UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

*Aproveitamento analítico da reação cobre(II)-azoteto,
equilíbrios e dados termodinâmicos.*

Elisabeth de Oliveira

*Tese de Doutorado orientada pelo
Prof. Dr. Eduardo Almeida Neves.*

São Paulo
1974

BIBLIOTECA
Instituto de Química
Universidade de São Paulo

5078

A meus pais,

a Lilia Sant'Agostino.

Agradecemos

Ao Prof. Dr. Eduardo Almeida Neves, pela orientação e interesse com que acompanhou o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Paschoal Senise, pela confiança depositada e pelo incentivo que tanto nos ajudou.

Ao Prof. Dr. Luiz Roberto de Moraes Pitombo, pelo apoio e orientação no início dos nossos trabalhos.

Ao saudoso Prof. Dr. Pawel Krumholz, pelas proveitosas discussões e sugestões.

Aos professores, colegas e funcionários do Instituto de Química, que contribuíram para a realização deste trabalho.

A Srta. Alice Martins pela dedicação demonstrada na datilografia dos originais.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pelas bolsas e auxílios concedidos nos primeiros anos de nosso trabalho.

GLOSSÁRIO

$[]$	concentração molar de equilíbrio
A	absorbância
a_i	atividade iônica
β_n	constante global de formação de complexo de n ligantes
C	concentração analítica
E°	potencial normal de eletrodo, contra ENH
$E^{\circ'}$	potencial formal
ECS_{KCl}	eletrodo de calomelano com KCl
ENH	eletrodo normal de hidrogênio
$E_{1/2}$	potencial de meia onda
ϵ	absortividade molar
ϵ_n	absortividade molar de complexo de n ligantes
$\bar{\epsilon}$	absortividade molar média, referente a C_m distribuída em várias espécies
$F_o(X)$	grau de complexação
f	fonte de ligantes
f.i.	força iônica
G°	energia livre padrão de Gibbs

$\Delta G_{r,n}^{\circ}$	variação da energia livre padrão para a reação com n ligantes
ΔG_r°	variação da energia livre padrão de reação
$\bar{G}_i^{\circ}$	potencial químico
H°	entalpia padrão
ΔH_r°	variação de entalpia padrão de reação
K_n°	constante de dissolução
K_S°	produto de solubilidade
K_{HL}	constante de ionização do ácido HL
L	ligante
λ	comprimento de onda em nm
M	cátion metálico
mg	miligramas
$\mu\text{g/ml}$	microgramas por mililitro
n	número de ligantes
$\bar{n}$	número médio de ligantes
$\Delta \bar{n}$	diferença entre $\bar{n}_{\text{Cu(II)}} - \bar{n}_{\text{Cu(I)}}$
nm	nanometro
ox	sub-índice referente à forma oxidada
red	sub-índice referente à forma reduzida

S° entropia padrão

ΔS_r° variação de entropia padrão de reação

s sub-índice indicativo de meio não complexante

seg segundos

T transmitância

x sub-índice indicativo de meio complexante

índice ($^{\circ}$) nas constantes de formação indica condição de força iônica zero.

ÍNDICE

	Pág.
INTRODUÇÃO	1
PARTE I - SEPARAÇÃO PRÉVIA DO ÍON AZOTETO E SUA DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA	3
I. 1. Apreciação sucinta dos métodos espectrofotométricos para o íon azoteto	3
I. 2. Possibilidades de método analítico baseado na formação de CuN_3^+	5
I. 3. Outros métodos para o íon azoteto	7
I. 4. Características espectrais do íon $[\text{CuN}_3^+]$	12
I. 5. Condições para verificação da lei de Lambert-Beer	18
I. 6. Curva padrão apropriada à determinação analítica	26
I. 7. Viabilidade de separação analítica do íon azoteto	32
I. 8. Estudos das condições para a separação analítica do azoteto	34
I. 9. Condições finais para a separação analítica ..	43
I. 10. Discussões sobre os possíveis interferentes e viabilidade de eliminação	47
I. 11. Efeito de interferentes	49
I. 12. Estudo da precisão do método	56
I. 13. Procedimentos analíticos para o íon azoteto ..	58
PARTE II - EQUILÍBRIO NO SISTEMA Cu(II)/N_3^- e Cu(I)/N_3^- EM FORÇA IÔNICA 4,0M.	60
II. 1. Apreciação sucinta de dados sobre a reação cobre(II)/azoteto	60
II. 2. Relação entre as medidas espectrofotométricas e a composição do sistema	63
II. 3. Utilização do método de Mc Connell e Davidson para determinação de β_1 e ϵ_1	67

	Pág.
II. 4.Redeterminação de β_1 e ϵ_1	70
II. 5.Eliminação das incógnitas β_4 e ϵ_4	76
II. 6.Determinação da concentração de azoteto de equilíbrio	82
II. 7.Análise dos dados espectrofotométricos	89
II. 8.Relação lineares entre ϵ_n , β_n e o número de ligantes	98
II. 9."Titulação potenciométrica"	106
II.10.Equilíbrios no sistema cobre(I)/azoteto ...	112
 PARTE III - DADOS TERMODINÂMICOS NO SISTEMA COBRE II/ AZOTETO	122
III. 1.Introdução	122
III. 2.Referências sobre a termodinâmica do íon azoteto	124
III. 3.Dados termodinâmicos a 25°C	125
III. 4.Possibilidades de complementação de dados termodinâmicos	130
III. 5.Base da determinação de $\Delta H^\circ_{r,n}$ para os íons complexos	131
III. 6.Determinação das constantes de equilíbrio em diversas temperaturas	137
III. 7.Cálculo final das funções termodinâmicas dos íons complexos	138
III. 8.Apreciação dos Resultados	152
 PARTE EXPERIMENTAL	190
SUMÁRIO	193
SUMMARY	194
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	195

INTRODUÇÃO

Os estudos referentes ao ácido azotídrico e aos azotetos, foram iniciados no século passado, com a descoberta do ácido azotídrico em 1890 por CURTIUS¹, seguindo-se a preparação de seus sais. O que primeiro chamou a atenção dos investigadores foi a alta explosividade de diversos compostos contendo o íon azoteto, propriedade essa que motivou uma série enorme de trabalhos.

DENNIS e BROWNE², em 1904, fizeram uma revisão bibliográfica dos trabalhos anteriores sobre o ácido azotídrico e seus derivados inorgânicos.

Outras revisões bibliográficas foram publicadas em 1934, 1958 e 1959, respectivamente, por AUDRIETH³, ROSENWASSER⁴ e EVANS, YOFFE e GRAY⁵.

GRAY⁶, em 1963, fez uma compilação bibliográfica dando atenção especial aos dados estruturais e termoquímicos dos azotetos. Duas recentes resenhas cobrem a literatura restante^{7,8}.

Uma série de estudos foi realizada neste Instituto de Química⁹⁻²⁰, visando a obtenção de dados de formação de complexos do íon azoteto com cátions metálicos, em meio aquoso, desenvolvendo-se, eventualmente, aplicações analíticas.

O íon azoteto está bem caracterizado como um pseudo-haleta, devido a uma série de analogias com o comportamento dos íons haletos²¹. Assemelha-se particularmente com o íon tiocianato, SCN^- , outro pseudo-haleta, ao funcionar como complexante. De fato forma complexo vermelho com

íons de ferro (III)^{4,10}, castanho com íons de cobalto (II)^{9,12} e amarelo com uranilo^{10,25-27}. Entretanto, o poder complexante do íon azoteto se mostrou, na grande maioria dos casos, superior ao do íon tiocianato¹⁰.

Dentre os estudos realizados neste Instituto de Química, SENISE e NEVES examinaram em detalhes a reação entre íons de cobre (II) e azoteto^{9,10,14,16-20}. O presente trabalho tem conexão com esses estudos, completando-os, ao esclarecer dúvidas referentes aos equilíbrios de formação de complexos em elevada força iônica, bem como fornecendo dados de constantes de equilíbrio que permitiram obter novos dados termodinâmicos em adição aos anteriormente obtidos²⁸. Possibilidades analíticas para o íon azoteto foram também consideradas, por método espectrofotométrico, baseado na formação da espécie colorida CuN_3^+ .

Assim, na parte I, fazem-se apreciações gerais sobre os métodos analíticos para o íon azoteto. Desenvolve-se, a seguir, um método de separação analítica do azoteto de um número potencialmente grande de interferentes. Segue-se a elaboração do método espectrofotométrico mencionado acima, o qual apresentou vantagens sobre os métodos colorimétricos existentes.

Na parte II comprovou-se a viabilidade de se estudar, por método espectrofotométrico, a formação de complexos sucessivos no sistema cobre (II)/azoteto, obtendo-se as constantes de formação dos quatro complexos. Estes dados tiveram importância ao confirmar resultados obtidos anteriormente por método de solubilidade¹⁹, além de esclarecer dúvidas referentes à formação da espécie $\text{Cu}(\text{N}_3)_3^-$. O método espectrofotométrico, adaptado e modificado para analisar o presente sistema, permitiu a determinação das constantes de equilíbrio em duas condições de força iônica e diversas temperaturas, fornecendo, assim, dados para o cálculo de funções termodinâmicas.

A obtenção de dados termodinâmicos é considerada na parte III.

PARTE I. SEPARAÇÃO PRÉVIA DO ÍON AZOTETO E SUA DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA

I.1. Apreciação sucinta dos métodos espectrofotométricos para o íon azoteto

A formação de complexos coloridos foi utilizada, entre outras, para a determinação analítica de cátions de cobre (II)^{10,17,19} e urânio^{10,26}. A estabilidade da cor dos complexos é excelente, o que nem sempre ocorre com o íon tiocianato, facilmente oxidável e decomponível.

Os estudos espectrofotométricos de cátions metálicos mencionados acima, sugerem que também se pode desenvolver um método espectrofotométrico para o íon azoteto.

Assim, aproveitando esta idéia, cumpre mencionar os trabalhos de ROBERSON e AUSTIN²⁹, que procuraram estimar baixas concentrações de azoteto por via espectrofotométrica. O método consiste em deslocar o ácido azotídrico, HN_3 , por adição de ácido às soluções de azoteto, destilando, a seguir, a solução para separá-lo e fazê-lo reagir com íons de ferro (III). A cor vermelha que se obtém pela formação da espécie $[\text{Fe N}_3]^{2+}$, é usada para medidas em 460 nm. A cor é estável pelo menos durante uma hora após a destilação. Permite determinações da ordem de 10 a 80 $\mu\text{g/ml}$. São interferentes CN^- e SCN^- . A grande desvantagem do método, segundo os autores, é a possibilidade de perda de HN_3 , volátil, durante a destilação. A isto se acrescenta a elevada tendência à hidrólise dos íons de ferro (III), o que requer a manutenção de um pH baixo, condição em que se formam apreciáveis quantidades de HN_3 , um ácido fraco³⁰, prejudicando a sensibilidade e tornando mais crítico o ajuste das condições experimentais para a determinação analítica. Nestas condições de

acidez a estabilidade de cor é algo prejudicada pela possível perda de ácido azotídrico, HN_3 .

MIZUSHIMA e SEKINE³¹, trabalhando em condições onde o ferro (III) estava em excesso, em um método semelhante ao descrito página anterior, determinaram azoteto diretamente por via colorimétrica. A cor mostrou-se estável por uma hora e foram determinados até 200 $\mu\text{g/ml}$ de azoteto. Aqui também as condições de acidez são críticas. Persistem, pois, os mesmos problemas anteriormente mencionados.

DUKES e WALLACE^{32,33} elaboraram um método semelhante ao de Roberson e Austin, baseado na determinação direta do azoteto com perclorato de ferro (III). Baseia-se na medida do complexo de ferro (III) com íons azoteto a 460 nm em meio de ácido nítrico.

ANTON, DODD e HARVEY JR.³⁴ fizeram uma determinação direta da concentração de azoteto, baseados na medida em 454 nm do complexo $[\text{Fe N}_3]^{2+}$, em pH 2,2.

O maior inconveniente, segundo os autores dos dois métodos, é que as leituras devem ser efetuadas imediatamente após a formação do complexo, devido à possibilidade de perda de HN_3 . Persiste, pois, a condição crítica de pH, conforme discutido acima. O SCN^- é interferente em concentrações maiores que 1 mg/100 ml.

ILCHEVA, TODOROVA e BECK³⁵ elaboraram um método espectrofotométrico para a determinação de azotetos solúveis por reação com tris (1,10-fenantrolina) ferro II. A absorbância dos complexos mistos, 2:1 de azoteto com ferrioxina, em pH 7-9, foi medida em 516 nm. A lei de Beer é obedecida no intervalo de concentração de $(2 \text{ a } 7) \cdot 10^{-4}$ M de azoteto. O sulfeto interfere na determinação. Por estar este método descrito em literatura de difícil acesso, não se dispõe de elementos para uma aprecia-

ção crítica. Pode-se, entretanto, presumir que em 516 nm deva haver absorção apreciável da solução "branco".

Finalmente, cabe mencionar processo indireto proposto por STAPLES³⁶ em que o azoteto reage com nitrito em excesso, em meio ácido, oxidando o azotidreto formado a nitrogênio. O nitrito restante é convertido num sal de diazônio que absorve a 475 nm. Concentrações de azoteto entre 0,1 e 1mM podem ser determinadas. Por estar o trabalho em publicação de difícil acesso, desconhecem-se dados sobre a reprodutibilidade do método e sua conveniência de aplicação.

Discussões sobre outros possíveis métodos, não espectrofotométricos, são apresentados no item I.3.

I.2. Possibilidades de método analítico baseado na formação de $[\text{Cu N}_3]^+$

Na elaboração de método espectrofotométrico para o íon azoteto que oferecesse vantagens com relação aos mencionados no capítulo anterior, pensou-se no aproveitamento da formação da espécie $[\text{Cu N}_3]^+$, formada de acordo com o seguinte equilíbrio:

A constante de formação é, pois, elevada e maior que a de formação de $[\text{Fe N}_3]^{2+}$, $\beta_1 = 3,24 \times 10^{+2} \text{ M}^{-1}$ ⁽³⁷⁾. Assim, os problemas de conversão quantitativa do íon azoteto, por reação com grande excesso de cobre (II), são inexistentes, devido ao valor favorável da constante de equilíbrio.

O fato importante a destacar nesta reação é que o complexo absorve em 375 nm um comprimento de onda onde o cobre (II) não apresenta qualquer interferência, o que não ocorre nas imediações de 450 - 460 nm, nos métodos baseados na utilização de ferro (III).

A absortividade molar para a espécie $[\text{Cu N}_3]^+$ em 375 nm é da ordem de $2.10^3 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, menor do que a da espécie $[\text{Fe N}_3]^{2+}$ a 454 nm, $\epsilon = 3,68.10^3 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ (33). Isto, porém, não significa menor sensibilidade para o método analítico baseado na formação de $[\text{CuN}_3]^+$. Acontece que o método baseado na utilização de ferro (III) requer um pH ideal de 2,2³⁴, condição crítica em que grande parte do azoteto se acha na forma de HN_3 . No presente método pode-se trabalhar em pH da ordem de 5-6, pois os íons de cobre (II) apresentam muito menor tendência à hidrólise. Nestas condições a formação de HN_3 fica consideravelmente diminuída, sem perigo de perdas que afetem a estabilidade da cor. Uma possibilidade maior de conversão do azoteto na espécie colorida $[\text{Cu N}_3]^+$ leva, pois, a uma sensibilidade algo maior.

As características espectrais e os problemas referentes ao ajuste de pH estão descritos nos itens I.4. e I.5. Como há possibilidades de existência de interferentes foi feito extenso estudo de separação do íon azoteto, já que o único método existente, o de destilação²⁹ do HN_3 , é precário. Parece muito mais conveniente a separação por transporte do azoteto, na forma de HN_3 , por um gás inerte e recolher o HN_3 em solução alcalina.

Os itens restantes desta parte tratam da determinação do azoteto após separá-lo de possíveis interferentes.

