II.5, sobre os estudos da influência dos metais bivalentes, observou-se que o zinco poderia perfeitamente apresentar uma onda catalítica baseada no raciocí

nio de que o zinco amalgamado seria reoxidado por HN_3 e regenaria a forma zinco(II) que seria novamente reduzida no eletrodo e daí originar o ciclo catalítico.

Na tentativa de verificar se o mesmo processo era válido para o cobalto e níquel, realizou-se estudo de ataque do tampão de azoteto e ácido azotídrico sobre cobalto e níquel metálicos, na presença e ausência de íons de cobalto(II) ou níquel(II) 2 mM. Tampões análogos de ácido acético/acetato foram utilizados para comparar o ataque aos metais com outro tipo de tampão de mesma acidez mas sem conter o ácido azotídrico. O cobalto e níquel metálicos, na forma de pequenas esferas, foram previamente tratadas com solução de ácido cloridrico 0,10 M antes de serem submetidos ao tratamento com os tampões de azoteto e acetato. O seguinte esquema foi cumprido:

Ni ^O	O B S E R V A Ç Õ E S		
	no momento	10 dias após	
TUBO 1 - NaAc 0,10 M			
HAc 0,10 M	nihil	ligeiro ataque	
NaCl 0,10 M			
Níquel metálico			
TUBO 2 - NaN ₃ 0,10 M	ataque imedia-	precipitado	
HN ₃ 0,10 M	to com despren	colorido de	
NaCl 0,10 M	dimento gasoso	verde	
Níquel metálico	abundante.		
TUBO 3 - NaAc 0,10 M			
HAc 0,10 M	nihil	ligeiro ataque	
NaCl 0,10 M			
Ni(II) 2 mM			
Níquel metálico			
TUBO 4 - NaN ₃ 0,10 M	ataque imedia-	precipitado	
HN ₃ 0,10 M	to com despren	colorido de	
NaCl 0,10 M	dimento gasoso	verde	
Ni(II) 2 mM	abundante		
Níquel metálico			
TUBO 5 - HN ₃ 0,10 M	ataque imedia-	solução com	
NaCl 0,10 M	to com despren	tonalidade	
HCl 0,010M	dimento gasoso	esverdeada	
Níquel metálico	abundante		

Co ^o		O B S E R V A Ç Õ E S	
		no momento	10 dias após
TUBO 1	NaAc 0,10 M		
	HAc 0,10 M	nihil	ligeiro ataque
	NaCl 0,10 M		
	Cobalto metálico		
TUBO 2	NaN ₃ 0,10 M	ataque imedia-	precipitado
	HN ₃ 0,10 M	to com despren	colorido de
	NaCl 0,10 M	dimento gasoso	rosa
	Cobalto metálico	abundante	
TUBO 3	NaAc 0,10 M		
	HAc 0,10 M	nihil	ligeiro ataque
	NaCl 0,10 M		
	Co(II) 2 mM		
	Cobalto metálico		
TUBO 4	NaN ₃ 0,10 M	ataque imedia-	precipitado
	HN ₃ 0,10 M	to com despren	colorido de
	NaCl 0,10 M	dimento gasoso	rosa
	Co(II) 2 mM	abundante	
	Cobalto metálico		
TUBO 5	HN ₃ 0,10 M	ataque imedia-	solução com
	NaCl 0,10 M	to com despren	tonalidade
	HCl 0,010M	dimento gasoso	rosea
	Cobalto metálico	abundante	

Pela observação do desprendimento gasoso nos tampões de N_3^-/HN_3 e não desprendimento no sistema Ac^-/HAc , tanto no caso do cobalto como no níquel, pode-se deduzir que não é a acidez a responsável pela oxidação dos metais para o estado(II), mas sim a ação oxidante do HN_3 . As experiências nos tubos 5 mostram ainda que a ação oxidante do azoteto, ausente nessas duas situações, não é condição necessária para que o HN_3 ataque os metais. Este caráter oxidante do HN_3 já fora observado por HAUL⁷⁵ e CURTIUS⁷⁶. A identificação do produto da reação do HN_3 confirmou a ação oxidante do ácido azotídrico, pois na solução foi constatada a presença de amônia. O HN_3 é um bom oxidante quando se reduz a nitrogênio e amônia de acôrdo com a seguinte reação:³⁷

Portanto o desprendimento gasoso é devido ao nitrogênio formado pelo ataque do HN_3 aos metais.

A presença de íons de cobalto(II) e níquel(II) parece não influenciar no processo de oxidação.

Após 10 dias foram medidos os valores de pH das soluções tampões de N_3^-/HN_3 onde ocorreu variação da concentração hidrogeniônica de quase duas unidades em pH (~5 a ~7) ao passo que no sistema tampão Ac^-/HAc praticamente não houve alteração. No sistema N_3^-/HN_3 a variação deve ser por conta do consumo da forma ácida HN_3 para oxidar o metal.

FIGURA XVIII

Polarogramas de soluções, na ausência de supresor de máximo e de oxigênio dissolvido, força iônica 0,50 M com NaClO_4 , nas seguintes composições:

- (1) Corrente residual do NaClO_4 0,40 M + NaN_3 0,10 M.
- (2) NaClO_4 0,50 M + HN_3 0,10 M + HClO_4 0,010 M.
- (3) Solução (2) + cobalto(II) 2 mM.

NOTA: não há corrente catalítica na ausência de complexação do cobalto(II) pelo azoteto.

FIGURA XIX

Polarogramas de soluções, na ausência de supresor de máximo e de oxigênio dissolvido, força iônica 0,50 M com NaClO_4 , com as seguintes composições:

- (1) NaClO_4 0,40 M - NaN_3 0,10 M.
- (2) NaClO_4 0,40 M - HN_3 0,10 M - HClO_4 0,010 M.
- (3) Solução (2) - níquel(II) 2 mM.

NOTA: não há corrente catalítica na ausência de complexação do níquel(II) pelo azoteto.

Tendo em vista a ação oxidante do HN_3 sobre os metais níquel e cobalto, o mecanismo envolvido no aparecimento da onda catalítica do cobalto e níquel poderia ser atribuído a esta ação do HN_3 . Contudo, realizaram-se estudos com soluções apresentando a seguinte composição: NaClO_4 0,40 M, HN_3 0,10 M, HClO_4 0,010 M, e as concentrações de cobalto(II) e níquel(II) em 2 mM, portanto com baixa concentração livre de azoteto na solução, satisfazendo apenas a constante de dissociação do ácido azotídrico, não havendo formação de azido com complexos dos metais. Os polarogramas, entretanto, apresentaram as ondas normais do cobalto(II) e níquel(II) sem os componentes catalíticos respectivos (figuras XVIII e XIX). Nessas condições de acidez exalta-se consideravelmente o poder oxidante do HN_3 . Se as correntes catalíticas dependessem desse poder oxidante (como deve ocorrer no caso do zinco) dever-se-ia esperar uma exaltação do fenômeno nessas condições de composição de eletrólito de suporte. Este fato mostra que não basta a ação oxidante do HN_3 para o aparecimento da onda catalítica. É necessário, sim, a presença das espécies complexadas entre cobalto(II) e níquel(II) e íons de azotetos. Portanto o mecanismo envolvido deve ser outro, não o simples ataque do metal pelo HN_3 , regenerando-se o cobalto(II) e níquel(II). Excluída definitivamente esta hipótese, com base em dados experimentais, volta-se novamente à já mencionada hipótese de participação intermediária de hidreto complexos.