I.3. Outros métodos para o íon azoteto

É oportuno apresentar também dados da literatura referentes às determinações do íon azoteto através de outros processos analíticos. Isto se justifica pelo fato de que a separação analítica, proposta neste trabalho, pode ser o primeiro passo para a aplicação de outro método de determinação, além do espectrofotométrico estudado, e que se coadunam com outras disponibilidades experimentais. Assim, a separação analítica proposta neste trabalho poderá servir como técnica auxiliar para outro método analítico, menos seletivo e talvez aplicável a outra faixa de concentração.

Inicialmente, cumpre mencionar a determinação analítica de macroquantidades de azoteto, com a finalidade de padronização de soluções aquosas.

A maneira mais simples de padronizar uma solução de azoteto seria tratar uma alíquota com excesso de ácido padrão não volátil. O ácido azotídrico é deslocado, $K_{\text{HN}_3} = 2,39 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1}$ ⁽³⁰⁾ e, sendo volátil, é facilmente eliminado por ebulição. Isto foi feito por WEST³⁸, em 1900, utilizando soluções padrões de ácido sulfúrico. O método é excelente por ser rápido e simples, mas apresenta o inconveniente de titular hidróxido livre, existente em pequenas proporções no azoteto por eventual perda de HN_3 durante sua secagem, em condições inadequadas³⁹.

Na obtenção de soluções padrões de azoteto, NEVES e SENISE¹⁰ verificaram que o azoteto de sódio pode ser usado como padrão primário. A fim de evitar formação de hidróxido, por perda de HN_3 , o azoteto de sódio de especificação p.a., recristalizado de água e etanol e lavado com etanol, é inicialmente seco a vácuo durante 24 horas, à temperatura ambiente. Somente então é seco em estufa a 110°C , obtendo-se produto não

higroscópico.

Verificou-se que o método argentimétrico de Mohr para cloreto⁴⁰, com indicador de cromato, pode ser aplicado à titulação de azoteto. Obteve-se concordância dentro de 0,2% com o método descrito na página anterior. Pequenas quantidades de hidróxido presentes no azoteto não seriam tituladas. Outras titulações argentimétricas, propostas por HAUL e UHLEN⁴¹, se baseiam na utilização de indicadores de adsorção, preferencialmente sob luz ultra-violeta.

Pouco recomendável é o método baseado na preparação do íon CS_2N_3^- , levado a efeito por FEIGL e CHARGAV⁴², por reação com sulfeto de carbono. Estudos extensos realizados por FRANCO⁴³, mostraram uma série de inconvenientes na utilização desse método.

Os métodos oxidimétricos, de um modo geral, não são recomendáveis, uma vez que requerem meio ácido e com isto sempre ocorre perda de HN_3 . Já, em meio alcalino, o azoteto apresenta uma grande estabilidade em relação a oxidantes, mesmo permanganato e peróxido de hidrogênio²⁹.

VAN DER MEULEN⁴⁴ oxidou azoteto em meio ácido (na forma de HN_3) com excesso de permanganato. O oxidante restante se fazia reagir com iodeto, liberando iôdo que seria titulado com solução de tiosulfato.

GROVE, BRAMAN, COMBS e NICHOLSON⁴⁵ determinaram azoteto em solventes orgânicos, pela precipitação do azoteto como AgN_3 de uma solução aquoso-alcoólica da amostra. O precipitado é oxidado com Ce^{4+} e seu excesso titulado com $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$. Determina-se de 1 a 20 mg de azoteto, com um erro de 7%.

KREJSOVÁ, SIMON e ZYKA⁴⁶ fizeram uma determinação volumétrica indireta de azoteto, baseada na sua reação com cromato de prata.

O cromato liberado por metátese é titulado com quinona, potenciométricamente, ou usando ferroina como indicador de óxido-redução. Não se dispõem de dados quanto à sensibilidade e reprodutibilidade dos resultados, por estar este método descrito em literatura de difícil acesso.

REITH e BOUWMAN⁴⁷ propuzeram um método para determinação de azoteto, baseado na reação de HN_3 com ácido nitroso, usando cátions de ferro (III) como indicador. A solução padrão de nitrito provoca no final da titulação um descoramento do complexo vermelho, formado pelo íon azoteto com ferro (III).

Em outro método oxidimétrico usa-se excesso de nitrito com o azoteto e mede-se o ácido padrão necessário para a oxidação completa do azoteto, uma vez que prótons são consumidos na reação⁴⁸. É possível que neste processo não haja perda de HN_3 , pois, este quando formado pela adição de ácido padrão reage imediatamente com o ácido nitroso, liberado simultaneamente.

BIGGS e GASER⁴⁹ fizeram uma determinação oxidimétrica indireta de azoteto livre e coordenado, por meio de uma titulação, utilizando excesso de íons nitrito em solução ácida. O nitrito restante é en tão determinado, utilizando solução padrão de Ce^{4+} e usando ferroina co mo indicador. Altas concentrações de íons amônio não coordenados e ligantes que formam pontes, tais como cloreto, interferem.

PEPKOWITZ⁵⁰ propos um procedimento tipo Kjeldahl para o azoteto, em que 1/3 dos nitrogênios é convertido em NH_4^+ , por digestão com ácido sulfúrico. A amônia deslocada com hidróxido é recolhida em ácido bórico, por destilação, sendo posteriormente titulada com ácido.

Métodos gravimétricos baseados na precipitação do íon azo teto com prata (I), chumbo (II) e outros cátions metálicos pesados, não

são recomendáveis devido a alta explosividade dos azotetos metálicos formados.

RAO e PERRI⁵¹, entretanto, apresentaram um método gravimétrico que permite a determinação de 30 a 125 mg de azoteto, baseado na formação do precipitado contendo cobre, isoquinoleína e azoteto: $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_2(\text{N}_3)_2$. Elaboraram também, com base no complexo misto formado, um método condutométrico, com o qual se determina de 2,5 a 11 mg de azoteto e um método amperométrico, aplicando um potencial de -0,4 V contra eletrodo saturado de calomelano, com o qual se consegue determinar de 2,6 a 13 mg de azoteto. São interferentes na determinação gravimétrica As (III), Sb (III) e Bi^{3+} que precipitam com isoquinoleína. Interferem nas determinações amperométricas os seguintes íons: Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} , Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- e $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

JOHAR⁵² apresenta dois testes para determinação de azoteto. O primeiro consiste em aquecer o íon azoteto com alil-isotiocianato e água, obtém-se 1,alil-2,tetrazoline-5,tiona em solução; faz-se, então, a precipitação com nitrato de bismuto obtendo-se um precipitado de cor amarela. No segundo, o azoteto é aquecido com sulfeto de carbono, água e acetona, obtendo-se 1,2,3,4,tetrazoline-5,tiona que precipita com cobre (II) e bismuto (III) dando também um precipitado amarelo. O método se aplica à determinação de 5 a 10 mg de azoteto. Azotetos insolúveis não podem ser determinados. Íons sulfeto interferem, mascarando a cor, pois precipitam CuS e Bi_2S_3 de cor negra.

BARDIN, KALMYKOV, TOLSTAVOSOV e SCHATSKOV⁵³ realizaram uma determinação de azoteto, por potenciometria direta, usando uma cela de concentração com dois eletrodos idênticos de $\text{Ag}/\text{Ag N}_3$, N_3^- . Acima de pH 6,8 o método não é aplicável. O intervalo de concentração de azoteto determinável é de (2 a 70) 10^{-6}N .

Dentro dos estudos recentes do desenvolvimento de eletrodos específicos, há na literatura referências sobre eletrodos para o íon azoteto⁵⁴. Estes métodos parecem altamente promissores à determinação de azoteto, embora sejam pequenos pela seletividade, contornável, facilmente, por uma separação analítica prévia.

Há utilização de métodos polarográficos diretos e indiretos. HAUL e SCHOLZ^{55,56}, em analogia com o comportamento dos haletos, fizeram uma determinação de azoteto, baseada na onda de dissolução anódica do mercúrio, com formação de $\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$, sendo o $E_{1/2}$ da ordem de + 0,20 V vs ECS_{KCl}. O método permite determinar concentrações de 0,4 mM a 1 mM de azoteto.

BRYANT e KEMP⁵⁷ elaboraram um método polarográfico de determinação simultânea de chumbo (II) e azoteto. A análise deve ser efetuada imediatamente, ao se colocar a solução na cela, antes que se possa ter uma difusão efetiva dos íons de hidrogênio do eletrodo de referência, causando a formação de HN_3 , o qual, devido a sua volatilidade, provoca uma diminuição da concentração dos íons azoteto na solução (o eletrodo de referência utilizado foi o de $\text{Hg-Hg}_2\text{SO}_4$, meio de ácido sulfúrico).

SCHRADER e PRETZSCHER⁵⁸ realizaram uma determinação de azoteto, por meio de polarografia anódica, num intervalo de concentração de 1.10^{-4} M a 5.10^{-3} M de azoteto, usando um tampão de fosfato e pH 5,0 - 8,0. Altas concentrações de hidrazina interferem.

MASEK⁵⁹ efetuou a determinação polarográfica de HN_3 , o qual apresenta uma onda bem definida em meio de elevada acidez 8 - 18 M H_2SO_4 em que um elétron é envolvido na reação. O íon nitrito interfere.

DZIEGIEC e IGNACZAK⁶⁰ realizaram uma determinação amperométrica

trica de azoteto, por oxidação com excesso de perclorato de cério (IV) padrão em ácido perclórico. O cério (IV) não reduzido é determinado com oxalato de sódio. Pode-se determinar de 8,4 a 42 mg de azoteto.

BLUM, ZAGORSKI, PAWELL e ROMAN⁶¹, recentemente, apresentaram uma determinação oscilopolarográfica de traços de azoteto. A sensibilidade do método atinge até $5 \cdot 10^{-6}$ M de azoteto. O pH de trabalho está na faixa de 6,5 - 7,5 e esta é a sua principal limitação.

I.4. Características espectrais do íon $[\text{Cu N}_3]^+$

O método analítico proposto nesta tese para o íon azoteto consta de duas fases distintas: a) separação analítica do íon azoteto baseada na formação e captação do azotídreto HN_3 ; b) determinação espectrofotométrica na presença de íons de cobre (II).

Conforme discutido no item I.2., a viabilidade do método espectrofotométrico está na conversão do íon azoteto na espécie $[\text{Cu N}_3]^+$. Sabe-se que, em meio aquoso, o íon azoteto pode formar quatro complexos: $[\text{CuN}_3]^+$, $\text{Cu(N}_3)_2$, $[\text{Cu(N}_3)_3]^-$ e $[\text{Cu(N}_3)_4]^{2-}$ ^(10,22-24). A composição evidentemente depende das concentrações efetivas do íon azoteto. Condições que favorecem a formação de uma única espécie, $[\text{Cu N}_3]^+$, são aquelas em que a concentração analítica de cobre (II) é consideravelmente maior que a de azoteto. Assim, o espectro mostrado na figura 1, com dados da tabela I, se refere indubitavelmente à espécie $[\text{Cu N}_3]^+$, pois foram obtidos na presença de excesso de 230 vezes do cobre (II) com relação ao azoteto. Em excesso de azoteto, como será visto na parte II, o espectro sofre deslocamentos e se intensifica consideravelmente, devido à participação das outras espécies sucessivas.

O espectro é típico de complexo de transferência de carga

e favorável à determinação analítica, por ser diferente dos espectros das espécies que lhe deram origem. Resta pois ver, para fins analíticos, quais as concentrações de cobre (II) que proporcionam máxima absorção a 375 nm, devido à conversão quantitativa do íon azoteto na espécie $[\text{CuN}_3]^+$. Todas as medidas efetuadas a seguir, com fins analíticos, foram feitas no máximo de absorção a 375 nm.

O gráfico da figura 2, construído com os dados da tabela II, mostra como varia a absorbância com a variação da concentração de cobre (II), num certo comprimento de onda e concentração de azoteto. Vê-se que, a partir de cobre (II), 0,115 M se atinge uma absorbância razoavelmente estável. Entretanto, para plena garantia de estabilidade da cor, efetuaram-se diversos estudos utilizando-se concentrações de cobre (II) maiores que 0,115 M, por exemplo, 0,230 M e 0,460 M. Optou-se, finalmente, pela última concentração, por apresentar resultados mais coerentes com a lei de Lambert-Beer, para baixas concentrações de azoteto.

Finalmente, fez-se estudo da estabilidade de cor para solução diluída de azoteto em cobre (II), guardada de dois meses, na ausência e presença de luz. Conforme se observa na tabela III, houve perfeita estabilidade de cor em ambas as condições.

O sal de cobre (II) empregado nesses estudos foi o nitrato. Poderia também ser o perclorato, mas este não é um produto comercialmente acessível. O cloreto não é recomendável devido à possibilidade de formar $[\text{Cu Cl}]^+$ que interfere ligeiramente na reação. O sulfato, o mais acessível comercialmente, não é de todo recomendável por ter elevada tendência à formação de sais básicos, pouco solúveis com o cobre, o que não acontece com o nitrato, requerendo condições mais críticas de acidez. O acetato de cobre (II) requer nas soluções estoque um excesso de ácido acético para evitar hidrólise.

TABELA I - Medidas de absorbância de solução 0,115 M de cobre (II) e 0,500 mM de azoteto.

Comprimento de onda (nm)	Absorbância
400	0,405
395	0,455
390	0,500
385	0,540
380	0,575
375	0,588
370	0,580
365	0,555
360	0,535
355	0,505
350	0,470

FIGURA 1 Espectro de absorção do complexo $[\text{CuN}_3]^+$, obtido de solução de cobre (II) 0,115 M e azoteto 0,500 mM.

TABELA II - Determinação da melhor faixa de concentração de cobre (II) para formação quantitativa da espécie $[\text{Cu N}_3]^+$: azoteto 0,200 mM e cobre (II) variável.

$C_{\text{Cu(II)}}$ (M)	Absorbância a 375 nm	$\log C_{\text{Cu(II)}}$
$0,448 \cdot 10^{-3}$	0,010	- 3,349
$0,878 \cdot 10^{-3}$	0,044	- 3,057
$0,179 \cdot 10^{-2}$	0,078	- 2,747
$0,359 \cdot 10^{-2}$	0,108	- 2,445
$0,718 \cdot 10^{-2}$	0,144	- 2,144
$0,144 \cdot 10^{-1}$	0,176	- 1,842
$0,287 \cdot 10^{-1}$	0,203	- 1,542
$0,574 \cdot 10^{-1}$	0,224	- 1,241
0,115	0,235	- 0,939
0,230	0,238	- 0,638
0,368	0,239	- 0,434
0,460	0,240	- 0,337

FIGURA 2 Absorbância a 375 nm, em função do logaritmo da concentração de cobre (II), com os dados da tabela II.

TABELA III - Estudo da estabilidade de cor do sistema cobre (II)/ N_3^- , na presença e ausência de luz a 375 nm : $C_{\text{Cu(II)}} = 0,460 \text{ M}$ e $C_{\text{N}_3^-} = 0,0500 \text{ mM}$.

% Transmitância (claro)	% Transmitância (escuro)	Tempo
82,0	82,0	0
82,0	82,0	1 dia
82,0	82,0	1 semana
82,0	82,0	2 semanas
82,0	82,0	3 semanas
82,0	82,0	1 mês
82,2	82,0	2 meses

I.5. Condições para verificação da lei de Lambert-Beer

Uma vez estabelecidos o comprimento de onda e a região de concentração de cobre (II) favoráveis à determinação analítica, o passo seguinte foi verificar se o sistema obedece à lei de Lambert-Beer. Mantendo-se duas concentrações fixas de cobre (II), enquanto se variava a do azoteto, observaram-se duas relações lineares apresentadas no gráfico da figura 3, contendo dados da tabela IV. Evidentemente, com cobre (II) 0,460 M se obtém maior conversão do azoteto em $[\text{Cu N}_3]^+$, condição mais apropriada à determinação analítica.

Como se sabe, soluções estoques de inúmeros sais deve conter certa acidez a fim de prevenir hidrólise. A solução de cobre (II) 1,38 M, usada nesses estudos (ver parte experimental), continha ácido ní

trico livre 1 mM. Esta acidez deve influir na conversão de azoteto na espécie colorida, pois o ácido fraco³⁰ deve se formar, não só às custas daquela acidez livre, mas possivelmente promovendo também hidrólise dos íons de cobre (II), dependendo do pH:

No sentido de dar reprodutibilidade aos resultados analíticos, procuraram-se condições experimentais facilmente determináveis, nas quais os resultados não fossem afetados por possíveis flutuações da acidez das soluções estoques de cobre (II). Procurou-se, pois, remover o possível excesso de acidez das soluções de cobre (II), introduzindo-se no meio uma espécie de caráter protofílico comparável ao do íon azoteto e que não interferisse na reação do cobre (II) com azoteto, por competição, com ou sem formação de espécie colorida. Pensou-se na utilização de íons acetato, já que a constante de ionização do ácido acético⁶², $1,75 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1}$, é praticamente igual a do ácido azotídrico³⁰, $2,39 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1}$ em força iônica zero, e $1,04 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1}$ em força iônica 4,0 M¹⁹. Por outro lado, cobre (II) forma complexos fracos com acetato, conforme consta na literatura⁶³. Entretanto, os complexos são de cor azul e absorvem nas proximidades de 700 nm, não devendo interferir na região em que $[\text{Cu N}_3]^+$ absorve. Há porém certa possibilidade de competição com o azoteto, já que se formam complexos, mesmo fracos, bem como formação de espécies mistas.

A tabela V mostra o efeito da adição de íons acetato para concentrações fixas de cobre (II) e azoteto. Observou-se um aumento na absorbância para concentrações de acetato até 10mM. Este aumento é interpretado como sendo devido a um aumento de pH do meio, com formação de ácido acético, às custas de concentração hidrogeniônica livre e certa hidrólise dos íons de cobre (II). A partir de 10 mM de íons acetato começa

a diminuir a absorbância, provavelmente por competição do íon azoteto e acetato coordenados simultaneamente com o cobre (II).

Estabeleceu-se, pois, como conveniente a concentração de acetato 10 mM, que deve estar presente nas soluções. Os dados da tabela VI e gráfico da figura 4 mostram o efeito dessa concentração de acetato. Observa-se melhor, no gráfico, um aumento da sensibilidade do método pela introdução de acetato no meio, para a concentração 0,460 M de cobre (II). Resultado análogo se observa para cobre (II) 0,230 M, quando se comparam as inclinações das retas na ausência ou presença de acetato 10mM.

Tendo em vista um processo analítico direto do azoteto a curva B da figura 4 se presta perfeitamente a este objetivo. Pela inclinação da reta tem-se um ϵ de $1,70 \cdot 10^{-3} \text{ l. mol.}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ou $3,95 \cdot 10^{-2} \text{ ml. } \mu\text{g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. A faixa estabelecida para o trabalho analítico, segundo Ringbom, figura 5 : de 0,080 mM a 0,560 mM ou de 3,36 $\mu\text{g/ml}$. a 23,52 $\mu\text{g/ml}$. Considerando, como fazem certos autores, uma determinação limite para 90% de T, pode-se determinar azoteto na concentração limite de 0,027 mM ou 1,13 $\mu\text{g/ml}$.

Cumprе mencionar que o valor da absortividade molar, acima citado, é algo inferior ao obtido em estudos de formação de complexo²⁴, ϵ_1 , porque na presente aplicação analítica nem todo azoteto foi convertido em CuN_3^+ .

Tendo em vista a determinação analítica na presença de interferentes, deve-se considerar outra curva padrão mais apropriada às condições de trabalho, como será descrito no item seguinte.

TABELA IV - Dados para verificação da lei de Lambert-Beer:

 $C_{\text{Cu(II)}} = 0,230 \text{ M e } 0,460 \text{ M}, C_{\text{N}_3^-} \text{ variável}$

$C_{\text{N}_3^-}$ (mM)	Absorbância a 375 nm	
	$C_{\text{Cu(II)}} = 0,230 \text{ M}$	$C_{\text{Cu(II)}} = 0,460 \text{ M}$
0,050	0,048	0,060
0,100	0,097	0,125
0,200	0,235	0,240
0,300	0,340	0,362
0,400	0,460	0,482
0,500	0,575	0,602
0,600	0,690	0,721

TABELA V - Efeito da adição de acetato de sódio, na absorbância da espécie $[\text{Cu N}_3]^+$, para duas concentrações de cobre (II) e azoteto fixado em 0,200 mM.

$C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$ (M)	Absorbância a 375 nm	
	$C_{\text{Cu(II)}} = 0,230 \text{ M}$	$C_{\text{Cu(II)}} = 0,460 \text{ M}$
$2,00 \cdot 10^{-3}$	0,323	0,335
$5,00 \cdot 10^{-3}$	0,325	0,338
$1,00 \cdot 10^{-2}$	0,328	0,340
$5,00 \cdot 10^{-2}$	0,319	0,327
$1,00 \cdot 10^{-1}$	0,310	0,321
$2,00 \cdot 10^{-1}$	0,284	0,301

FIGURA 3 Verificação da lei de Lambert-Beer para azoteto, em duas concentrações de cobre (II), a 375 nm, com dados da tabela IV: (A) $C_{Cu(II)} = 0,230$ M; (B) $C_{Cu(II)} = 0,460$ M.

TABELA VI - Verificação da lei de Lambert-Beer, para o sistema cobre (II) / N_3^- , com controle da acidez por acetato 10 mM.

$\text{C}_{\text{N}_3^-}$ (mM)	Absorbância a 375 nm	
	$\text{C}_{\text{Cu(II)}} = 0,230 \text{ M}$	$\text{C}_{\text{Cu(II)}} = 0,460 \text{ M}$
0,050	0,075	0,080
0,100	0,158	0,170
0,200	0,328	0,340
0,300	0,502	0,510
0,400	0,672	0,680
0,500	0,833	0,850
0,600	0,991	1,04

FIGURA 4 Verificação da lei de Lambert-Beer, a 375 nm, para o sistema cobre (II) / N_3^- , com e sem acetato, com os dados da tabela VI: A sem acetato, B com acetato 10 mM.

FIGURA 5 Diagrama de Ringbon, referente à lei de Lambert-Beer da figura 4, reta B.

I.6. Curva padrão apropriada à determinação analítica

Como se verá a partir do item I.8., desenvolveu-se processo de separação do azoteto, na forma de HN_3 , que é transferido por borbulhamento de uma solução ácida para uma solução captadora, alcalina.

A solução alcalina deverá ser neutralizada com ácido acético, introduzindo-se, a seguir, solução de cobre (II). Assim, a solução a medir terá a seguinte composição final, além do azoteto a ser determinado: cobre (II) 0,460 M e acetato 0,100 M. Espera-se sensibilidade algo menor para a reação, uma vez que se forma concentração de acetato dez vezes superior à recomendada no item anterior.

A neutralização exata do hidróxido é uma condição crítica, pois, se for estequiométrica poderá levar à hidrólise do cobre (II). A própria alcalinidade do acetato pode promover esta hidrólise, com formação de compostos insolúveis, cuja primeira etapa é a seguinte:

É, pois, interessante que haja um certo excesso de ácido acético para que, juntamente com os íons acetato formados, crie condições de tampão para o meio em que a reação de formação de $[\text{Cu N}_3]^+$ não é impedida e não haja formação de sais básicos insolúveis de cobre (II). As tabelas VII e VIII mostram o efeito da adição de ácido acético na absorbância de soluções de cobre (II)/azoteto, não só para acetato 100 mM, condições da presente determinação, mas ainda em acetato 10 mM. Para acetato 100 mM há evidentemente maior tolerância à adição de ácido acético. Verificou-se, nessas condições, tolerância de até 10 mM de ácido acético, sem que a absorbância da solução de cobre (II)/azoteto fosse afetada.

A figura 6, com os dados da tabela IX, mostra a linearidade

entre absorvância e concentração de azoteto para cobre (II) 0,460 M, acetato 0,100 M e ácido acético 0,010 M. Cumpre mencionar que uma curva obtida pela redução de ácido acético para 5 mM se superpõe àquela da figura 6. Houve, como era de se prever, certo abaixamento do coeficiente angular desta reta, quando comparada com a reta B da figura 4, devido à presença de acetato, sendo porém maior do que a reta A da referida figura. A figura 7 mostra o gráfico segundo Ringbon, referente à reta da figura 6, sugerindo o intervalo de determinação de azoteto de 0,085 mM a 0,550 mM, ou de 3,57 $\mu\text{g/ml}$ a 23,10 $\mu\text{g/ml}$. Uma determinação limite em 90% de T indica a concentração 0,029 mM ou 1,22 $\mu\text{g/ml}$.

No método analítico desenvolvido utilizou-se o volume de 15,00 ml para solução preparada para a leitura, com possibilidades de modificações para um volume menor. Para este volume de 15,00 ml pode-se determinar de 0,054 mg a 0,346 mg de N_3^- na faixa de maior precisão analítica. O valor limite atingido a 90% de T é de 0,018 mg de N_3^- .

TABELA VII - Influência da concentração de ácido acético na absorvância do sistema Cu (II) / N_3^- , em acetato 10 mM e azoteto 0,200 mM.

C_{CH_3COOH} (M)	Absorvância a 375 nm	
	$C_{Cu(II)} = 0,230$ M	$C_{Cu(II)} = 0,460$ M
$2,00 \cdot 10^{-3}$	0,310	0,321
$1,00 \cdot 10^{-2}$	0,305	0,317
$5,00 \cdot 10^{-2}$	0,280	0,314
$1,00 \cdot 10^{-1}$	0,268	0,305
$2,00 \cdot 10^{-1}$	0,244	0,264

TABELA VIII - Influência da concentração de ácido acético na absorvância do sistema Cu (II) / N_3^- , em acetato 100 mM e azoteto 0,200 mM.

C_{CH_3COOH} (M)	Absorvância a 375 nm	
	$C_{Cu(II)} = 0,230$ M	$C_{Cu(II)} = 0,460$ M
$2,00 \cdot 10^{-3}$	0,310	0,321
$1,00 \cdot 10^{-2}$	0,308	0,321
$5,00 \cdot 10^{-2}$	0,292	0,320
$1,00 \cdot 10^{-1}$	0,268	0,310
$2,00 \cdot 10^{-1}$	0,241	0,292
$5,00 \cdot 10^{-1}$	0,222	0,276

TABELA IX - Verificação da obediência à lei de Lambert-Beer, no sistema cobre (II) / N_3^- , para cobre (II) 0,460 M, acetato 100 mM, em duas concentrações de ácido acético

$\text{C}_{\text{N}_3^-}$ (mM)	Absorbância a 375 nm	
	$\text{C}_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 10 \text{ mM}$	$\text{C}_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 5 \text{ mM}$
0,050	0,080	0,080
0,100	0,160	0,160
0,200	0,321	0,321
0,300	0,482	0,482
0,400	0,642	0,642
0,450	0,721	0,721
0,500	0,801	0,801
0,600	0,960	0,960

FIGURA 6 Verificação da obediência à lei de Lambert-Beer no sistema cobre (II)/ N_3^- , em acetato 100 mM e cobre (II) 0,460 M, com os dados da tabela IX.

FIGURA 7 Diagrama de Ringbon, referente à lei de Lambert-Beer da figura 5.

I.7. Viabilidade de separação analítica do íon azoteto

A aplicação de qualquer método analítico é frequentemente dificultada pela presença de possíveis interferentes. Muitos dos métodos descritos nos itens I.1. e I.3. tratam da determinação, em condições bem definidas, em que se tem certeza da inexistência de interferentes. Métodos argentimétricos, por exemplo, apresentam baixa seletividade por precipitarem com numerosos ânions. Métodos oxidimétricos poderão sofrer interferência de diversos redutores.

Na literatura consultada não consta estudo que mostre processo eficiente de separação de azoteto. Pensou-se, pois, em desenvolver um método de separação que seria de grande utilidade na aplicação, não só do método espectrofotométrico proposto neste trabalho, mas de muitos outros citados nos itens I.1. e I.3., com provável exceção dos macrométodos.

Em linhas gerais o método se baseia no deslocamento do ácido fraco HN_3 , por acidulação com ácidos minerais fortes, ou de força mediana, não voláteis. Borbulhando-se nitrogênio na solução remove-se o ácido azotídrico, volátil, que é recolhido numa solução alcalina.

O método é pois, em princípio, muito simples. Há entretanto diversos fatores, alguns evidentes à primeira vista, outros apenas se mostraram durante o transcorrer dos trabalhos. Far-se-á neste item uma apreciação crítica desses diversos fatores, seguindo-se os estudos que levaram à elaboração do método de separação.

A dimensão e características da instrumentação de vidro foram uma das primeiras preocupações. Levou-se em conta as condições de concentração sub-milimolares de azoteto a serem determinadas, bem como o volume de solução alcalina captadora presente num segundo ou mesmo ter

ceiro compartimento. Um só recipiente captador seria suficiente? O formato dos borbulhadores deveria ter importância. Note-se que aqueles borbulhadores que promovem microbolhas aumentam a superfície de contato do nitrogênio com a solução. O formato do frasco captador na forma de "armadilha" (*) deve facilitar a captação de ácido azotídrico pela solução alcalina.

Outro fator seria a composição da solução ácida. É evidente que se deve usar ácido forte não volátil, como o sulfúrico, para deslocar o ácido azotídrico e não ser transferido junto com ele. A adição de eletrólitos, por outro lado, deve favorecer a saída do ácido azotídrico, devido ao efeito "salting-out" em que moléculas neutras têm sua solubilidade diminuída pela força iônica do meio.

Quanto à solução alcalina captadora do HN_3 qual seria a concentração ideal? Levando em conta que após a captação o hidróxido seria neutralizado por um ácido fraco, de preferência ácido acético, haveria formação de acetato que, em grandes concentrações, afetaria a determinação analítica, como foi visto nos itens I.5. e I.6. Seria, pois, necessário fazer um exame das concentrações de hidróxido presentes em um ou mais frascos captadores, a fim de aumentar a eficiência de captação, mas sem o problema de ter grande excesso de acetato na solução preparada para leitura.

Há suposição de que fatores cinéticos intervenham na reação. Seria extremamente rápida a reação de HN_3 com hidróxido? Existindo tais fatores cinéticos a concentração de hidróxido, a velocidade de borbulhamento, tempo de borbulhamento, bem como o formato dos borbulhadores devem afetar o processo. É evidente que no frasco de onde o HN_3 é removido a temperatura deve afetar a solubilidade e modificar a velo-

(*) do inglês "trap".

cidade de remoção. Mas, como é mais importante a captação do azotídreto, cabe verificar a conveniência ou não de manter o frasco captador em baixa temperatura.

Ainda relacionado com as dimensões da aparelhagem de vidro está o volume da solução captadora. O recipiente captador deve ter dimensões tais que permitam a introdução de soluções padrões (cobre (II) e ácido acético), para o ajuste das condições de medida espectrofotométrica, sem a necessidade de lavar o recipiente e transferir o líquido para um balão volumétrico.

1.8. Estudos das condições para a separação analítica do azoteto

Ao iniciar o estudo da separação do azoteto escolheu-se, em primeiro lugar, a instrumentação que parecia ter as dimensões mais apropriadas para a faixa de concentração estabelecida nos estudos preliminares.

A figura 8 mostra o esquema da aparelhagem de vidro. No compartimento A colocou-se até 5,00 ml da solução teste contendo azoteto. No recipiente C colocou-se ácido sulfúrico 0,01 M, aproximadamente 5,00 ml, que foi introduzido no início do processo, com a instrumentação fechada e o nitrogênio borbulhando. Em B colocou-se 5,00 ml de hidróxido 0,100 M, um volume adequado para as dimensões da instrumentação.

O tubo borbulhador em A era simplesmente um tubo de ponta estreitada. A finalidade principal era evitar transporte muito rápido do azotídreto. Assim, podia-se contar as bolhas que se formavam e estabelecer uma certa velocidade de borbulhamento, facilmente controlável. No compartimento B procurou-se aumentar a superfície de contato do líquido com o gás de arraste, usando tubo borbulhador com placa de vidro sin

terizado, com aproximadamente meio centímetro de diâmetro (condição não crítica).