II.13 - ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE TRITON X-100

Pela revisão dos polarogramas anteriores, no capítulo II.8 quando se compararam as figuras X e XII (curva 1), observou-se que naquelas condições dois fatores eram responsáveis pelo não aparecimento da onda catalítica: a presença do oxigênio do ar atmosférico dissolvido e a falta de Triton X-100. Constatou-se também pela análise das figuras X e XI que o oxigênio é um fator inibidor pois em ambas as situações o supressor estava presente. Polarograma de solução contendo NaN_3 0,40 M, HN_3 0,10 M, cobalto(II) $2,0 \times 10^{-6}$ M na ausência de oxigênio e sem Triton X-100 não apresentou onda catalítica e a única diferença com as soluções da figura X é a presença de Triton X-100. Pode-se portanto concluir que a presença de Triton X-100 exalta o aparecimento da onda catalítica de maneira antagônica ao oxigênio, que tem ação inibidora.

Esta ação exaltadora do Triton X-100 em pequenas concentrações já fora observada por ALEXANDER e ORTH⁷⁷ que encontraram a concentração de 0,005% como limite da ação intensificadora, além da qual havia distorções da onda. KOLTHOFF e MADER⁷⁸ constataram o aumento da onda catalítica com uma série de substâncias tensoativas, em pequenas concentrações, incluindo o Triton X-114, citando apenas o limite de 0,004 % para o PVA (alcool polivinílico). Com o intuito de verificar até que concentração a ação inibidora do oxigênio ocorria,

realizou-se estudo com soluções contendo a seguinte composição: N_3^- 0,40 M, HN_3 0,10 M, cobalto(II) variando em $2,0 \times 10^{-6}$, $3,2 \times 10^{-5}$ e $1,28 \times 10^{-4}$ M, na presença de oxigênio dissolvido. Os polarogramas não revelaram a onda catalítica e o comportamento da onda está ilustrado na figura XX, curva 1. Adicionando-se agora Triton X-100 para dar a concentração de 0,0020% à solução com maior teor de cobalto(II) ($1,28 \times 10^{-4}$) o polarograma realizado mostrou nitidamente a onda catalítica no potencial de - 1,15 V, com 12 μA de intensidade, curva 2 da figura XX. Esta experiência demonstra que a ação inibidora do oxigênio ocorre até certa concentração de cobalto(II) e de Triton X-100, após a qual começa a predominar a ação exaltadora do agente tensoativo.

A ação intensificadora do Triton X-100 foi melhor observada na experiência sem oxigênio dissolvido, fixando-se as concentrações de azoteto 0,40 M, HN_3 0,10 M, cobalto(II) $2,0 \times 10^{-6}$ M e fazendo-se variar o Triton X-100 nas concentrações de 0,0020%, 0,0040% e 0,0080%, figura XXI. Além da concentração de 0,0080% começa haver supressão da onda catalítica e na concentração de 0,020% ocorre sua supressão total.

A ação exaltadora do Triton X-100 em baixas concentrações, 0,0020% a 0,0080%, parece ser devida à formação de um complexo misto entre o Triton X-100 e o íon azoteto com cobalto(II), complexo este que deveria ser mais fortemente adsorvido na superfície da gota de mercúrio do que o azido complexo e daí desenvolver maior ação catalítica. Pelas cur

FIGURA XX

Polarogramas de NaN_3 0,40 M, HN_3 0,10 M, cobalto(II) $1,28 \times 10^{-4}$ M, na presença de oxigênio dissolvido.

(1) Na ausência de Triton X-100.

(2) Na presença de Triton X-100 0,0020%.

NOTA: Triton X-100 exalta a corrente catalítica.

FIGURA XXI

Polarogramas de soluções de NaN_3 0,40 M, HN_3 0,10 M, cobalto(II) $2,0 \times 10^{-6}$ M, na ausência de oxigênio dissolvido.

- (1) Triton X-100 0,0020%
- (2) Triton X-100 0,0040%
- (3) Triton X-100 0,0080%
- (4) Triton X-100 0,020 %

NOTA: Triton X-100 em alta concentração passa a suprimir a corrente catalítica.

vas eletrocapilares das figuras XXII e XXIII pode-se observar o efeito do Triton X-100. Nas concentrações maiores (acima de 0,0080%) haveria ação competitiva na adsorção entre o Triton X-100 e o suposto complexo misto. Predominaria a adsorção do supressor, recobrando a superfície do eletrodo e não permitindo ou dificultando a adsorção do complexo misto e, conseqüentemente, inibindo a onda catalítica. Forte ação complexante do Triton X-100 foi constatado para o paládio(II) em condições de baixo teor do tensoativo, utilizado como supressor de máximo polarográfico na concentração de 0,0050%⁷⁹.

Outro fato digno de nota é o observado em alta concentração de cobalto(II) 2 mM, nas condições de N_3^- 0,40M, HN_3 0,10 M, na presença de oxigênio dissolvido, sem supressor, cujo polarograma revela a onda catalítica como sendo da ordem de quatro vezes maior que a onda do cobalto(II) em meio não acidulado, mas não apresentando a forma de corcova característica. Com a adição de Triton X-100 0,0020% aparece agora a forma de corcova cujo pico é da mesma altura que o patamar superior da onda catalítica sem supressor. Nesta concentração de cobalto(II) 2 mM a adição de Triton X-100 não mais exaltou a corrente catalítica, figura XXIV. A onda catalítica apresentou-se neste caso características mais de fenômeno que ocorre no âmago da solução e menos de adsorção, segundo o preconizado por MAIRANOVSKII⁸⁰, onde o componente difusional contribui com grande parcela. Outras considerações serão feitas no capítulo II.14 a cerca do caráter de "adsorção" ou

FIGURA XXII

Curva eletrocapilar de solução apresentando a seguinte composição: NaN_3 0,10 M, HN_3 0,10 M, cobalto(II) 2 mM, na presença de oxigênio do ar dissolvido, sem Triton X-100.

FIGURA XXIII

Curva eletrocapilar de solução apresentando a seguinte composição: NaN_3 0,10 M, HN_3 0,10 M, cobalto(II) 2 mM, na presença de oxigênio do ar dissolvido e Triton X-100 0,0020%.