Acreditando-se que o resfriamento deveria favorecer a captação do HN_3 arrastado pelo nitrogênio, mergulhou-se o compartimento B em uma cuba de vidro com mistura de gelo e água, durante uma série de estudos preliminares.

Manteve-se uma velocidade de borbulhamento de aproximadamente 2 bolhas por segundo. As condições anteriormente estabelecidas, num processo inicial, se basearam numa grande série de experiências. Por exemplo, o volume das soluções em A não parece ter influência no processo. O volume estabelecido como sendo 5,00 ml, para a solução no compartimento B, também não é crítico; este volume poderia ser maior, embora não devesse ser diminuído, por não atingir o nível conveniente para o funcionamento do sistema de "armadilha".

Parâmetro importante é o tempo de borbulhamento, como é mostrado na tabela X. A solução alcalina foi neutralizada com 5,00 ml de ácido acético 0,105 M e 5,00 ml de solução de cobre (II) 1,38 M, com o qual a solução ficou com a seguinte composição: cobre (II) 0,460 M, ácido acético 1,67 mM e íons azoteto captados (concentração máxima 0,500 mM). Medindo-se a absorbância desta solução a 375 nm e comparando-se a medida com gráfico que representa a obediência do sistema à lei de Lambert-Beer, calcularam-se as concentrações de azoteto nas soluções estudadas em função do tempo de borbulhamento. Verificou-se que em 30 minutos atinge-se o máximo de captação, embora a recuperação não tenha atingido 100%. Em nenhuma condição experimental, na verdade, se conseguiu atingir tal valor máximo de recuperação o que, entretanto, não é essencial ao trabalho analítico. O que realmente importa é a reprodutibilidade e que as condições ótimas de trabalho sejam fáceis de se estabe

lecerem.

Esta condição experimental foi posteriormente mudada, alterando-se as concentrações de hidróxido da solução captadora, como será visto no item seguinte.

Mantendo-se a condição anteriormente citada, uma série de estudos foram feitos. O primeiro deles foi a velocidade de borbulhamento. Verificou-se que velocidades acentuadamente maiores que a utilizada proporcionaram uma menor recuperação. Isto pode ser devido a fatores cinéticos da reação de ácido azotídrico com hidróxido de sódio, ou diminuição do tempo efetivo de contato entre o gás de arraste, contendo o HN_3 , e a solução alcalina. Decrescendo o tempo de borbulhamento não se observou aumento na porcentagem de recuperação. Por isso manteve-se esta velocidade de duas bolhas por segundo em todas as fases do presente estudo, mesmo que outras condições tenham sido mudadas. O importante a observar é que o tempo de borbulhamento não é fator crítico.

Verificou-se, a seguir, que usando-se dois frascos captadores obtinha-se maior porcentagem de recuperação. No processo analítico empregado mediu-se a absorbância das soluções resultantes de ambos os frascos (ajustando-se o pH e colocando-se cobre (II)), somando essas absorbâncias, para então calcular a concentração total de azoteto recuperado. Obteve-se um aumento de 98,2% para 99,6%.

Quer se use um ou dois captadores, o processo analítico é viável, já que a lei de Lambert-Beer é seguida, conforme se verifica na figura 9 com os dados da tabela XI. Levando-se em conta que um processo analítico deva ser o mais simples possível, é evidente que um único captador preenche as finalidades analíticas, já que a lei de Lambert-Beer é obedecida e a sensibilidade é apenas ligeiramente menor. Assim, para finalidades analíticas manteve-se apenas um captador para o HN_3 .

Os dados da tabela XII mostram que o tempo de borbulhamento diminui de 30 minutos para 20 minutos se ao invés de ácido sulfúrico em C (figura 8), se usar 5,00 ml de solução saturada de hidrogeno-sulfato de potássio. A porcentagem de recuperação máxima é a mesma do estudo anterior, quando foram usados dois captadores. Usando-se apenas um captador o azoteto recuperado estará em maior porcentagem, em relação ao processo anterior, 99,2%. Isto mostra a vantagem do efeito "salting-out" quando se usa solução de hidrogeno-sulfato de potássio saturada. Este deve, pois, ser empregado, no lugar do ácido sulfúrico diluído, quando se usar um só captador. Verificou-se a obediência à lei de Lambert-Beer também nestas condições experimentais, apresentando reta que se superpõe à reta B existente na figura 9.

FIGURA 8 Esquema da aparelhagem de vidro utilizada na separação de azoteto.

TABELA X - Influência do tempo de borbulhamento na captação de azoteto
 0,315 mg de N_3^- , solução captadora de hidróxido de sódio
 0,100 M, resfriada com banho de água e gelo.

Tempo (minutos)	Absorbância a 375 nm	$\text{C}_{\text{N}_3^-}$ Recuperado (mM) *	% Recuperação
5	0,162	0,101	20,2
10	0,366	0,229	45,8
15	0,603	0,377	75,4
20	0,701	0,438	87,6
30	0,786	0,491	98,2
40	0,696	0,435	87,0
60	0,368	0,230	46,0

(*) Se houvesse 100% de recuperação do azoteto sua concentração seria 0,500 mM, na solução de leitura (15,00 ml).

TABELA XI - Verificação da obediência à lei de Lambert-Beer, após a transferência do HN_3 e captação com 5,00 ml de hidróxido de sódio 0,100 M, com um e dois frascos captadores. Solução de leitura cobre (II) 0,460 M, acetato 0,033 M, ácido acético 1,67 mM, velocidade de borbulhamento de 2 bolhas/segundo.

$\text{C}_{\text{N}_3^-}$ (mM) *	N_3^- mg	Absorbância a 375 nm 1 captador	Absorbância a 375 nm 2 captadores
0,050	0,0315	0,079	0,080
0,094	0,0592	0,148	0,150
0,212	0,134	0,333	0,338
0,294	0,185	0,462	0,469
0,416	0,262	0,654	0,662
0,500	0,315	0,786	0,797
0,604	0,381	0,949	0,963

(*) Concentração de azoteto na solução de leitura (15 ml).

FIGURA 9 Verificação da lei de Lambert-Beer, a 375 nm, após a transferência, com os dados da tabela XI; (A) com 1 captador, (B) com 2 captadores.

TABELA XII - Estudo da influência do tempo de borbulhamento de 0,315 mg de azoteto, acidulado com hidrogeno-sulfato de potássio. Solução captadora: 5,00 ml de hidróxido de sódio 0,100 M, resfriada com banho de gelo e água. Solução de leitura (15,00 ml) : cobre (II) = 0,460 M, acetato = 0,033 M e ácido acético = 1,67 mM.

Tempo (minutos)	Absorbância a 375 nm		$C_{N_3^-}$ recuperado (mM)*	
	1 captador	2 captadores	1 captador	2 captadores
10	0,688	0,701	0,430	0,438
20	0,794	0,797	0,496	0,498
30	0,784	0,791	0,490	0,494
40	0,603	0,696	0,377	0,435
50	0,546	0,576	0,341	0,360
60	0,386	0,386	0,230	0,241

(*) Se houvesse 100% de recuperação de azoteto a concentração seria 0,500 mM na solução de leitura (15,00 ml).

I.9. Condições finais para a separação analítica

De uma grande série de fatores que podem influenciar a separação analítica, ficou estabelecido o tempo de captação máximo de 20 minutos para o HN_3 transportado pelo gás de arraste, com velocidade de borbulhamento de 2 bolhas por segundo (ou mais lenta), sendo a solução teste acidulada com solução saturada de hidrogeno-sulfato de potássio. Usou-se, em todas as fases, solução alcalina de hidróxido 0,100 M imersa em gelo.

Numa reação sujeita a numerosos fatores, o estudo da influência de cada fator deve ser feita numa ordem racional, examinando-se cada caso separadamente. Ao acertar as condições finais do método, procurou-se verificar se a eliminação do banho de gelo era viável, sem prejudicar a eficiência de captação do HN_3 , com a finalidade de simplificar a técnica experimental. Houve, na verdade, pequena diminuição da porcentagem do HN_3 captado a 20 minutos de borbulhamento, quando se removeu o banho de gelo e água.

Pensou-se, então, em examinar o último fator, a concentração de hidróxido que deveria ser aumentada com a finalidade de aumentar a porcentagem de recuperação do azoteto e, assim, compensar a retirada do banho de gelo. Há, porém, um problema, porque o hidróxido deve ser neutralizado com ácido acético em ligeiro excesso, transformando-se em acetato. Verificou-se que usando hidróxido até 0,300 M tem-se, na solução ajustada para a leitura espectrofotométrica, uma concentração final de acetato até 0,100 M. Esta concentração afeta algo a sensibilidade, conforme discutido nos itens I.5. e I.6., mas aumenta a tolerância à adição de excesso de ácido acético, com aumento da capacidade tamponadora do meio. Pareceu, pois, conveniente estabelecer como condição final da solução captadora manter hidróxido de sódio em 0,300 M. Os resultados da

tabela XIII mostram que o tempo de captação permaneceu o mesmo e obteve-se uma porcentagem de recuperação de 99,4%, maior que a obtida para hidróxido de sódio 0,100 M resfriado em banho de gelo.

O gráfico da verificação de obediência à lei de Lambert-Beer é apresentado na figura 10, obtido com os dados da tabela XIV. A absortividade molar e a inclinação da reta são algo inferiores àquelas apresentadas no item I.6., já que aqueles dados foram obtidos sem transferência. A comparação com aqueles dados é que permitiu calcular a porcentagem de recuperação mencionada na tabela XIII.

TABELA XIII - Influência do tempo de captação, de 0,315 mg de N_3^- , para solução receptora de hidróxido de sódio 0,300 M, sem resfriamento, solução de leitura (15,00 ml) com a seguinte composição: cobre (II) 0,460 M, acetato 0,100 M, ácido acético 10 mM.

Tempo (minutos)	Absorbância a 375 nm	$C_{N_3^-}$ Recuperado (mM) *	% Recuperação
5	0,634	0,396	79,2
10	0,680	0,425	85,0
15	0,782	0,489	97,8
20	0,795	0,497	99,4
30	0,790	0,494	98,8
40	0,774	0,484	96,8
60	0,720	0,450	90,0

(*) Se houvesse 100% de recuperação de azoteto a concentração seria 0,500 mM, na solução de leitura (15,00 ml).

TABELA XIV - Verificação da lei de Lambert-Beer para as condições de solução de leitura da tabela XIII.

$C_{N_3^-}$ (mM) *	N_3^- mg	Absorbância
0,050	0,0315	0,080
0,100	0,0630	0,159
0,200	0,126	0,318
0,300	0,189	0,477
0,400	0,252	0,636
0,500	0,315	0,795
0,600	0,378	0,954

(*) Refere-se à solução de leitura 15,00 ml.

FIGURA 10 Verificação da lei de Lambert-Beer, nas condições estabelecidas para a determinação analítica, conforme tabelas XIII e XIV.

I.10. Discussões sobre os possíveis interferentes e viabilidade de eliminação.

É de se esperar, em qualquer método analítico, a existência de interferentes. No presente método proposto uma grande série de aniões deve interferir, ou por serem coloridos, ou por reagirem diretamente com cobre (II) produzindo complexo colorido: cloreto, tiocianato, brometo, cromato e permanganato. Pode haver reação direta com cobre (II) com o iodeto que é oxidado a iôdo, precipitando CuI . Cianeto e tiosulfato são oxidados e levam cobre (II) a cobre (I), com ou sem formação de precipitado. Sulfeto precipita com cobre (II). Ânions oxidantes como nitrito, iodato, clorato, permanganato, cromato, etc., podem destruir o azoteto em meio ácido, oxidando-o a nitrogênio.

Cátions como os de ferro (III), cromo (III), paládio (II), platina (IV), etc., interferem por serem coloridos, por formarem complexos com azoteto e assim competir com o cobre (II). Pode haver formação de sais de baixa solubilidade com os metais pesados em geral. Note-se que um dos problemas analíticos é determinar azoteto em sais pouco solúveis, como no azoteto de chumbo.

A separação analítica é, pois, o primeiro passo na eliminação de interferentes, mas, ainda não é a solução para o problema, por que há transferência de gases juntamente com o HN_3 , os quais são captados pela solução alcalina: SO_2 proveniente de sulfito e tiosulfato, H_2S de sulfeto, HCN de cianeto e NO_2 de nitrito. Além do mais os agentes oxidantes podem destruir o azotidreto formado ao se acidular o meio com hidrogeno-sulfato de potássio.

Pensou-se, pois, num método simples para eliminar os interferentes, baseado no tratamento com peróxido de hidrogênio em meio alca

lino. Nestas condições haveria oxidação de nitrito a nitrato, de sulfeto, sulfito e tiosulfato a sulfato (algo de enxôfre, não interferente, pode também se formar), cianeto a cianato e tiocianato a sulfato e cianato. Em meio ácido o cianato seria destruído, formando-se nitrogênio e gás carbônico.

A água oxigenada em meio alcalino poderia reduzir certos metais como a prata (I), paládio (II) e platina (IV). Os dois últimos poderiam ser interferentes porque o paládio forma um precipitado com azoteto, mesmo em meio ácido¹¹ e a platina forma complexo estável e pouco lábil de difícil destruição por ácidos¹¹.

Assim, a água oxigenada poderia diminuir grande número de interferentes sem afetar o azoteto. Mas, durante o tratamento em meio alcalino poderiam ocorrer formação de produtos oxidados como IO_3^- , $\text{MnO}(\text{OH})_2$, CrO_4^{2-} e $\text{Co}(\text{OH})_3$, que em meio ácido poderiam destruir o azoteto, presente na forma de HN_3 , juntamente com outros agentes oxidantes já existentes no meio. O próprio peróxido de hidrogênio poderia exercer seu poder oxidante sobre o azoteto, em meio ácido.

Caberia, pois, introduzir um agente redutor em excesso, o qual evitaria a destruição eventual do azoteto pelos novos agentes oxidantes, formados por ação de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-$. Pensou-se na utilização de solução alcalina de estanho (II), recentemente preparada, contendo $\text{Sn}(\text{OH})_3^-$. Haveria destruição do excesso de água oxigenada em meio alcalino. Ao acidular o estanho (II) reduziria, provavelmente, os agentes oxidantes formados por tratamento com água oxigenada e outros já existentes na solução, como clorato e iodato.

Para o estudo de interferentes e do método proposto para a eliminação, escolheram-se duas concentrações de azoteto que, após a transferência, a captação do azoteto e tratamento da solução com ácido

acético e cobre (II), apresentassem transmitâncias da ordem de 15% e 70% respectivamente. A razão disso é que ambos abrangem a faixa de leitura mais utilizada no trabalho analítico. Estas concentrações referidas são 21,00 e 4,00 $\mu\text{g/ml}$ de azoteto, na solução de leitura de 15,00 ml.

O primeiro passo foi verificar se havia modificação do resultado analítico do azoteto, na ausência de interferentes, mas sujeitando as soluções teste ao tratamento prévio com peróxido de hidrogênio e hidróxido de sódio. Cada solução teste foi tratada com 2,00 ml de hidróxido 1,0 M e 10 gotas de peróxido de hidrogênio a 30%, esperou-se uma hora e colocou-se então 3,0 ml de solução alcalina de estanho (II), recentemente preparada (ver parte experimental), esperando-se mais uma hora. Todas estas adições foram feitas no compartimento A. A demora no tratamento teve a finalidade de testar os efeitos destes eliminadores de interferentes. Seguiu-se então o processo de separação e determinação de azoteto, descrito em itens anteriores. Verificou-se que não houve perda de HN_3 e que os valores de concentração analítica foram aqueles esperados de 4,00 e 21,00 $\mu\text{g/ml}$, na solução de leitura.

Comprovou-se, assim, a viabilidade de utilização de água oxigenada em meio alcalino e posteriormente adição de estanho (II), como possível método para eliminar interferentes. Os resultados desse estudo são apresentados a seguir.