NOTA: comparar com a figura anterior.

FIGURA XXIV

Polarogramas de soluções, na presença de oxigênio dissolvido e na ausência de supressor de máximo, apresentando as seguintes composições:

- (1) NaN_3 0,40 M + cobalto(II) 2 mM.
- (2) NaN_3 0,40 M + cobalto(II) 2 mM + HN_3 0,10 M.
- (3) solução (2) + Triton X-100 0,0020%
- (4) corrente residual de NaN_3 0,40 M.

"fenômeno no âmago da solução".

Realizou-se ainda estudo mostrando que o Triton X-100 não é a substância responsável pela ação catalítica, pois experiências com Triton X-100 0,0020%, cobalto(II) $1,0 \times 10^{-4} M$, acetato 0,40 M e ácido acético 0,10 M, na ausência e presença de oxigênio não revelaram qualquer onda catalítica.

Procurou-se especular também a influência do Triton X-100 sobre o níquel(II), pois conforme observado no capítulo II-5 este também apresentaria onda catalítica de hidrogênio, que na ocasião deixava certa dúvida em virtude da posição em que aparecia a corrente catalítica. Estudos com solução de NaN_3 0,10 M, HN_3 0,10 M, níquel(II) 2 mM, na ausência de oxigênio dissolvido, utilizando-se a menor sensibilidade do aparelho ($S = 1,0 \text{ uA/mm}$), revelaram tratar-se de onda catalítica de hidrogênio devido ao formato típico em corcova. Adicionando-se Triton X-100 0,0020% houve supressão da onda catalítica do níquel(II), comportamento diferente do cobalto(II). Os polarogramas correspondentes estão na figura XXV. Possivelmente o complexo de níquel(II) responsável pelo aparecimento da onda catalítica não apresenta a propriedade de coordenar Triton X-100, formando espécie catalítica com propriedades tensoativas, conforme imagina-se acontecer com o cobalto(II).

É difícil de se estabelecer um limiar fixo das concentrações de cobalto(II), bem como de Triton X-100, pois existe um compromisso de interações em jogo com outros fato-

FIGURA XXV

Polarogramas de soluções contendo níquel(II) 2 mM, NaN_3 0,10 M, HN_3 0,10 M, na ausência de oxigênio do ar dissolvido.

- (1) Corrente residual do NaN_3 0,20 M.
- (2) NaN_3 0,10 M - HN_3 0,10 M - NaClO_4 0,10 M.
- (3) Solução (2) - níquel(II) 2 mM..
- (4) Solução (3) - Triton X-100 0,0020%.
- (5) Solução (3) - Triton X-100 0,0040%.

NOTA: há onda catalítica na presença de níquel (II) mas, diferentemente do cobalto(II), é suprimida por Triton X-100.

res como oxigênio, concentração livre de azoteto, acidez. Entretanto, pode-se adiantar uma série de condições em que são favoráveis para o aparecimento da onda catalítica a saber;

- 1) na presença de oxigênio, cobalto(II) acima de $10^{-4}M$, Triton X-100 0,0020% a 0,0080%, N_3^- 0,40 M, HN_3 0,10M, aparece a onda catalítica típica, figura XX.
- 2) na ausência de oxigênio, cobalto(II) na concentração de $2,0 \times 10^{-6} M$ a $6,0 \times 10^{-6}M$, Triton X-100 0,0020% a 0,0080%, N_3^- 0,40 M, HN_3 0,10 M, aparece a onda catalítica típica em corcova, e é a melhor situação, figura XXI, com baixo componente difusional.
- 3) na ausência de Triton X-100, na presença de oxigênio, cobalto(II) 2 mM, N_3^- 0,40 M, HN_3 0,10 M, aparece onda catalítica de intensidade quatro vezes maior que a onda obtida em meio não acidulado, não apresentando a forma típica de corcova, figura XXIV curva 2.

II.14 - ESTUDO DA VARIAÇÃO DA ALTURA DA COLUNA DE MERCÚRIO SOBRE A INTENSIDADE DA ONDA CATALÍTICA

Outro estudo recomendável no exame de ondas catalíticas é a variação da altura da coluna de mercúrio com as intensidades máximas das correntes. Espera-se linearidade entre i_1 e $h^{1/2}$ somente no caso de processos puramente controlados por difusão. Proporcionalidade entre o i_1 e h indica-

ria grande contribuição do fenômeno de adsorção.

Para este estudo utilizou-se solução com a seguinte composição: N_3^- 0,40 M, HN_3 0,10 M, Co(II) $2,0 \times 10^{-6}$ M e Triton X-100 0,0040%, na ausência de oxigênio dissolvido. A altura da coluna de mercúrio foi variada desde 50,0 cm até 25,0 cm e os valores obtidos foram os seguintes:

Altura da coluna de mercúrio (cm)	Tempo de go- tejamento de 10 gts (seg)	E_P (V)	altura da coluna de mercúrio corrigida ^a (cm)	i_1 (μA)
50,0	35,8	- 1,12	48,10	25,0
45,0	37,3	- 1,12	43,07	22,0
40,0	42,5	- 1,14	38,00	18,0
35,0	46,0	- 1,14	32,90	14,5
30,0	52,0	- 1,12	27,85	11,3
25,0	64,5	- 1,12	22,70	8,6

(a) $h_{\text{corrigida}} = h_{\text{coluna}} - 3,1(\text{m.t})^{1/3}$, onde o termo $3,1/(\text{m.t})^{1/3}$ significa a contrapressão (back pressure no texto original) resultante da tensão superficial da gota de mercúrio que se opõe à pressão existente na coluna de mercúrio. O valor de $\underline{m}$ utilizado é $1,9 \text{ mg. seg}^{-1}$. Os dados estão projetados no gráfico da figura XXVI e mostra a linearidade entre i_1 e h .

Outra experiência foi realizada com solução com - tendo maior concentração de cobalto(II) 2 mM, mantendo-se as demais condições idênticas às anteriores. A coluna de mercúrio foi variada de 50,0 cm até 25,0 cm e os valores obtidos foram os seguintes:

FIGURA XXVI

Variação da intensidade da corrente catalítica em função da variação de altura da coluna de mercúrio, corrigida, utilizando-se a seguinte solução: NaN_3 0,40 M, HN_3 0,10 M, cobalto(II) $2,0 \times 10^{-6}$ M, Triton X 100 0,0040%, na ausência de oxigênio dissolvido.

Altura da co- luna de mercú- rio (cm)	tempo de go- tejamento de 10 gts	E_p (V)	Altura da colu- na de mercúrio corrigida (cm)	i_1 (μA)
50,0	38,0	- 1,10	48,5	8,1
45,0	42,0	- 1,10	43,5	7,0
40,0	46,5	- 1,10	38,5	6,1
35,0	52,2	- 1,10	33,5	5,1
30,0	60,8	- 1,10	28,6	4,2
25,0	73,0	- 1,10	23,6	3,2

Os dados acima estão projetados no gráfico da figura XVII .

Nos dois casos os dados experimentais mostraram que existe uma relação entre a altura máxima da corrente catalítica e a altura da coluna de mercúrio, medida desde a extremidade inferior do capilar até a superfície convexa do mercúrio, obedecendo a uma expressão do tipo:⁸¹

$$i_1 = a + b(h_{\text{corrigida}})^y$$

Esta expressão indica que existe uma contribuição competitiva da difusão e o componente cinético na corrente catalítica. Encontrou-se o valor unitário para y significando que a corrente i_1 é controlada por adsorção reversível de espécies eletroativas transportadores de cargas. Observa-se pelas figuras XXVI e XXVII que em baixa concentração de cobalto(II) o fenômeno de adsorção é muito mais acentuado, fornecendo valores de intensidades maiores. Em maior concentração de cobalto(II), 2 mM, comprova-se mais a influência do componente di

FIGURA XXVII

Variação da intensidade da corrente catalítica em função da variação de altura da coluna de mercúrio, corrigida, utilizando-se a seguinte solução: NaN_3 0,40 M , HN_3 0,10 M, cobalto(II) 2 mM, Triton X-100 0,0040% e na ausência de oxigênio dissolvido.

fusional, ou seja fenômeno concernente ao âmago da solução e ocorre diminuição do componente catalítico. Essas variações estão bem refletidas nos coeficientes angulares das retas das figuras XXVI e XXVII. Não é possível discernir de maneira categórica o componente "adsorção" do componente "difusional", pois segundo o próprio MAIRANOVSKII toda onda catalítica apresenta os dois componentes, predominando ora um aspecto ora outro, dependendo da composição da solução.

MEITES⁸² chama atenção para as relações de concentração do catalisador e a da substância catalisada, principalmente no sistema envolvendo oxido-redução, quanto à aplicação com fins analíticos. Assim, de maneira resumida, quando a etapa determinante é a transferência de carga ele cita duas situações favoráveis. Chamou de X_o e Y_o duas espécies químicas na sua forma oxidada, tal que Y_o se descarrega em região mais negativa quando se trata de processo catódico, sendo que a forma reduzida de X, X_r , é oxidável pela espécie Y_o quimicamente, na superfície do eletrodo. O seguinte esquema de reação catalítica pode ser então estabelecida:

Assim, quando a relação $X_o/Y_o \geq 1$ significa que X_o é maior que Y_o e é condição favorável para determinar a

concentração da espécie Y_o . Quando $X_o/Y_o \leq 1$ a situação é mais favorável para determinar a concentração da espécie X_o .

Dependendo do valor da relação bem como das concentrações envolvidas, ou pode predominar o efeito de adsorção ou pode ser governado pela difusão. KOLTHOFF e MADER⁸² estudaram a onda catalítica de cobalto(II) com cisteína e compostos semelhantes à cisteína e estabeleceram uma relação tal que nesta concentração a onda catalítica era governada por difusão.

II.15 - CARACTERIZAÇÃO FINAL E APRECIACÕES FINAIS SOBRE A EXISTÊNCIA DE ONDA CATALÍTICA DE DESCARGA DE HIDROGÊNIO

O caráter catalítico já fora mostrado no início deste trabalho, quando se adicionava íons de cobalto(II) à solução acidulada de azoteto ocorria a antecipação da descarga de hidrogênio pela diminuição da sobretensão.

Outro fato evidenciando tratar-se de onda catalítica de hidrogênio é o formato em corcova da corrente observada, também já assinalado anteriormente.

No desenvolvimento de ondas catalíticas pela presença de substâncias catalisadoras, onde elas próprias não são afetadas no processo, é importante salientar a regeneração das mesmas. De especial interesse é o conceito estabelecido por BEDIČKA sobre a regeneração do catalisador após a

sua participação no processo de eletrodo. segundo BRDICKA a regeneração consiste na adição de novos protons de hidrogênio ao produto de descarga eletroquímica do catalisador, pela ação dos doadores de protons presentes na solução. Este conceito constitui a base de outras teorias concernentes às ondas catalíticas de hidrogênio.

Assim, uma das preocupações neste trabalho foi de evidenciar o não consumo do complexo de azido-cobaltato(II) no processo catalítico. Para isso, realizaram-se experiências de eletrólise a potencial controlado (ver parte experimental) de soluções contendo cobalto(II) 2,0 mM, azoteto de sódio 2,5 M, ácido azotídrico 0,50 M, força iônica 3,5 M, na ausência de supressor de máximo e de oxigênio dissolvido. Após a eletrólise por tempo suficiente, olhando diretamente a superfície do mercúrio na cela eletrolítica, não se observou formação de cobalto metálico, nem sinal de amálgama ou indícios semelhantes. Foi porém observada intensa evolução gasosa na superfície do mercúrio. A solução eletrolisada não alterou a coloração azul violácea durante e após a eletrólise, bem como a sua limpidez. Polarogramas, realizados com as soluções antes e depois da eletrólise, mostraram a presença da onda catalítica no potencial habitual e de elevada intensidade. Estas experiências mostram o não consumo da substância catalisadora.

Outra experiência elucidativa foi aquela utilizando-se soluções de cobalto(II) 2 mM, azoteto de sódio 3,0 M ,

sem acidular, que foram eletrolisadas de maneira semelhante ao procedimento anterior. Polarograma da solução antes de ser eletrolisada mostrou a onda nítida do cobalto(II) com $E_{1/2}$ no potencial - 1,10 V e de intensidade de corrente de 12 μ A. Já o polarograma da solução que sofreu a eletrólise a potencial controlado apresentou uma pequena onda de 0,5 μ A no mesmo potencial, indicando consumo de cobalto(II) pela eletrólise. Significa isto que a presença do ácido azotídrico impede a deposição do cobalto(II), que passa então a funcionar como catalisador da descarga de hidrogênio proveniente da reserva de protons em solução, na forma de HN_3 . Durante a eletrólise desta última solução observou-se ligeira turvação do meio, aparecendo grumos talvez devido à formação de compostos básicos, notando-se ainda descolorimento da solução.

Para ocorrer a regeneração do complexo azido-cobaltato (II) há necessidade de que o cobalto seja oxidado do estado (I) para o (II), ou pela ação oxidante do ácido azotídrico, HN_3 , ou pela redução do proton hidrogênio, H^+ , em reserva com HN_3 . As outras espécies presentes na solução não apresentaram propriedades oxidantes. Caso o ácido azotídrico se reduzisse em meio ácido, o produto resultante desta redução seria amônia ou amônia e nitrogênio³⁷. Testes qualitativos para certificar a presença de amônia na solução eletrolisada deram negativos. Esta observação é muito importante porque exclui a hipótese de corrente catalítica por ataque oxidante do HN_3 ao metal, conforme discutido no capítulo II.14.