I.11. Efeito de interferentes

As tabelas XV e XVI mostram os efeitos de diversos cátions e ânions sobre a determinação analítica do azoteto, conforme discutido no item anterior, eliminando o efeito dos interferentes.

Ânions oxidantes (não incluídos na tabela XVI) destroem o

íon azoteto. Os ânions CN^- , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, S^{2-} e I^- causam erros negativos de 0,5-2,0%, para azoteto na concentração de 21,00 $\mu\text{g/ml}$. Os erros negativos sobem a 10% para menor concentração de azoteto, 4,00 $\mu\text{g/ml}$.

Quanto aos cátions verificou-se que os nitratos de Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Ce^{3+} , Fe^{3+} , NH_4^+ , Al^{3+} , Mn^{3+} e Cr^{2+} não interferem para azoteto na concentração de 21,00 $\mu\text{g/ml}$. Cátions de Hg_2^{2+} e os cloro complexos de platina (IV) e paládio (II) afetam negativamente, de 4%, o resultado analítico do azoteto em 4,00 $\mu\text{g/ml}$ e praticamente não exercem ação ao nível de 21,00 $\mu\text{g/ml}$.

Em todos os casos acima mencionados verificou-se que o tratamento com água oxigenada e estanito, em meio alcalino, conforme descrito no item anterior, foi eficiente na eliminação dos interferentes, restaurando integralmente o valor analítico esperado.

No caso do iodeto verificou-se que a interferência era causada pela presença de iôdo livre. O simples tratamento com estanito alcalino elimina o efeito interferente.

Fato interessante a mencionar é que se observou, casualmente, que ao se deixar a solução teste de azoteto com ânions contendo enxôfre ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} e $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$) durante algumas horas, há decréscimo no teor de azoteto, mesmo que se aplique o tratamento indicado para eliminação de interferentes. Imaginando-se que poderia haver formação de superóxidos com o oxigênio, a diminuição do teor de azoteto poderia ser atribuída à oxidação do azoteto pelo oxigênio na presença de tais ânions. Com base nesta idéia, comprovou-se para o sulfito que, em soluções livres de oxigênio, pode-se manter SO_3^{2-} e N_3^- juntos sem decréscimo da concentração de azoteto, conforme análise feita 24 horas depois de efetuada a mistura. Na presença de oxigênio comprova-se claramente o de

crêscimo da concentração de azoteto, embora não se tenha feito nenhum es
tudo aprofundado sobre o assunto.

SENISE⁹ observou que a velocidade de oxidação de solução de cobalto (II) na presença de azoteto é consideravelmente aumentada pe
la adição de íons sulfito, elaborando um método analítico para esse ânion. Concluiu que a oxidação do íon SO_3^{2-} pelo oxigênio dissolvido induz a oxidação dos ânions de azido-cobaltato (II) às espécies conten
do cobalto (III). É possível que a oxidação de sulfito induza a oxida-
ção de azoteto pelo oxigênio normalmente dissolvido na solução.

TABELA XV - Estudo da interferência de ânions pela adição de 500 vezes a quantidade em moles de íon estranho, no recipiente A (figura 8).

$C_{N_3^-}^* = 4,00 \text{ } \mu\text{g/ml}$ mais íon estranho	Absorbância a 375 nm		$C_{N_3^-}$ recuperado ($\mu\text{g/ml}$)	
	sem H_2O_2/OH^- e $Sn(OH)_3^-$	com H_2O_2/OH^- e $Sn(OH)_3^-$	sem H_2O_2/OH^- e $Sn(OH)_3^-$	com H_2O_2/OH^- e $Sn(OH)_3^-$
NO_3^-	0,151	-	3,99	-
NO_2^-	0,145	0,151	3,83	3,99
Cl^-	0,151	-	3,99	-
Br^-	0,151	-	3,99	-
I^-	0,136	0,151	3,59	3,99
CN^-	0,137	0,150	3,62	3,96
SCN^-	0,139	0,151	3,67	3,99
CO_3^{2-}	0,151	-	3,99	-
S^{2-}	0,144	0,150	3,80	3,96
SO_3^{2-}	0,145	0,151	3,83	3,99
$S_2O_3^{2-}$	0,145	0,151	3,83	3,99
$S_4O_6^{2-}$	0,145	0,151	3,83	3,99

(*) Refere-se à concentração de azoteto na solução de leitura (15,00 ml).

TABELA XV (Continuação)

$C_{N_3^-}^* = 21,00 \text{ } \mu\text{g/ml}$ mais íon estranho	Absorbância a 375 nm		$C_{N_3^-}$ recuperado ($\mu\text{g/ml}$)	
	sem $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-$ e $\text{Sn}(\text{OH})_3^-$	com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-$ e $\text{Sn}(\text{OH})_3^-$	sem $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-$ e $\text{Sn}(\text{OH})_3^-$	com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-$ e $\text{Sn}(\text{OH})_3^-$
NO_3^-	0,795	-	21,00	-
NO_2^-	0,790	0,794	20,87	20,97
Cl^-	0,795	-	21,00	-
Br^-	0,794	-	20,97	-
I^-	0,780	0,794	20,60	20,97
CN^-	0,785	0,794	20,74	20,97
SCN^-	0,788	0,794	20,82	20,97
CO_3^{2-}	0,795	-	21,00	-
S^{2-}	0,788	0,794	20,82	20,97
SO_3^{2-}	0,790	0,795	20,87	21,00
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,790	0,795	20,87	21,00
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	0,790	0,795	20,87	21,00

(*) Refere-se à concentração de azoteto na solução de leitura (15,00 ml).

TABELA XVI - Estudo da interferência de cátions pela adição de 500 vezes a quantidade em moles de íon estranho, no recipiente A (figura 8).

$C_{N_3^-}^* = 4,00 \text{ } \mu\text{g/ml}$ mais íon estranho	Absorbância a 375 nm		$C_{N_3^-}$ recuperado ($\mu\text{g/ml}$)	
	sem H_2O_2/OH^- e $Sn(OH)_3^-$	com H_2O_2/OH^- e $Sn(OH)_3^-$	sem H_2O_2/OH^- e $Sn(OH)_3^-$	com H_2O_2/OH^- e $Sn(OH)_3^-$
Ag^+	0,147	0,151	3,88	3,99
Hg_2^{2+}	0,145	0,150	3,83	3,96
NH_4^+	0,151	-	3,99	-
Cd^{2+}	0,151	-	3,99	-
Co^{2+}	0,151	-	3,99	-
Cr^{2+}	0,150	-	3,96	-
Cu^{2+}	0,152	-	4,01	-
Hg^{2+}	0,147	0,151	3,88	3,99
Mn^{2+}	0,151	-	3,99	-
Ni^{2+}	0,152	-	4,01	-
Pb^{2+}	0,147	0,151	3,88	3,99
Pd^{2+}	0,145	0,150	3,83	3,96
Zn^{2+}	0,151	-	3,99	-
Al^{3+}	0,151	-	3,99	-
Fe^{3+}	0,151	-	3,99	-
Mn^{3+}	0,152	-	4,01	-
Pt^{4+}	0,145	0,151	3,83	3,99

(*) Refere-se à concentração de azoteto na solução de leitura (15,00 ml).

TABELA XVI (Continuação)

$C_{N_3^-}^* = 21,00 \text{ } \mu\text{g/ml}$ mais íon estranho	Absorbância a 375 nm		$C_{N_3^-}$ recuperado ($\mu\text{g/ml}$)	
	sem H_2O_2/OH^- e $Sn(OH)_3^-$	com H_2O_2/OH^- e $Sn(OH)_3^-$	sem H_2O_2/OH^- e $Sn(OH)_3^-$	com H_2O_2/OH^- e $Sn(OH)_3^-$
Ag^+	0,790	0,795	20,87	21,00
Hg_2^{2+}	0,788	0,794	20,82	20,97
NH_4^+	0,795	-	21,00	-
Cd^{2+}	0,794	-	20,97	-
Co^{2+}	0,794	-	20,97	-
Cr^{2+}	0,794	-	20,97	-
Cu^{2+}	0,794	-	20,97	-
Hg^{2+}	0,790	0,794	20,87	20,97
Mn^{2+}	0,795	-	21,00	-
Ni^{2+}	0,794	-	20,97	-
Pb^+	0,788	0,794	20,82	20,97
Pd^{2+}	0,788	0,794	20,82	20,97
Zn^{2+}	0,795	-	21,00	-
Al^{3+}	0,795	-	21,00	-
Fe^{3+}	0,794	-	20,97	-
Mn^{3+}	0,796	-	21,03	-
Pt^{4+}	0,788	0,795	20,82	21,00

(*) Refere-se à concentração de azoteto na solução de leitura (15,00 ml).

I.12. Estudo da precisão do método

A fim de avaliar a precisão do método executaram-se vinte determinações independentes, partindo sempre de amostras contendo 4,00 e 21,00 $\mu\text{g/ml}$ de N_3^- , referente à solução de leitura correspondendo, respectivamente, a 0,0600 e 0,315 mg de N_3^- .

Os dados obtidos, expressos em valor de absorbância das soluções em sua diluição final, estão reunidos nas tabelas XVII e XVIII.

Convertendo-se a média das absorbâncias nos correspondentes resultados analíticos, podem-se exprimir as duas concentrações empregadas com os valores de $4,00 \pm 0,04 \mu\text{g/ml}$ e $21,00 \pm 0,04 \mu\text{g/ml}$, com base no desvio padrão. Como se vê o método analítico está sujeito a um erro indeterminado de $\pm 0,04 \mu\text{g/ml}$ na solução de leitura, ou $\pm 0,6 \mu\text{g}$ na quantidade analisada de N_3^- . É evidente que a precisão é tanto menor quanto menor for a quantidade de azoteto analisada.

TABELA XVII - Estudo da precisão do método para determinação de 0,060 mg de $N_3^{(*)}$, medidas de absorvância em 375 nm.

0,149	0,150	0,150	0,151	0,150
0,152	0,153	0,150	0,151	0,151
0,153	0,150	0,152	0,150	0,151
0,152	0,149	0,153	0,151	0,150
médica = 0,151				
desvio médio = $\pm 0,0010$				
desvio médio relativo = $\pm 0,66\%$				
desvio padrão = $\pm 0,0016$				
desvio padrão relativo = $\pm 1,1\%$				
desvio padrão da média = $\pm 0,00036$				

(*) 4,00 $\mu\text{g/ml}$ na solução de leitura 15,00 ml.

TABELA XVIII - Estudo da precisão do método para determinação de 0,315 mg de $N_3^{(*)}$, medidas de absorvância em 375 nm.

0,796	0,793	0,796	0,796	0,796
0,797	0,794	0,795	0,794	0,797
0,796	0,797	0,796	0,795	0,796
0,793	0,795	0,796	0,795	0,795
médica = 0,795				
desvio médio = $\pm 0,0010$				
desvio médio relativo = $\pm 0,12\%$				
desvio padrão = $\pm 0,0016$				
desvio padrão relativo = $\pm 0,20\%$				
desvio padrão da média = $\pm 0,00036$				

(*) 21,00 $\mu\text{g/ml}$ na solução de leitura 15,00 ml.

I.13. Procedimentos analíticos para o íon azoteto

Desenvolveram-se, finalmente, dois procedimentos analíticos para o íon azoteto, na presença e ausência de interferentes. Para evitar diversificações desnecessárias, os procedimentos se baseiam na utilização de curvas padrões do complexo $[\text{Cu N}_3]^+$ na presença de uma igual concentração de cobre (II), acetato e ácido acético. As concentrações destes íons que condicionam o meio não são críticas, conforme já foi demonstrado. O preparo das soluções está descrito na parte experimental.

Os resultados referentes a esta parte foram reunidos num trabalho, submetido à publicação⁶⁴.

A) Determinação na ausência de interferentes

Pipete 1,00 ml de tampão de acetato (solução 1) num balão volumétrico de 10,00 ml, adicione uma alíquota da solução teste contendo de 0,06 a 0,3 mg de N_3^- , agite e adicione 5,00 ml de nitrato de cobre (II) (solução 2). Complete o volume e meça em 375 nm contra um branco com a mesma composição em cobre (II) e tampão de acetato, em cubas de 1 cm. Calcular a concentração de azoteto com base num valor de ϵ de $1,60 \cdot 10^3 \text{ l. mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ou $3,81 \cdot 10^{-2} \text{ ml } \mu\text{g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

B) Determinação na presença de interferentes

Misture um volume de solução teste (até 5,00 ml), contendo de 0,06 a 0,3 mg de N_3^- , com 2,00 ml de hidróxido de sódio (solução 3), no compartimento A (figura 8, item I.8., sem banho de gelo e água) e 10 gotas de peróxido de hidrogênio a 30%. Agite com corrente de nitrogênio e espere pelo menos 5 minutos. Adicione, então, 3,00 ml de estanito recentemente preparado (solução 5). Coloque no compartimento B 5,00 ml de hidróxido de sódio (solução 7) e, no compartimento C 5,00 ml de hidrogênio

no-sulfato de potássio (solução 6). Transfira o conteúdo de C para A e passe uma corrente de nitrogênio durante 20 minutos, com a velocidade aproximada de 2 bolhas/segundo, observadas em A. Adicione, então, ao compartimento C 5,00 ml de ácido acético (solução 8), agite e adicione 5,00 ml de nitrato de cobre (solução 10). Meça a absorbância em 375 nm, contra um branco com a mesma composição em cobre (II) e tampão de acetato, em cubas de 1 cm. Calcule a concentração de azoteto com base no valor de ϵ de $1,59 \cdot 10^3 \text{ l. mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ou $3,78 \cdot 10^{-2} \text{ ml } \mu\text{g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

PARTE II EQUILÍBRIOS NOS SISTEMAS Cu(II)/N_3^- e Cu(I)/N_3^-
EM FORÇA IÔNICA 4,0 M.

II.1. Apreciação sucinta de dados sobre a reação cobre (II)/azoteto

Na parte anterior foi visto o aproveitamento analítico da formação da espécie CuN_3^+ .

Esta parte trata da complementação de estudos de equilíbrios da reação cobre (II)/azoteto, estendendo-se no final ao sistema cobre (I)/azoteto.

Dois excelentes reviews^{65,66} trazem dados sobre o isolamento de sólidos contendo compostos do íon azoteto, trazendo principalmente os resultados de CIRULIS e STRAUMANIS⁶⁷⁻⁶⁹. Descrevem-se as espécies $\text{Cu(N}_3)_2$, $\text{Cu(OH)(N}_3)$ e diversos compostos sólidos contendo os ânions $\text{Cu(N}_3)_3^-$, $\text{Cu}_2(\text{N}_3)_5^-$, $\text{Cu(N}_3)_4^{2-}$ e $\text{Cu(N}_3)_6^{4-}$. Espécies mistas de cobre (II), azoteto, 2-2', dipiridila e ânions como perclorato, perrenato e periodato foram descritos recentemente por SENISE e SILVA⁷⁰.

A formação da espécie CuN_3^+ foi estudada por SAINI e OSTACOLI²⁴ em condições de baixa força iônica, até 0,2 M, por método espectrofotométrico de MC CONNELL⁷¹, adaptado às condições do sistema, em que o ligante forma o ácido fraco HN_3 .

NEVES^{10,20}, utilizando estes dados experimentais, calculou o valor da constante de formação para força iônica zero, utilizando forma modificada da equação de Debye-Huckel, com parâmetros sugeridos por KIELLAND⁷².

EL-SHAMMY e NASSAR²³ estudaram a formação da espécie CuN_3^+ , mas em condições experimentais não satisfatórias, com força iônica não ajustada.

SENISE e NEVES^{10,14,73} fizeram estudo polarográfico de íons de cobre (II) mostrando a redução em duas etapas, com formação de cobre (I). Desses estudos ficou claro que não há formação de espécies polinucleares em meio aquoso, ou espécies com mais de quatro ligantes, mesmo para concentrações de azoteto nas vizinhanças de 4,0 M. Possivelmente, sólidos contendo aparentemente ânions de seis ligantes de azoteto sejam, na verdade, sais mistos contendo no retículo cristalino ânions $\text{Cu}(\text{N}_3)_4^{2-}$ e N_3^- .