MASEK⁸⁴ mostra uma onda de redução do HN_3 com envolvimento de apenas um elétron, mas o processo de redução só ocorre quantitativamente em meio fortemente ácido (ácido sulfúrico 8 a 18 M), condição não concordante com as circunstâncias do presente trabalho. Resta pois admitir a redução como sendo devido ao H^+ presente na solução, responsável pelo aparecimento de onda catalítica, com formação de hidrogênio molecular. Este fato é deveras inusitado pois o próton hidrogênio agiria como oxidante do cobalto(I) a fim de regenerar o complexo de azido-cobaltato(II), que por sua vez entraria novamente no processo de redução no eletrodo, dando origem ao ciclo catalítico e daí o seu papel principal de catalisador. Eventualmente nada impede que certa fração do HN_3 se descarregue concomitantemente, mas parece que o processo é governado preferencialmente pela descarga de H^+ .

Pelas evidências experimentais observadas a corrente catalítica de hidrogênio se desenvolve na superfície da gota de mercúrio, podendo ser classificada como "onda de adsorção" conforme MAIRANOVSKII⁸⁰, onde ocorre a eletroredução do complexo azido-cobaltato(II), cujo produto de redução no estado adsorvido desencadeia uma série de reações com formação de um complexo de hidreto-azido-cobaltato(III)⁴³. Como nas condições de trabalho pode haver formação de complexos sucessivos de azido-cobaltato(II) e ainda a água estar na esfera de coordenação interna, a composição do complexo será representada por $\text{Co(II)(N}_3)_x(\text{H}_2\text{O})_y$, onde x pode assumir valo

talíticos conforme sugerido por MAIRANOVSKII⁸⁵.

Quanto à ocorrência da redução do complexo de azido-cobaltato(II) não há dúvida, pois a onda catalítica aparece bem na região da redução do cobalto(II). A estabilização do cobalto no estado (I) é verificado em inúmeros casos citados pela literatura como nos ciano-cobaltato complexos⁸⁶, nas cianocobalaminas⁸⁷, nos bis(salicilidenato) etilenediamina cobaltato⁸⁸ e, de acordo com a regra sugerida pelo Prof. John P. HOWE⁸⁹ em que grupos coordenantes de alta negatividade estabilizam as valências superiores, e grandes grupos contendo estruturas ressonantes estabilizam os estados de baixa valência, assim os íons O^{2-} estabilizam crômio, ferro e níquel no estado de oxidação VI em: $CrO_4^{=}$, $FeO_4^{=}$ e $NiO_4^{=}$; já moléculas neutras como a ortofenantrolina e dipiridila com estrutura de duplas conjugadas estabilizam a baixa valência. O cianeto é um ligante de spin baixo e consegue estabilizar o cobalto(I). O azoteto ($-N=N=N$) apesar de ser um ligante de spin alto⁹⁰ apresenta estrutura ressonantes¹⁵ que podem estabilizar valências inferiores. No caso do desenvolvimento de onda catalítica não seria necessariamente uma verdadeira estabilização do cobalto no estado (I) pelo azoteto. Bastaria certo tempo de vida daquela forma reduzida, mesmo da ordem de milisegundos⁹¹, para se ter ação catalítica. A adsorção específica do complexo de azido-cobaltato(II) coordenativamente insaturado (na forma de espécie neutra) pode ocorrer por um efeito indutivo de íons azoteto adsorvidos, completando-se a coordenação do

cobalto(II) na superfície do eletrodo, num processo bem estudado por ANSON et al.⁹² Outra hipótese seria a adsorção do catalisador resultante da forte polarização que o complexo sofre devido à influência da dupla camada elétrica que se forma na interface eletrodo/solução. A energia de ativação do processo é então diminuída pela polarização tornando o complexo mais reativo no estado adsorvido⁹³.

A oxidação por protons de hidrogênio é método de preparação de hidretos complexos estudados por CHATT⁹⁴ sendo este tipo de reação conhecida como adição oxidativa e é especialmente comum entre os complexos d^8 , condição possível em cobalto(I). CHATT ainda comenta que os complexos de hidretos são geralmente muito sensíveis à oxidação e não podem ser manipulados na presença de oxigênio do ar, devendo-se trabalhar em ambiente de nitrogênio ou argônio. Esta citação está mais de acordo com a formação do hidreto complexo como intermediário, pois foi observada a ação inibidora do oxigênio (capítulo II.10), na forma reduzida de H_2O_2 . Caso fosse descargas simples de hidrogênio a influência do oxigênio seria desprezível como mostrou BOCKRIS⁹⁵ nos estudos da sobretenção de hidrogênio.

O fato do níquel apresentar também onda catalítica seria explicado pela formação de hidretos complexos de níquel, no caso, mais estáveis que os hidretos de cobalto. Por conseguinte, a ação catalítica do hidreto complexo de níquel, nos casos em que se forma, é bem menor que a do cobalto. Consi-

derações sobre este tema são encontradas de maneira exaustiva e minuciosa no trabalho de McCUE⁹⁶.

O desencadeamento de reações rápidas no estado adsorvidos é bem viável⁴³ e a formação de hidreto complexo de cobalto(III) foi bem estudado para o caso de cianeto. Outro fato mostrado por LIM e ANSOM é que o hidreto-pentaciano-cobaltato(III), $\text{HCo(III)(CN)}_5^{3-}$ ads, é eletroquimicamente inerte. Para haver desproporcionamento com evolução catalítica de hidrogênio seria necessário ocorrer aquecimento ou presença de um catalisador que no caso do cianeto seria o complexo neutro Co(CN)_2 ^{71,73}. No presente caso, numa possível analogia com o cianeto⁴³, o papel de catalisador do desproporcionamento seria exercido pelo $\text{Co(N}_3)_2$ cuja presença parece ser a responsável da maior ou menor ação catalítica. No capítulo II.11 verificou-se máxima ação catalítica em azoteto 0,40 M, discutindo-se, no capítulo II.12, que nesta concentração do ligante dever-se-ia atingir um valor de $\bar{n} = 2$, condição esta em que o cobalto(II) predominaria na forma de $\text{Co(N}_3)_2$. Em concentrações mais elevadas do ligante há diminuição da onda catalítica como resultante do aumento de $\bar{n}$, e consequentemente diminuição de $\text{Co(N}_3)_2$.

" PARTE EXPERIMENTAL "

III - PARTE EXPERIMENTAL

III.1 - APARELHAGEM

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

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

mover toda água e enxugado cuidadosamente com papel absorvente. A seguir o capilar foi adaptado a um recipiente limpo e seco, mantendo-se a altura da coluna de mercúrio na altura de 20 a 25 cm permitindo gotejamento lento. Durante os trabalhos a altura da coluna de mercúrio foi mantida em 50,0 cm, apresentando tempo de gotejamento superior a 3 segundos. A característica capilar determinada em solução de NaN_3 0,40 M, HN_3 0,10 M, cobalto(II) $2,0 \times 10^{-6}$ M, NaCl 0,10 M, no potencial aplicado de - 1,10 V, apresentou o valor de $1,88 \text{ mg}^{2/3} \cdot \text{seg}^{-1/2}$ para $m^{2/3} \cdot t^{1/6}$. A determinação do fluxo de massa de mercúrio por segundo, m, foi feita por pesagem de mercúrio que fluía na cela polarográfica por tempo superior a 900 segundos, medidos com cronômetro.

Cela polarográfica - utilizou-se cela em forma de "H" semelhante àquela descrita por PECSOC e JUVET⁹⁷ nas dimensões e formas descritas no esquema incluso, página 87.

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

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

ESQUEMA DA CELA

III.2 - REAGENTES E SOLUÇÕES

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

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

Azoteto de sódio - da Merck e Laboratório K.K, o sal sódico sofreu cristalizações sucessivas, para eliminação de traços de ferro(III) e de hidróxidos, por dissolução a 90°C até atingir a saturação. Após filtração, resfriamento e adição de álcool destilado em igual volume, separou-se o sal que foi seco em dessecador com cloreto de cálcio e depois a 110°C em estufa por horas⁹⁸. As soluções foram preparadas por pesagem do sal usando-se água bidestilada na preparação da solução estoque, a partir da qual preparavam-se as demais soluções de estudo por pipetagem e diluição.

Sulfato de cobalto(II) e sulfato de níquel(II) -da Fischer Scientific Company. As soluções estoque foram preparadas a partir do sal e padronizadas pela técnica de eletrodeposição de acordo com VOGEL⁹⁹.

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

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

Nitrogênio - usado para borbulhar as soluções para eliminar o oxigênio do ar dissolvido foi purificado por frascos lavadores, dispostos na seguinte ordem: dois frascos contendo solução de cloreto cromoso 0,10 M, amalgama de zinco e ácido perclórico 1,0 M. A solução deveria apresentar tonalidade azul e o aparecimento de coloração verde significaria insuficiência de acidez, devendo-se adicionar mais ácido aos frascos. A seguir, em série, dois frascos contendo água destilada e por último um frasco contendo solução eletrolítica de composição semelhante à utilizada para preencher o compartimento intermediário da cela polarográfica.

III.3 - ALGUNS DETALHES EXPERIMENTAIS

As soluções de estudo nos casos favoráveis foram preparadas em balões volumétricos e em seguida polarografadas. Porém nos casos em que não se desejava a interferência alguma do oxigênio dissolvido, as soluções foram borbulhadas com nitrogênio em separado e só depois adicionadas diretamente à cela por pipetagem no preparo da solução em estudo.

A liberação do ácido azotídrico por ácido forte (HClO_4) foi feita sempre por último devido à alta volatilidade desse composto, sendo o ácido previamente borbulhado. Além da alta volatilidade do ácido azotídrico, HN_3 , este possui toxidez, razão pela qual todo o conjunto de trabalho (termoestato, cela, coluna de mercúrio) foi montado convenientemente em capela com boa vazão de ar.

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

A eletrólise a potencial controlado foi feita em cela polarográfica, com formato em "H", sem o compartimento intermediário e de maiores dimensões. A tensão de 1,5 V foi aplicada por meio de uma pilha seca, do tipo para telefone ,

diretamente aos bornes da cela eletrolítica para garantir uma tensão efetiva acima de $-1,10$ V no eletrodo da solução a ser eletrolisada. Este eletrodo era de mercúrio que tomava todo o fundo de um dos ramos da cela "H". No outro ramo da cela era o E.C.S. (KCl).

" PERSPECTIVAS DE TRABALHO FUTURO "

" SUMÁRIO "

" SUMMARY "

" REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS "

PERSPECTIVAS DE TRABALHO FUTURO

O presente trabalho mostrou a existência de onda catalítica de hidrogênio na presença de íons de cobalto (II) com compostos nitrogenados simples o azoteto, N_3^- , que não forma quelatos com o íon metálico, à semelhança com o ânion cianeto, em meio acidulado contendo HN_3 .

Alguns aspectos mais importantes foram abordados . Contudo para um estudo mais completo há que se estudar outros fatos com maior extensão e profundidade.

- 1) Um dos fatores que se manteve fixo durante todo o trabalho foi a concentração do ácido azotídrico (HN_3 0,10 M). Como a evolução de hidrogênio molecular se realiza a custa de consumo de protons hidrogênio, que por sua vez está como reserva ácida na forma de HN_3 é de interêsse verificar a influência da acidez no comportamento da onda catalítica. Este estudo dever-se-á efetuar na ausência de Triton X-100 pois alterações de pH afetariam a atividade desse tensoativo e, consequentemente, seu poder exaltador de onda catalítica.
- 2) Tentar estabelecer uma equação da onda polarográfica catalítica, que definisse a mesma na presença de íons de cobalto(II) como foi realizado por CALUSARU¹⁰⁰, relacionando i_1 com a concentração de cobalto(II).
- 3) Considerando a elevada sensibilidade da onda catalítica para cobalto(II) procurar condições de seletividade

de com finalidades analíticas. Dever-se-á estudar a possibilidade de titulação amperométrica em que um complexante de cobalto(II) ou níquel(II) promoveria desaparecimento da corrente catalítica.

- 4) O estudo da onda catalítica com o níquel(II) parece bastante promissor. Experiências e interpretações semelhantes ao cobalto podem ser realizadas. As conclusões obtidas para o cobalto(II) parecem ser viáveis para o caso do níquel também. A existência de ondas catalíticas com outros cátions como Mn^{2+} em tampões de N_3^-/HN_3 deverá ser também investigada, na presença e asência de complexação.
- 5) Determinações de $\bar{n}$ para o cobalto(II) em função da concentração de azoteto confirmaria a suposta ação catalítica da espécie $Co(N_3)_2$, que se tem evidência de ocorrer em maior concentração para N_3^- 0,40 M.
- 6) O efeito da concentração crescente de azoteto sobre a onda polarográfica do níquel(II) (bem como ciclo-voltagramas) em meio não acidulado poderá fornecer dados interessantes acerca da cinética de redução do níquel no eletrodo de mercúrio.
- 7) O efeito de tensoativo como intensificador da onda catalítica de cobalto(II) deverá ser examinado com fins de esclarecer seu mecanismo de ação. Haveria ou não coordenação com os azidos complexos de cobalto?
- 8) A adição de H_2O_2 às soluções contendo azido cobalta-

to(II) na ausência de oxigênio poderia trazer novos elementos à elucidação dos intrincados efeitos observados na presença de oxigênio dissolvido. O levantamento de curvas eletrocapilares seria também feito em tais estudos.