Estudos de solubilidade do sólido $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$, em soluções de azoteto de baixa força iônica, por SENISE e NEVES¹⁷, completaram os valores termodinâmicos das constantes de equilíbrio da reação cobre (II)/azoteto para as espécies $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{N}_3)_3^-$ e $\text{Cu}(\text{N}_3)_4^{2-}$. Determinaram ainda o produto de solubilidade do sólido $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$. Em elevada força iônica a solubilidade do sólido $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$, em solução de azoteto, fica consideravelmente aumentada¹⁸. Obtiveram-se os dados de constantes de formação dos seguintes complexos, em força iônica 4,0 M¹⁹: CuN_3^+ , por método espectrofotométrico de Mc Connell; $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ e $\text{Cu}(\text{N}_3)_4^{2-}$, por método de solubilidade. Obtiveram-se ainda as constantes referentes aos equilíbrios heterogêneos correspondentes (constantes de solubilidade, ou produtos de solubilidade). Nesse estudo, porém, ficou indeterminado o equilíbrio de formação da espécie de três ligantes, não se conhecendo, pois, sua constante de formação em força iônica 4,0 M. Admitiu-se a possibilidade de que o ânion $\text{Cu}(\text{N}_3)_3^-$ precipitasse com íons de sódio do eletrólito usado para manter a força iônica do meio, modificando a curva de solubilidade. Assim, nos cálculos das constantes de equilíbrio, pelo

método da solubilidade, ficaria indeterminado o seguinte equilíbrio

por falta da espécie triazido-cuprato (II) em solução.

A fim de comprovar a validade dos estudos de solubilidade em força iônica 4,0 M, Senise e Neves utilizaram dados polarográficos¹⁴ de cobre (II) e cobre (I), em azoteto 4,0 M, em combinação com dados de potenciais formais¹⁹, para determinar a constante de formação do íon tetra-azido cuprato (II) e triazido cuprato (I). Determinaram:

$$\beta_4 = \frac{[\text{Cu (N}_3)_4^{2-}]}{[\text{Cu}^{2+}] [\text{N}_3^-]^4} = 6,5 \cdot 10^7 \text{ M}^{-4}$$

em excelente concordância com o valor encontrado no estudo de solubilidade, $6,6 \cdot 10^7 \text{ M}^{-4}$.

A indeterminação de β_3 nesse sistema se deve, possivelmente, à precipitação daquela espécie como $\text{NaCu(N}_3)_3$. Como o azoteto de lítio é muito mais solúvel do que o de sódio, uma das alternativas para esclarecer a indeterminação de β_3 seria estudar a solubilidade de sólido $\text{Cu(N}_3)_2$ em solução de $\text{LiN}_3/\text{LiClO}_4$. A outra alternativa seria o estudo espectrofotométrico da formação dos complexos sucessivos a fim de determinar o valor de β_3 , já que se trabalha em sistema homogêneo, onde a baixa concentração de cobre (II) não cria condições de precipitação de $\text{Cu(N}_3)_2$ ou $\text{Na Cu(N}_3)_3$.

Esta alternativa de estudo espectrofotométrico pareceu muito mais interessante, porque não altera o meio de trabalho (sais de sódio). Além do mais, o estudo espectrofotométrico dos complexos suces

sivos, uma vez bem estabelecido para o sistema cobre (II)/azoteto em força iônica 4,0 M, poderia ser útil no estudo dos equilíbrios em diversas temperaturas para obter dados termodinâmicos.

A obtenção desses dados termodinâmicos viria completar estudo realizado anteriormente por NEVES¹⁰, quando se obtiveram dados de S° (terceiro princípio da termodinâmica) e ΔH° para o sólido $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$.

Nesta parte II trata-se da determinação de β_3 , comprovação de β_2 e estabelecimento de condições do estudo de complexos em outras condições experimentais, com base na avaliação das absorvidades molares dos complexos intermediários, a fim de eliminar o número de incógnitas das equações simultâneas. A parte restante do estudo, referente à obtenção de dados termodinâmicos é considerada na parte III.

II.2. Relação entre as medidas espectrofotométricas e a composição do sistema.

O estudo dos quatro complexos sucessivos existentes no sistema cobre (II)/ N_3^- , por método espectrofotométrico, é em parte facilitado pelas características espectrais do sistema: absorvidades molares relativamente altas e o fato de que os complexos de transferência de carga absorvem numa região em que nem o ligante e nem o cátion metálico absorvem.

Considerem-se os seguintes equilíbrios sucessivos e as correspondentes constantes globais de formação:

Para uma determinada concentração livre do ligante $[\text{N}_3^-]$ uma concentração analítica de cobre (II), $C_{\text{Cu(II)}}$, se distribui nas quatro espécies sucessivas vistas acima, permanecendo no equilíbrio certa concentração de íons de cobre (II), $[\text{Cu}^{2+}]$. A composição do sistema, como se sabe, depende da concentração livre do ligante, sendo calculáveis pelas funções $F_o(x)$ de LEDEN⁷⁴ (grau de complexação) e $\bar{n}$, de BJERRUM⁷⁵ (número médio de ligantes). Todas as espécies absorvem na região do ultravioleta próximo e parte do visível. Cada complexo contribui para a absorbância do sistema, num determinado comprimento de onda, dependendo de sua concentração e absortividade molar em conformidade com a lei de Lambert-Beer. Assim, para celas de 1,00 cm, tem-se a seguinte relação entre a absorbância, os valores de absortividade molar e as constantes de formação dos complexos correspondentes (equações 1-4) :

$$A = \epsilon_1 \beta_1 [\text{Cu}^{2+}] [\text{N}_3^-] + \epsilon_2 \beta_2 [\text{Cu}^{2+}] [\text{N}_3^-]^2 + \epsilon_3 \beta_3 [\text{Cu}^{2+}] [\text{N}_3^-]^3 + \epsilon_4 \beta_4 [\text{Cu}^{2+}] [\text{N}_3^-]^4 \quad (5)$$

Pondo-se $[Cu^{2+}]$ em evidência, tem-se:

$$A = [Cu^{2+}] \left(\epsilon_1 \beta_1 [N_3^-] + \epsilon_2 \beta_2 [N_3^-]^2 + \epsilon_3 \beta_3 [N_3^-]^3 + \epsilon_4 \beta_4 [N_3^-]^4 \right) \quad (6)$$

A concentração analítica de cobre (II) para certa concentração de azoteto livre é expressa por:

$$C_{Cu(II)} = [Cu^{2+}] + \beta_1 [Cu^{2+}] [N_3^-] + \beta_2 [Cu^{2+}] [N_3^-]^2 + \beta_3 [Cu^{2+}] [N_3^-]^3 + \beta_4 [Cu^{2+}] [N_3^-]^4 \quad (7)$$

Com $[Cu^{2+}]$ em evidência, tem-se:

$$C_{Cu(II)} = [Cu^{2+}] \left(1 + \beta_1 [N_3^-] + \beta_2 [N_3^-]^2 + \beta_3 [N_3^-]^3 + \beta_4 [N_3^-]^4 \right) \quad (8)$$

Dividindo-se (6) por (8) chega-se finalmente à seguinte expressão, referente a cada comprimento de onda:

$$\bar{\epsilon} = \frac{A}{C_{Cu(II)}} = \frac{\epsilon_1 \beta_1 [N_3^-] + \epsilon_2 \beta_2 [N_3^-]^2 + \epsilon_3 \beta_3 [N_3^-]^3 + \epsilon_4 \beta_4 [N_3^-]^4}{1 + \beta_1 [N_3^-] + \beta_2 [N_3^-]^2 + \beta_3 [N_3^-]^3 + \beta_4 [N_3^-]^4} \quad (9)$$

Para a análise do sistema parte-se de uma concentração analítica conhecida, $C_{Cu(II)}$, em diversas concentrações do ligante, $[N_3^-]$, dispondo-se ainda das medidas experimentais de absorvância num determinado comprimento de onda, com o que se determina $\bar{\epsilon}$. Obtém-se, assim, diversas equações simultâneas para cada comprimento de onda.

Entretanto, há diversos parâmetros para serem determinados: além das quatro constantes de formação há também quatro valores de absortividade molar. Além dessas oito incógnitas se acrescenta mais uma

que é a concentração de equilíbrio do ligante. Se os complexos de cobre (II) com azoteto fossem mais fracos, como ocorre com cádmio (II)¹⁶ e zinco (II)¹³, então

$$\left[\text{N}_3^- \right] \approx C_{\text{N}_3^-}$$

No presente sistema é necessário fazer alguma correção na concentração analítica de azoteto, $C_{\text{N}_3^-}$, para obter $\left[\text{N}_3^- \right]$, uma vez que há apreciável complexação, mesmo para baixa concentração analítica do ligante. A relação entre $C_{\text{N}_3^-}$ e $\left[\text{N}_3^- \right]$ é dada pela seguinte equação:

$$C_{\text{N}_3^-} = \left[\text{N}_3^- \right] + \left[\text{CuN}_3^+ \right] + 2 \left[\text{Cu}(\text{N}_3)_2 \right] + 3 \left[\text{Cu}(\text{N}_3)_3^- \right] + 4 \left[\text{Cu}(\text{N}_3)_4^{2-} \right] \quad (10)$$

Como se pode observar, a equação 9 refere-se a um sistema de relativa complexidade, apesar do azoteto e cobre (II) livres não absorverem.

YATSIMIRSKII⁷⁶ propõe um método gráfico para a análise do sistema, dispondo-se de várias equações simultâneas, conforme 9. As extrapolações lembram a análise de equações simultâneas de $F_0(x)$ e $\bar{n}$ em função de $[L]$, para a obtenção das constantes de formação de complexos sucessivos. No presente tipo de sistema há o sério inconveniente de um número dobrado de incógnitas, o que torna o método espectrofotométrico altamente inconveniente. Somente a diminuição do número de incógnitas permitiria a aplicação do método.

Esta diminuição de incógnitas é viável, com base nas seguintes proposições:

- 1) Como os complexos de cobre (II) e azoteto são relativa

mente fortes pode-se avaliar, para um certo comprimento de onda, a absorvidade molar do quarto complexo ϵ_4 , para uma concentração fixa de cobre (II) em excesso de azoteto. Diminui-se, assim, uma incógnita.

2) Na presença de excesso de cobre (II) e baixa concentração de azoteto há condições em que a concentração analítica de azoteto se distribui em $[N_3^-]$, $[Cu N_3^+]$ e $[HN_3]$. A aplicação de um método espectrofotométrico como o de BJERRUM⁷⁷ ou MC CONNELL e DAVIDSON⁷¹ permite determinar β_1 e ϵ_1 , diminuindo mais duas incógnitas nas equações simultâneas, conforme 9.

3) Para o estudo em força iônica 4,0 M dispõe-se de valores de β_4 , obtidos por método de solubilidade¹⁸ e por combinação de medidas polarográficas e potenciométricas¹⁹. Dispondo-se desses dados eliminaram-se quatro incógnitas das nove existentes.

4) Resta finalmente conhecer o azoteto livre, $[N_3^-]$, a partir de $C_{N_3^-}$. Como esta determinação não é crítica, uma vez que há apenas pequenas correções a fazer, pôde-se medir o consumo do ligante por medidas potenciométricas de pH em solução contendo cobre (II) num tampão de HN_3/N_3^- .

5) Posteriormente, foi possível eliminar ϵ_2 e ϵ_3 ao se estabelecer uma importante relação linear entre as absorvidades molares e o número de ligantes.

II.3. Utilização do método de Mc Connell e Davidson para determinação de β_1 e ϵ_1

Para as condições experimentais em que um cátion metálico, na concentração analítica C_M , reage com o ligante, na concentração analí

tica C_L , para formar apenas o complexo de um ligante, tem-se a seguinte expressão, válida para o caso particular em que somente o complexo formado absorve no comprimento de onda considerado:

$$\underbrace{\frac{C_M \cdot C_L}{A}}_y = \frac{1}{\epsilon_1 \beta_1} + \frac{1}{\epsilon_1} \cdot \underbrace{(C_M + C_L)}_x \quad (11)$$

Esta equação, base do método de MC CONNELL e DAVIDSON⁷¹, deveria conter um termo quadrático $(A/\epsilon_1)^2$, não considerado, por ser desprezível em relação aos outros termos. Há uma relação linear entre y e x, sendo $1/\epsilon_1$ o coeficiente angular da reta e $1/\epsilon_1 \beta_1$ a intersecção com a ordenada. A análise do sistema pelo método das médias ou por via gráfica leva à determinação dos parâmetros ϵ_1 e β_1 .

A equação acima é válida quando o ligante é um ácido forte. Sendo um ácido fraco parte do ligante poderá estar associada com prótons, formando a espécie HL, cuja contribuição é tanto maior quanto mais baixo o pH do meio.

Ao estudar o equilíbrio de formação da espécie Cu N_3^+ , em condições de baixa força iônica, Saini e Ostacoli aplicaram a equação acima em condições de pH constante:

$$\frac{C_{\text{Cu(II)}} \cdot C_{\text{N}_3^-}}{A} = \frac{1}{\epsilon_1 \beta_1'} + \frac{(C_{\text{N}_3^-} + C_{\text{Cu(II)}})}{\epsilon_1} \quad (12)$$

$$\beta_1' = \frac{\beta_1}{\left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HN}_3}}\right)} \quad (13)$$

sendo:

$$C_{\text{Cu(II)}} = [\text{Cu}^{2+}] + [\text{Cu N}_3^+] ;$$

$$C_{\text{N}_3^-} = [\text{N}_3^-] + [\text{Cu N}_3^+] + [\text{HN}_3] ;$$

$$K_{\text{HN}_3} = \text{constante formal de ionização do ácido azotídrico na força iônica de trabalho.}$$

Os dados experimentais de absorvância em cada comprimento de onda, para diversas concentrações analíticas $C_{\text{N}_3^-}$ e $C_{\text{Cu(II)}}$, foram obtidos em condições de pH constante. Determina-se, então, β_1' que é corrigido pela equação 13, para achar β_1 . O processo é tedioso porque, conseguir ajustar as diversas soluções para um pH com incerteza de 0,01 unidades, é um demorado processo de ensaio e erro.

SENISE e NEVES^{10,18} contornaram o problema ao trabalhar em pH variável para cada ponto experimental. Modificaram também o processo de medida de pH, fazendo-se medidas de pH formal, em que o eletrodo de vidro era ajustado com padrão de ácido na força iônica das soluções em estudo, medindo-se, desta maneira, a concentração hidrogeniônica da solução e não a sua estimativa de atividade individual (ver parte experimental). A combinação e rearranjo das equações 12 e 13 levam a :

$$\underbrace{\frac{C_{\text{Cu(II)}} \cdot C_{\text{N}_3^-}}{\left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HN}_3}}\right) \cdot A}}_y = \frac{1}{\epsilon_1 \beta_1} + \frac{1}{\epsilon_1} \cdot \underbrace{\frac{(C_{\text{Cu(II)}} + C_{\text{N}_3^-})}{\left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HN}_3}}\right)}}_x \quad (14a.)$$

$$\text{ou} \quad y = \frac{1}{\epsilon_1 \beta_1} + \frac{x}{\epsilon_1} \quad (14b.)$$

A constante de ionização K_{HN_3} foi determinada nas condições de força iônica das soluções de trabalho, por medida de pH formal, em tampões de HN_3/N_3^- .

De acordo com o procedimento descrito na página 69, obtinha-se uma série de soluções de cobre (II), ^{azoteto} apresentando transmitâncias que cobriam amplamente a faixa de 15% a 65%. Como as soluções de cobre(II) continham certa acidez e o íon azoteto é protofílico o pH das soluções com diferentes teores de $C_{\text{Cu(II)}}$ e $C_{\text{N}_3^-}$ eram evidentemente variáveis, justificando-se a aplicação da equação 14.