S U M Á R I O

Os primeiros estudos sobre a utilização do azoteto de sódio, NaN_3 , como eletrólito de suporte em polarografia, revelaram a existência de onda catalítica quando o meio era acidulado, contendo HN_3 , na presença de íons de cobalto(II).

O presente trabalho procurou esclarecer a natureza da onda catalítica com os íons de cobalto(II). Para isto foram estudados diversos fatores como ânions indiferentes, a presença de íons de hidrogênio, a influência do oxigênio, composição da solução em relação à concentração de azoteto, de cobalto(II) e papel da substância tensoativa.

Os resultados experimentais levaram à conclusão de que se tratava de onda catalítica com evolução de hidrogênio, cujo mecanismo se assemelha muito ao observado no sistema Co(II)/CN^- . Há evidências de participação de fenômenos de adsorção de complexos de cobalto(II) com azoteto, passando intermediariamente ao estado de oxidação (I) e reoxidação a hidreto complexo de cobalto(III). Este por ação catalítica de espécie neutra $\text{Co(N}_3)_2$ se decompõe liberando hidrogênio molecular e regenerando o complexo de cobalto(II).

Verificou-se também corrente catalítica no sistema HN_3/N_3^- na presença de níquel(II).

S U M M A R Y

Previous studies about sodium azide as supporting electrolyte in polarography showed existence of a catalytic wave in acidic media, HN_3 , in the presence of cobalt(II).

The aim of this work was to elucidate the nature of the catalytic wave obtained with cobalt(II) ions. For this purpose several factors were studied such as: indifferent anions, the presence of hydrogen protons, the influence of oxygen, composition of the solution concerning the azide ion concentration, cobalt(II) and the role of surface active substances (Triton X-100).

From the experimental data it was concluded that there is a catalytic wave with hydrogen liberation whose mechanism is very similar to the one observed in the Co(II)/CN^- system.

There is evidences of adsorption phenomena of cobalt(II) azide complexes going through an oxidation state(I) and reoxidation to cobalt(III) hydride complex. This complex is then decomposed catalytically by the neutral species $\text{Co(N}_3)_2$ with molecular hydrogen liberation and regeneration of the cobalt(II) complex.

Catalytic wave has been found to occur in HN_3/N_3^- buffer as caused by the presence of nickel(II),

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS^a

- (1) CURTIUS, T., Ber.Deut.Chem.Gesell., 1890, 23, 3023.
- (2) BROWNE et al., J.Amer.Chem.Soc., 1923, 45, 2541.
- (3) BIRCKENBACH, L. & KELLERMANN, K., Ber.Deut.Chem.Gesell., 1925, 58, 786, 2377.
- (4) MOELLER, T., "Inorganic Chemistry: An Advanced Textbook", John Willey & Sons, Inc., New York, 1965, p.463.
- (5) FEIGL, F., "Spot Tests", Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1954, 4th. ed., vol.I, p.286.
- (6) ANTON, A.; DODD, J. & HANNEY, A.E., Anal.Chem., 1960, 32, 1209.
- (7) WALLACE, R. & DUKES, E.K., J.Phys.Chem., 1961, 65, 2094.
- (8) ROBERSON, C.E. & AUSTIN, C.M., Anal.Chem., 1957, 29, 854.
- (9) WALDEN, P. & AUDRIETH, L.F., Chem.Rev., 1928, 5, 339.
- (10) DENNIS, L.M. & BROWNE, A.W., J.Amer.Chem.Soc., 1904, 26, 577.
- (11) AUDRIETH, L.F., Chem.Rev., 1934, 15, 169.
- (12) BOYER, J.H. & CANTER, F.C., Chem.Rev., 1954, 54, 1.
- (13) ROSENWASSER, H., "Hydrazoic Acid and the Metal Azides", U.S.Army Engineer Research and Development Laboratories, Ft.Belvoir, Va., 1958. (Report 1551-TR).
- (14) EVANS, B.L., YOFFE, A.D. & GRAY, P., Chem.Rev., 1959, 59, 569.

^aDe acordo com as normas preconizadas pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). As abreviaturas dos títulos de periódicos foram feitas de acordo com ACCESS key to the source literature of the chemical sciences, Chemical Abstract Service, 1969.

- (15) GRAY, P., Quart.Rev.Chem.Soc., 1963, 17, 441.
- (16) PATAY, S., "The Chemistry of the Azido Groups", Wiley-Interscience, New York, 1971, 626 p.; J.Amer.Chem.Soc., 1972, 94, 2559.
- (17) DORI, Z. & ZIOLO, R.F., Chem.Rev., 1973, 73, 247.
- (18) RICCA, B. & FARAONE, G., Gazz.Chim.Ital., 1945, 75, 71.
- (19) BADOZ-LAMBLING, J., Bull.Soc.Chim.Fr., 1950, 1195.
- (20) SENISE, P., "Sôbre a reação entre íons de cobalto(II) e íon azoteto", Faculdade de Filosofia de Ciências e Letras da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1955 (tese).
- (21) SENISE, P., J.Amer.Chem.Soc., 1959, 81, 4196.
- (22) SENISE, P., Mikroch.Acta, 1957, 640.
- (23) SENISE, P., An.Ass.Brasil.Quim., 1959, 18, 77.
- (24) SENISE, P. & NEVES, E.F.A., J.Amer.Chem.Soc., 1961, 83, 4146.
- (25) SENISE, P. & NEVES, E.F.A., An.Acad.Brasil.Cienc., 1969, 41, 333.
- (26) SENISE, P. & NEVES, E.F.A., Anal.Chim.Acta, 1969, 48, 177.
- (27) SENISE, P. & NEVES, E.F.A., J.Inorg.Nucl.Chem., 1971, 33, 351.
- (28) SENISE, P. & NEVES, E.F.A., J.Inorg.Nucl.Chem., 1972, 34, 1915.
- (29) SENISE, P. & NEVES, E.F.A., J.Inorg.Nucl.Chem., 1972, 34, 1923.
- (30) NEVES, E.F.A., "Estudos sôbre a reação entre íons azoteto e cátions metálicos, em meio aquoso", Faculdade de Filosofia de Ciências e Letras da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1966 (Tese)