Aplicando este método SENISE e NEVES^{10,18} obtiveram o seguinte valor para a constante de formação de Cu N_3^+ , em força iônica 4,0 M mantida com perclorato de sódio a 25°C.

$$\beta_1 = \frac{[\text{Cu N}_3^+]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{N}_3^-]} = (362 \pm 6) \text{ M}^{-1}$$

A constante de ionização do HN_3 nas mesmas condições de trabalho é :

$$K_{\text{HN}_3} = \frac{[\text{H}^+][\text{N}_3^-]}{[\text{HN}_3]} = (1,03 \pm 0,01) \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

II.4. Redeterminação de β_1 e ϵ_1

Como será considerado na parte III, o espectro do cobre(II) em soluções de azoteto sofre deslocamentos para comprimentos de onda maiores, com o aumento da concentração de azoteto, intensificando-se, de

vido às modificações da composição do meio. Num comprimento de onda maior há maior contribuição das espécies com mais ligantes, em menor comprimento de onda observa-se o contrário.

Para o estudo dos complexos sucessivos escolheram-se, para trabalho, os seguintes comprimentos de onda em nm : 370, 380, 390 e 400. A fim de reduzir o número de incógnitas nas equações simultâneas de A vs $[N_3^-]$, conforme equação 9 (item II.2.), é necessário o conhecimento de β_1 e ϵ_1 nas condições de trabalho, isto é, força iônica 4,0 M, mantida com perclorato de sódio a 25°C. Dispõe-se do valor de β_1 determinado por SENISE e NEVES^{10,18}, apresentado no item anterior, e os correspondentes valores de ϵ_1 para os quatro comprimentos de onda.

Resolveu-se redeterminar a constante e os valores de ϵ_1 , uma vez que o espectrofotômetro disponível para o presente estudo era de fabricação mais recente e não o modelo antigo utilizado por SENISE e NEVES^{10,18}, funcionando certamente com erro fotométrico diferente.

Quando elevada exatidão são importantes não é aconselhável combinar medidas espectrofotométricas feitas com diferentes instrumentos. Por esta razão os valores de ϵ_1 e β_1 foram redeterminados, tendo-se o cuidado de modificar as soluções de estudo, aumentando a concentração de cobre (II) e diminuindo a de azoteto, a fim de manter uma relação maior $C_{Cu(II)} / C_{N_3}$ - do que a empregada nos estudos anteriores de SENISE e NEVES^{10,18}.

A tabela XIX mostra a reavaliação de K_{HN_3} em força iônica 4,0 M, por medidas de pH formal, obtendo-se valor concordante, dentro do erro experimental como o mencionado no item anterior, com incerteza expressa em desvio médio.

$$K_{\text{HN}_3} = \frac{[\text{H}^+][\text{N}_3^-]}{[\text{HN}_3]} = (1,02 \pm 0,01) \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

A tabela XX contém os dados experimentais de A em diferentes concentrações analíticas de azoteto e cobre (II), quatro comprimentos de onda e diferentes valores de pH. Contém os valores de $\underline{x}$ e $\underline{y}$, conforme equação 14 do item anterior. A linearidade entre $\underline{x}$ e $\underline{y}$ é observada na figura 11, para os quatro comprimentos de onda.

A análise dos dados experimentais, pelo método das médias, permitiu chegar aos valores de ϵ_1 , referente aos quatro comprimentos de onda e ao valor de β_1 , média dos quatro comprimentos de onda:

$$\beta_1 = (362 \pm 3) \text{ M}^{-1}$$

O valor obtido é concordante com o de Senise e Neves, dentro do erro experimental $(362 \pm 6) \text{ M}^{-1}$. Houve maior precisão nas presentes medidas.

O valor acima de constante deve ser mais exato do que cada determinação isolada. Como há uma relação entre β_1 e ϵ_1 o erro cometido em β_1 afeta a absortividade molar. Assim, adotando-se o valor médio acima para β_1 , recalcularam-se as absortividades molares dos complexos, introduzindo os outros dados disponíveis (tabela XX) na equação 14 b.

A tabela XXI contém os valores de β_1 referentes a cada comprimento de onda e os valores de ϵ_1 em segunda aproximação.

TABELA XIX - Reavaliação de K_{HN_3} , em força iônica 4,0 M ,
temperatura 25°C.

$[\text{N}_3^-]$	$[\text{HN}_3]$	$[\text{N}_3^-]/[\text{HN}_3]$	pH formal	pK_{HN_3}	$K_{\text{HN}_3} \cdot 10^{+5}$
0,160	0,040	4,00	5,59	4,99	1,02
0,128	0,072	1,78	5,25	5,00	1,01
0,100	0,100	1,00	4,99	4,99	1,02
0,080	0,120	0,67	4,81	4,98	1,04
0,050	0,150	0,33	4,51	4,99	1,02

TABELA XX - Redeterminação espectrofotométrica de β_1 : dados experimentais e etapas do cálculo.

$C_{H_3^-}$ (mM)	$C_{Cu(II)}$ (mM)	pH	$1 + \frac{[H^+]}{K_{HN_3}}$	$x \cdot 10^3$ (*)	A_{370}	$y \cdot 10^6$ (*)	A_{380}	$y \cdot 10^6$	A_{390}	$y \cdot 10^6$	A_{400}	$y \cdot 10^6$
0,2100	1,050	5,74	1,178	1,070	0,122	1,529	0,118	1,586	0,098	1,902	0,076	2,464
0,3000	1,000	5,60	1,246	1,445	0,207	1,743	0,189	1,906	0,154	2,340	0,119	3,043
0,4200	2,100	5,47	1,332	1,892	0,308	2,150	0,286	2,313	0,242	2,742	0,189	3,501
0,5100	2,750	5,39	1,399	2,330	0,414	2,423	0,382	2,654	0,309	3,242	0,243	4,124
0,6000	3,000	5,35	1,438	2,503	0,477	2,625	0,455	2,751	0,378	3,315	0,288	4,337
0,6900	3,350	5,25	1,551	2,605	0,561	2,657	0,523	2,852	0,440	3,384	0,341	4,375

(*) ver texto, equação 14a.

FIGURA 11 Linearidade entre x e y , conforme equação 14b., em quatro comprimentos de onda, conforme dados da tabela XX.

TABELA XXI - Valores de β_1 e ϵ_1 , para os quatro comprimentos de onda.

λ (nm)	β_1 (M^{-1})	$\epsilon_1 \cdot 10^3$ ($l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	$\epsilon_1 \cdot 10^3$ (*) ($l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
370	358	1,95	1,89
380	361	1,82	1,78
390	363	1,52	1,49
400	366	1,17	1,15

(*) SENISE e NEVES¹⁸.

II.5. Eliminação das incógnitas β_4 e ϵ_4

Conforme discutido, é viável eliminar na equação 9 estas duas incógnitas. Adotou-se o valor de β_4 procedente do estudo polarográfico¹⁹, que foi confirmado por método de natureza completamente diferente. Trata-se, pois, de um valor de apreciável exatidão.

$$\beta_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{N}_3)_4^{2-}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{N}_3^-]^4} = 6,5 \cdot 10^7 \text{ M}^{-4}$$

Para se obter a absorptividade molar desse quarto complexo, fez-se estudo da variação da absorbância de uma concentração fixa de cobre (II) em azoteto de concentração variável, em força iônica constante 4,0 M, à temperatura de 25°C, nos quatro comprimentos de onda propostos para o presente estudo.

A tabela XXII mostra que em todos os comprimentos de onda a absorvância tende para valor constante, a partir de 0,2 M do ligante. A figura 12 mostra como varia A com o $\log C_{N_3^-}$.

As quatro curvas da figura 12 mostram que os comprimentos de onda 390 e 400 nm são os mais favoráveis ao estudo espectrofotométrico das constantes, por apresentarem maior aumento de absorvância com o aumento de $C_{N_3^-}$. Nessa região de comprimento de onda maior, tem-se contribuição relativamente grande da absorção de luz pelas espécies de maior número de ligantes. Em 370 nm tem-se a condição menos favorável ao estudo, porque a contribuição da espécie $Cu N_3^+$ é apreciável, uma vez que seu máximo de absorção é próximo, 375 nm. De fato, ao analisar o sistema de equações, encontraram-se resultados menos exatos com os dados de absorção a 370 nm.

Os dados experimentais mostram que em azoteto 1,0 M se tem conversão quantitativa do cobre (II) no quarto complexo. O gráfico da figura 13, com os dados da tabela XXIII, mostra a linearidade entre A e $C_{Cu(II)}$. O coeficiente angular das retas é o valor de ϵ_4 referente a cada comprimento de onda. Os valores numéricos encontram-se na tabela XXIV.

Os dados da tabela XXII sugerem o aproveitamento de medidas espectrofotométricas obtidas entre 0,010 M e 0,200 M de azoteto, pois nesta região há acentuado aumento da absorção, devido à formação de espécies com mais de um ligante e progressivo decréscimo da contribuição de $Cu N_3^+$ ao espectro de absorção. A partir de 0,200 M a contribuição da espécie $Cu(N_3)_4^{2-}$ passa a dominar pois a absorção se torna praticamente constante.

TABELA XXII - Absorbância de cobre (II) 0,200 mM em diferentes valores de $C_{N_3^-}$, em quatro comprimentos de onda.

$C_{N_3^-}$ (M)	A_{370}	A_{380}	A_{390}	A_{400}	$[N_3^-]^{(*)}$
2,00	0,850	0,960	1,06	1,10	-
1,50	0,850	0,960	1,06	1,10	-
1,00	0,850	0,960	1,06	1,10	-
0,800	0,850	0,960	1,06	1,10	-
0,400	0,850	0,950	1,05	1,10	-
0,350	0,850	0,940	1,04	1,10	-
0,300	0,850	0,930	1,02	1,10	-
0,250	0,850	0,920	1,01	1,10	-
0,200	0,845	0,908	1,00	1,10	0,1992
0,190	0,840	0,904	0,996	1,09	0,1892
0,180	0,830	0,900	0,994	1,09	0,1792
0,170	0,820	0,896	0,990	1,09	0,1692
0,160	0,810	0,890	0,988	1,09	0,1592
0,150	0,800	0,886	0,985	1,09	0,1492
0,140	0,795	0,880	0,975	1,09	0,1392
0,130	0,790	0,878	0,970	1,09	0,1292
0,120	0,785	0,876	0,965	1,08	0,1192
0,110	0,780	0,870	0,962	1,06	0,1093
0,100	0,775	0,860	0,952	1,05	0,0993
0,0800	0,770	0,840	0,945	1,04	0,0793
0,0700	0,765	0,830	0,936	1,03	0,0693
0,0600	0,760	0,820	0,918	1,01	0,0593
0,0500	0,740	0,800	0,900	0,978	0,0493
0,0400	0,725	0,765	0,860	0,925	0,0393
0,0300	0,700	0,740	0,815	0,875	0,0294
0,0250	0,675	0,700	0,785	0,825	0,0244
0,0200	0,642	0,650	0,740	0,767	0,0194
0,0150	0,600	0,622	0,680	0,644	0,0145
0,0100	0,490	0,568	0,610	0,523	0,0096
0,00800	0,410	0,480	0,540	0,400	-
0,00600	0,350	0,370	0,450	0,335	-
0,00500	0,320	0,310	0,290	0,290	-
0,00400	0,300	0,290	0,260	0,255	-
0,00200	0,280	0,260	0,210	0,200	-

(*) Avaliado com base em $\bar{n}$ (ver texto).

FIGURA 12 Variação da absorbância de cobre (II) com o logaritmo da concentração analítica de azoteto.

TABELA XXIII - Absorbância de cobre (II) em azoteto 1,0 M,
em quatro comprimentos de onda, para fins
de determinação de ϵ_4 .

$C_{\text{Cu(II)}}$ (mM)	A_{370}	A_{380}	A_{390}	A_{400}
0,200	0,845	0,970	1,07	1,16
0,180	0,745	0,873	0,960	1,05
0,140	0,578	0,677	0,747	0,810
0,120	0,500	0,580	0,640	0,700
0,0800	0,338	0,391	0,434	0,466
0,0600	0,250	0,290	0,320	0,350
0,0200	0,090	0,100	0,110	0,120
0,0100	0,050	0,050	0,060	0,060

FIGURA 13 Linearidade entre A e $C_{\text{Cu(II)}}$, conforme dados da tabela XXIII, para fins de determinação de ϵ_4 .

TABELA XXIV - Valores de ϵ_4 , segundo a figura 13 e tabela XXIII

λ (nm)	$\epsilon_4 \cdot 10^3$
370	4,15
380	4,80
390	5,33
400	5,81

II.6. Determinação da concentração de azoteto de equilíbrio

A equação 10, no item II.2., mostra como a formação dos complexos de cobre (II) afeta a concentração do ligante. A concentração de azoteto no equilíbrio $[N_3^-]$ só pode ser determinada, por meio daquela equação, conhecendo-se a composição, ao menos aproximada, do sistema. Poder-se-ia, assim, determinar as constantes de formação dos azido-cupratos, em primeira aproximação, analisando o sistema de equações simultâneas, conforme a equação 9, tomando-se $C_{N_3^-}$ como $[N_3^-]$, como ponto de partida para os cálculos. Os valores de constante pecariam pela exatidão, mas permitiriam avaliar a composição aproximada do sistema e, pela equação 10, corrigir $C_{N_3^-}$, para encontrar $[N_3^-]$ em segunda aproximação. Novamente recalcular-se-iam as constantes, mas usando este valor de $[N_3^-]$ em segunda aproximação, e assim por diante, até que houvesse convergência dos diversos parâmetros para valores razoavelmente constantes.

Processo de aproximações sucessivas, extremamente trabalhoso, foi utilizado no estudo de solubilidade em condições de baixa força

iônica^{10,17}. Para o presente estudo, como se trabalha em força iônica constante, pareceu mais razoável avaliar a função $\bar{n}$ de BJERRUM⁷⁵, número médio de ligantes:

$$\bar{n} = \frac{\text{concentração do ligante ligado}}{\text{concentração analítica do cátion}} = \frac{C_{N_3^-} - [N_3^-]}{C_{Cu(II)}} \quad (15)$$

Conhecendo-se $\bar{n}$, $C_{N_3^-}$ e $C_{Cu(II)}$ calcula-se $[N_3^-]$.

A medida experimental de $\bar{n}$, em diversas concentrações de azoteto, foi feita por medidas de pH formal em tampões contendo HN_3/N_3^- . Considerando-se o equilíbrio de ionização e a correspondente constante tem-se:

$$HN_3 \rightleftharpoons H^+ + N_3^- ; K_{HN_3} = \frac{[H^+][N_3^-]}{[HN_3]}$$

$$pH = pK_{HN_3} + \log \frac{[N_3^-]}{[HN_3]} \quad (16)$$

O pK_{HN_3} foi determinado como sendo 4,99, para a força iônica 4,0 M, uma vez que a constante de ionização é $1,02 \times 10^{-5}$ M (ver item II.4.). Para uma concentração analítica de azoteto $C_{N_3^-}$, apresentando certo pH resultante da adição de ácido, pode-se deduzir a seguinte equação que permite determinar o azoteto de equilíbrio:

$$[N_3^-] = \frac{C_{N_3^-}}{\left(1 + \frac{[H^+]}{K_{HN_3}}\right)} \quad (17)$$

Para $[H^+] = 1,02 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ tem-se que $[N_3^-] = C_{N_3^-}/2$.

Esta condição é a existente para os tampões de azoteto que constam da ta
bela XXV.

Colocando-se cobre (II) neste tampão a concentração inicial de azoteto $[N_3^-]_1$ sofre modificação para o valor $[N_3^-]_2$, devido aos se
guintes equilíbrios, já considerados anteriormente:

Esta seria a primeira fonte de ligantes para o cobre (II)

$$f_1 = [N_3^-]_1 - [N_3^-]_2 \quad (18)$$

Com isto a acidez inicial $[H^+]_1, 1,02 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, sofre modi
ficação para um valor $[H^+]_2$, que é determinado por medida de pH formal na presença de cobre (II), obtendo-se pH₂. Interpreta-se essa mudança de pH devido à ionização de HN₃ na presença de cobre (II). A diminuição de $[HN_3]$ é uma segunda fonte de ligante, f_2 , devido aos seguintes equilí
brios sucessivos:

Relaciona-se essa segunda fonte de ligante com a modifica

ção do pH inicial, para o valor experimental na presença de cobre (II) :

$$f_2 = [H^+]_2 - [H^+]_1 = \Delta [H^+] \quad (19)$$

Não há dúvida de que a verdadeira fonte de ligantes é f_1 , pois, é mais fácil cobre (II) reagir com o íon azoteto do que com HN_3 .