- (31) NEVES, E.F.A., J.Inorg.Nucl.Chem., 1971, 33, 571.
- (32) SENISE, P. & GODINHO, O.E.J., J.Inorg.Nucl.Chem., 1970, 32, 3641.
- (33) GODINHO, O.E.S., "Estudos de reação de íons metálicos com ions azoteto em solução aquosa e seu aproveitamento analítico", Faculdade de Filosofia de Ciências e Letras da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1969. (Tese).
- (34) NEVES, E.F.A. & SANT'AGOSTINHO, L., Anal.Chim.Acta, 1970, 49, 591.
- (35) NEVES, E.F.A., ref. 30, p.26.
- (36) NEVES, E.F.A., ref. 30, p.29.
- (37) LATIMER, W.M., "Oxidation Potentials", Prentice-Hall , Inc., Englewood Cliffs, N.J., 1952, p.102.
- (38) NEVES, E.F.A., ref. 30, p.40 e 44.
- (39) SENISE, P. & NEVES, E.F.A., ref. 25, p.337.
- (40) KUTNER, W. & GALUS, Z., J.Electroanal.Chem., 1974, 21, 363.
- (41) BREZINA, M. & ZUMAN, P., "Polarography in Medicine, Biochemistry and Pharmacy", Interscience Publishers, Inc., New York, 1958, p.585.
- (42) CALUSARU, A., J.Electroanal.Chem., 1967, 15, 269.
- (43) LIM, H.S. & ANSON, F.C., J.Eletroanal.Chem., 1971, 31, 297.
- (44) MAIRANOVSKII, S.G., J.Electroanal.Chem., 1963, 6, 77.
- (45) KOLTHOFF, M.I. & LINGANE, J.J., "Polarography", Interscience Publishers, Inc., New York, 1952, vol.II, p. 849.
- (46) BREZINA, M. & ZUMAN, P., ref. 41, p. 588.

- (47) BRDICKA, R., Reserach I, 1947, 25; CALUSARU, A., ref. 42, p.270.
- (48) HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS, Ed. by Robert C. Weast, Publish. The Chemical Rubber Co., 52nd. Ed., Cleveland, Ohio, 1971-1972, p.D120.
- (50) GODINHO, O.E.S., ref. 33, p.15.
- (51) HARRIS, W.E. & KOLTHOFF, I.M., J.Amer.Chem.Soc., 1945, 67, 1484.
- (52) JOHNSON, M.G. & ROBINSON, R.J., Anal.Chem., 1952, 24 , 366.
- (53) KOLTHOFF, I.M.; HARRIS, W.E. & MATSUYAMA, G., J.Amer . Chem.Soc., 1944, 66, 1782.
- (54) LATIMER, W.M., ref. 37, p.168.
- (55) LATIMER, W.M., ref. 37, p.172.
- (56) LATIMER, W.M., ref. 37, p.200.
- (57) LATIMER, W.M., ref. 37, p.211.
- (58) CALUSARU, A., ref. 42, p.295.
- (59) MAIRANOVSKII, S.G., ref. 44, p. 78.
- (60) BREZINA, M. & GULTJAJ, V., Collection Czech.Chem.Comm., 1963, 28, 161; CALUSARU, A., ref. 42, p.295.
- (61) STACKELBERG, M.V. & FASSBENDER, H., Z.Elektrochem. , 1958, 62, 834; CALUSARU, A., ref., 42, p. 295.
- (62) VLCEK, A.A., "Progress in Inorganic Chemistry", edited by F.Albert Cotton, Interscience Publishers, New York, 1963, vol. 5, p. 221.
- (63) FLORENCE, T.M. & FARRAR, Y.J., J.Electroanal.Chem., 1973, 41, 127.
- (64) SCHAEFER, W. P. & MARSH, R.E., J.Amer.Chem.Soc., 1966, 88, 178.

- (65) MAIRANOVSKII, S.G. e FRUNKIM, A.N., "Modern Aspects of Polarography" edited by Tomihito Kambara, Plenum Press, New York, 1966, p.99.
- (66) KOLTHOFF, I.M. & MADER, P., Anal.Chem., 1970, 42, 1762.
- (67) TRIFONOW, A. & KOBARELOWA, S., Electroanal.Abstr., 1966, 4, 18.
- (68) SENISE, P., ref. 20 e 21.
- (69) GODINHO, O.E.S., ref. 33, p.19.
- (70) NEVES, E.F.A. & SANT'AGOSTINO, L., ref. 34, p.593.
- (71) KING, N.K. & WINFIELD, M.E., J.Amer.Chem.Soc., 1958, 80, 2060.
- (72) LIM, H.S. & ANSON, F.C., ref. 41, p. 297.
- (73) KING, N.K. & WINFIELD, M.E., J.Amer.Chem.Soc., 1961, 83, 3366.
- (74) NEVES, E.F.A., ref. 30, p.41.
- (75) HAUL, R. & SCHOLZ, E., Z.Elektrochem., 1948, 52, 226.
- (76) CURTIUS, T. & DARAPSKY, A., J.Prakt.Chem., 1900, 61 , 408.
- (77) ALEXANDER, P.W. & ORTH, G.L., J.Electroanal.Chem., 1971, 31, 3-6.
- (78) KOLTHOFF, I.M. & MADER, P., ref. 65, p. 1766.
- (79) NEVES, E.F.A. & MILCKEN, N.C., trabalhos em andamento.
- (80) MAIRANOVSKII, S.G., ref. 44, p.97.
- (81) VLCEK, A.A., ref. 62, p.229.
- (82) MEITES, L., "Polarographic Techniques", Interscience Publishers, New York, 1967, 2nd. ed., p. 183.
- (83) KOLTHOFF, I.M. & MADER, P., ref. 65.
- (84) MASEK, J., Collect.Czech.Chem.Comm., 1960, 25, 3137.

- (85) MAIRANOVSKII, S.G., ref. 44, p.82.
- (86) GREEN, M.L.H. & JONES, D.J., Advan.Inorg.Chem.Radiochem., 1965, 7, 115.
- (87) SCHRAUZER, G.N.; HOLLAND, R.J. & SECK, J.A., J.Amer. Chem.Soc., 1971, 93, 4060.
- (88) LEVITIN, I.Ya.; DVOLAITSKY, M. & VOL'PIN, M.E., J.Orga - nometal.Chem., 1971, 31, C-37.
- (89) COPLEY, M.J.; FOSTER, L.S. & BAILAR, Jr., J.C., Chem.Rev. 1942, 30, 227.
- (90) COTTON, F.A. & GOODGAME, M., J.Amer.Chem.Soc., 1961, 83, 1777.
- (91) ANSON, F.C., comunicação pessoal.
- (92) BARCLAY, D.J. & ANSON, F.C., J.Electroanal.Chem., 1970, 28, 71.
- (93) VLCEK, A.A. & KUTA, J., Nature, 1960, 185, 95.
- (94) CHATT, J., Science, 1968, 160, 723.
- (95) BOCKRIS, J. O'M., Chem.Rev., 1948, 43, 525.
- (96) McCUE, J.P., Coord.Chem.Rev., 1973, 10, 265.
- (97) PECSOK, R.L. & JUVET, R.S., Anal.Chem., 1955, 27, 165.
- (98) NEVES, E,A.F., ref. 30, p.224.
- (99) VOGEL, A.I., "Text-Book of Quantitative Inorganic Analysis", Longmans, Green and Co Ltd, London, 1961, Third edition, p.614.
- (100) CALUSARU, A., C.R.H.Acad.Sci.Ser.C., 1966, 262, 4.