Os cálculos são feitos da seguinte maneira e sequência :

1) $[N_3^-]_1$ é dado pela equação 17, conhecendo-se pH_1 e os dados restantes.

2) f_2 é calculado pela equação 19.

3) $[HN_3]_2$ é calculado pelo desconto de $\Delta [H^+]$.

$$[HN_3]_2 = [HN_3]_1 - \Delta [H^+] \quad (20)$$

4) Conhecendo-se $[HN_3]_2$, calcula-se $[N_3^-]_2$, pela equação 16 :

$$[N_3^-]_2 = \text{antilog} \left\{ pH - pK_{HN_3} + \log [HN_3]_2 \right\} \quad (21)$$

5) Pela equação 18 calcula-se f_1 com os valores conhecidos de $[N_3^-]_1$ e $[N_3^-]_2$.

6) O cálculo de $\bar{n}$ (ver equação 15) foi calculado com base em f_1 e f_2 :

$$\bar{n} = \frac{f_1 + f_2}{C_{Cu(II)}} \quad (22)$$

A tabela XXV contém, pois, os dados experimentais que mostram como $\bar{n}$ varia com a concentração de azoteto, bem como a incerteza

causada na medida de $\bar{n}$ por um erro de 0,01 unidades de pH. A figura 14 mostra a curva de $\bar{n}$ vs N_3^- , ou seja, o azoteto de equilíbrio. Para os cálculos nota-se que a contribuição de f_2 é desprezível em relação a f_1 . A tabela XXV contém ainda, para fins de comparação, o valor de $\bar{n}$ proveniente das constantes de equilíbrio determinadas no item II.7., calculados pela seguinte equação, com valores de $[N_3^-]_2$:

$$\bar{n} = \frac{\beta_1 [N_3^-] + 2 \beta_2 [N_3^-]^2 + 3 \beta_3 [N_3^-]^3 + 4 \beta_4 [N_3^-]^4}{1 + \beta_1 [N_3^-] + \beta_2 [N_3^-]^2 + \beta_3 [N_3^-]^3 + \beta_4 [N_3^-]^4} \quad (23)$$

Os valores experimentais de $\bar{n}$ não são suficientemente precisos para um tratamento apropriado de $\bar{n}$ vs $[N_3^-]_2$, para obter as constantes de equilíbrio. Mas, são suficientemente precisos para corrigir $C_{N_3^-}$, para achar $[N_3^-]$ pela equação 15. De fato, verificou-se que uma incerteza de 50% no valor de $\bar{n}$ causa um erro de 2% na correção feita para 10 mM de azoteto. Para as outras concentrações de azoteto a correção é proporcionalmente menor.

As concentrações analíticas de azoteto utilizadas no estudo espectrofotométrico, de 0,0100 a 0,200 M em azoteto, foram corrigidas de acordo com os valores obtidos de $\bar{n}$ e são apresentadas na tabela XXII.

TABELA XXV - Determinação experimental de $\bar{n}$, por medidas de pH formal em tampões de HN_3/N_3^- contendo cobre (II).

$[\text{N}_3^-]_1$	$[\text{HN}_3]_1$	pH ₁ sem cobre	C _{Cu(II)} (mM)	pH ₂ com cobre	Δ pH	$[\text{HN}_3]_2$	$[\text{N}_3^-]_2$	f_1 M . 10 ²	$f_2 = \Delta[\text{H}^+]$ M . 10 ²	$\bar{n}$	$\bar{n}$ (*) calc.
0,200	0,200	4,99	9,00	4,91	0,08	0,200	0,166	3,40	0,00021	3,78 ± 0,44	3,80
0,150	0,150	4,99	8,00	4,89	0,10	0,150	0,120	3,00	0,00026	3,75 ± 0,38	3,75
0,100	0,100	4,99	8,00	4,84	0,15	0,100	0,0710	2,90	0,00043	3,62 ± 0,25	3,62
0,0500	0,0500	4,99	4,00	4,86	0,13	0,0500	0,0370	1,30	0,00036	3,25 ± 0,21	3,33
0,0200	0,0200	4,99	2,00	4,86	0,13	0,0200	0,0148	0,520	0,00036	2,60 ± 0,18	2,65
0,0100	0,0100	4,99	1,00	4,89	0,10	0,0100	0,00800	0,200	0,00027	2,00 ± 0,15	1,88
0,00500	0,00500	4,99	1,00	4,87	0,12	0,00500	0,00380	0,120	0,00033	1,20 ± 0,08	1,16
0,00200	0,00200	4,99	1,00	4,84	0,15	0,00196	0,00138	0,0620	0,00043	0,62 ± 0,03	0,56

(*) Calculado posteriormente pela equação 23, quando se dispunha de β_n .

FIGURA 14 Curva de formação do sistema cobre (II)/azoteto com os dados da tabela XXV.

II.7. Análise dos dados espectrofotométricos

Conforme se viu nos itens anteriores, dispõem-se dos seguintes valores experimentais: $[N_3^-]$, $\bar{\epsilon}$, ϵ_1 , β_1 , ϵ_4 e β_4 . Permanecem como incógnitas os valores de ϵ_2 , β_2 , ϵ_3 e β_3 . Na verdade já se conhece o valor de β_2 proveniente do estudo de solubilidade¹⁸, mas resolveu-se não introduzi-lo no tratamento dos dados experimentais, porque um dos objetivos seria também sua confirmação por medidas espectrofotométricas.

Rearranjando a equação 9 chega-se à seguinte expressão:

$$\begin{aligned} \bar{\epsilon} + \beta_1 [N_3^-] (\bar{\epsilon} - \epsilon_1) + \beta_2 [N_3^-]^2 (\bar{\epsilon} - \epsilon_2) + \beta_3 [N_3^-]^3 (\bar{\epsilon} - \epsilon_3) + \\ + \beta_4 [N_3^-]^4 (\bar{\epsilon} - \epsilon_4) = 0 \end{aligned} \quad (24)$$

Separando-se os termos conhecidos, tem-se:

$$\phi = \bar{\epsilon} + \beta_1 [N_3^-] (\bar{\epsilon} - \epsilon_1) + \beta_4 [N_3^-]^4 (\bar{\epsilon} - \epsilon_4) \quad (25)$$

Consequentemente:

$$\phi = \beta_2 [N_3^-]^2 (\epsilon_2 - \bar{\epsilon}) + \beta_3 [N_3^-]^3 (\epsilon_3 - \bar{\epsilon}) \quad (26)$$

Dividindo-se ϕ por $[N_3^-]^2$, tem-se:

$$\frac{\phi}{[N_3^-]^2} = \beta_2 (\epsilon_2 - \bar{\epsilon}) + \beta_3 (\epsilon_3 - \bar{\epsilon}) [N_3^-] \quad (27a.)$$

$$\frac{\phi}{[N_3^-]^2} = \beta_2 \epsilon_2 - \beta_2 \bar{\epsilon} + \beta_3 \epsilon_3 [N_3^-] - \beta_3 \bar{\epsilon} [N_3^-] \quad (27b.)$$

As tabelas XXVI a XXIX mostram a sequência dos cálculos, com utilização dos dados da tabela XXII na equação 25, para obtenção de $\phi/[N_3^-]^2$ para os quatro comprimentos de onda.

Armaram-se equações simultâneas, conforme a equação 27b., em que se tem as seguintes incógnitas : $\omega = \beta_2 \epsilon_2$; $x = \beta_2$; $y = \beta_3 \epsilon_3$ e $z = \beta_3$. Tomando-se pares de equações simultâneas elimina-se $\beta_2 \epsilon_2$, com o que o sistema fica reduzido às três incógnitas x , y e z . Utilizando-se uma calculadora com programa, calcularam-se as incógnitas ao se fornecer à calculadora os valores de $\Delta(\phi/[N_3^-]^2)$, $\Delta[N_3^-]$, $\Delta\bar{\epsilon}$ e $\Delta(\bar{\epsilon}[N_3^-])$ disponíveis para cada comprimento de onda.

A tabela XXX traz, finalmente, os valores de constantes β_2 e β_3 e os correspondentes valores de ϵ , expressos em três algarismos significativos, fornecidos como resultado final pela calculadora. Há excelente concordância dentro de dois algarismos significativos, para os valores das constantes provenientes de quatro diferentes comprimentos de onda. É importante notar que o valor de β_2 foi concordante com aquele obtido por método de solubilidade¹⁸, o que vem trazer maior confiança na presente determinação de β_3 , que ficara indeterminado no referido estudo de solubilidade.

Um teste definitivo sobre a validade do processo de cálculo seria seguir a marcha inversa da obtenção dos parâmetros, isto é, utilizar os diversos valores de β_n e ϵ_n para calcular, pela equação 9, a absorvância em cada um dos quatro comprimentos de onda utilizados, referente a cada concentração de equilíbrio de azoteto.

A confrontação entre o valor experimental e o calculado permite avaliar a precisão do processo empregado. A tabela XXXI traz os resultados finais para os cálculos. Vê-se que esta concordância caiu den

tro de 1%, o que é excelente. Em cada uma das quatro séries há pelo menos um valor significativamente diferente, que numa recalculação poderia ser excluído.

TABELA XXVI - Etapas do cálculo da função $\phi / [N_3^-]^2$ em 370 nm.

$[N_3^-]$	A_{370}	$\bar{\epsilon}_{370}$	$\beta_1 [N_3^-]$	$\beta_4 [N_3^-]^4$	$\beta_1 [N_3^-] (\bar{\epsilon} - \epsilon_1)$	$\beta_4 [N_3^-]^4 (\bar{\epsilon} - \epsilon_4)$	ϕ_{370}	$\frac{\phi_{370}}{[N_3^-]^2}$
0,1992	0,845	4225	72,11	$1,02 \cdot 10^5$	$1,64 \cdot 10^5$	$+ 7,65 \cdot 10^6$	$7,82 \cdot 10^6$	$1,97 \cdot 10^8$
0,1892	0,840	4200	68,49	$8,32 \cdot 10^4$	$1,54 \cdot 10^5$	$+ 4,16 \cdot 10^6$	$4,32 \cdot 10^6$	$1,21 \cdot 10^8$
0,1792	0,830	4150	64,87	$6,70 \cdot 10^4$	$1,43 \cdot 10^5$	0,00	$1,47 \cdot 10^6$	$4,58 \cdot 10^7$
0,1692	0,820	4100	61,25	$5,33 \cdot 10^4$	$1,29 \cdot 10^5$	$- 2,67 \cdot 10^6$	$- 2,54 \cdot 10^6$	$- 8,88 \cdot 10^8$
0,1592	0,810	4050	57,63	$4,17 \cdot 10^4$	$1,21 \cdot 10^5$	$- 4,17 \cdot 10^6$	$- 4,04 \cdot 10^6$	$- 1,60 \cdot 10^8$
0,1492	0,800	4000	54,01	$3,22 \cdot 10^4$	$1,11 \cdot 10^5$	$- 4,83 \cdot 10^6$	$- 4,72 \cdot 10^6$	$- 2,12 \cdot 10^8$
0,1392	0,795	3975	50,39	$2,44 \cdot 10^4$	$1,02 \cdot 10^5$	$- 4,27 \cdot 10^6$	$- 4,16 \cdot 10^6$	$- 2,14 \cdot 10^8$
0,1292	0,790	3950	46,77	$1,81 \cdot 10^4$	$9,35 \cdot 10^4$	$- 3,62 \cdot 10^6$	$- 3,52 \cdot 10^6$	$- 2,11 \cdot 10^8$
0,1192	0,785	3925	43,15	$1,31 \cdot 10^3$	$8,52 \cdot 10^4$	$- 2,95 \cdot 10^6$	$- 2,86 \cdot 10^6$	$- 2,01 \cdot 10^8$
0,1093	0,780	3900	39,57	$9,30 \cdot 10^3$	$7,72 \cdot 10^4$	$- 2,33 \cdot 10^6$	$- 2,25 \cdot 10^6$	$- 1,89 \cdot 10^8$
0,0993	0,775	3875	35,95	$6,32 \cdot 10^3$	$6,83 \cdot 10^4$	$- 1,74 \cdot 10^5$	$- 1,67 \cdot 10^5$	$- 1,69 \cdot 10^8$
0,0793	0,770	3850	28,71	$2,57 \cdot 10^3$	$5,53 \cdot 10^4$	$- 7,71 \cdot 10^5$	$- 7,12 \cdot 10^5$	$- 1,13 \cdot 10^7$
0,0693	0,765	3825	25,09	$1,50 \cdot 10^2$	$4,70 \cdot 10^4$	$- 4,88 \cdot 10^5$	$- 4,37 \cdot 10^5$	$- 9,10 \cdot 10^7$
0,0593	0,760	3800	21,47	$8,06 \cdot 10^2$	$3,97 \cdot 10^4$	$- 2,82 \cdot 10^5$	$- 2,39 \cdot 10^5$	$- 6,79 \cdot 10^7$
0,0493	0,740	3700	17,85	$3,87 \cdot 10^2$	$3,12 \cdot 10^4$	$- 1,74 \cdot 10^4$	$- 1,39 \cdot 10^4$	$- 5,72 \cdot 10^7$
0,0393	0,725	3625	14,23	$1,55 \cdot 10^1$	$2,38 \cdot 10^4$	$- 8,14 \cdot 10^4$	$- 5,40 \cdot 10^4$	$- 3,51 \cdot 10^7$
0,0294	0,700	3500	10,64	$4,86 \cdot 10^1$	$1,65 \cdot 10^4$	$- 3,16 \cdot 10^4$	$- 1,16 \cdot 10^3$	$- 1,34 \cdot 10^6$
0,0244	0,675	3375	8,833	$2,30 \cdot 10^1$	$1,26 \cdot 10^3$	$- 1,78 \cdot 10^3$	$- 1,82 \cdot 10^3$	$- 3,06 \cdot 10^6$
0,0194	0,642	3210	7,023	9,23	$8,85 \cdot 10^3$	$- 8,68 \cdot 10^3$	$3,38 \cdot 10^3$	$8,99 \cdot 10^7$
0,0145	0,600	3000	5,249	2,87	$5,51 \cdot 10^3$	$- 3,30 \cdot 10^2$	$5,21 \cdot 10^3$	$2,48 \cdot 10^7$
0,0096	0,490	2450	3,475	$5,52 \cdot 10^{-1}$	$1,74 \cdot 10^3$	$- 9,38 \cdot 10^2$	$3,25 \cdot 10^3$	$3,52 \cdot 10^7$

TABELA XXVII - Etapas do cálculo da função $\phi/[N_3^-]^2$ em 380 nm.

$[N_3^-]$	A_{380}	$\bar{\epsilon}_{380}$	$\beta_1[N_3^-]$	$\beta_4[N_3^-]^4$	$\beta_1[N_3^-](\bar{\epsilon}-\epsilon_1)$	$\beta_4[N_3^-]^4(\bar{\epsilon}-\epsilon_4)$	ϕ_{380}	$\frac{\phi_{380}}{[N_3^-]^2}$
0,1992	0,908	4540	72,11	$1,02 \cdot 10^5$	$1,96 \cdot 10^5$	$-2,65 \cdot 10^7$	$-2,63 \cdot 10^7$	$-6,62 \cdot 10^8$
0,1892	0,904	4520	68,49	$8,32 \cdot 10^4$	$1,85 \cdot 10^5$	$-2,33 \cdot 10^7$	$-2,31 \cdot 10^7$	$-6,46 \cdot 10^8$
0,1792	0,900	4500	64,87	$6,70 \cdot 10^4$	$1,74 \cdot 10^5$	$-2,01 \cdot 10^7$	$-1,99 \cdot 10^7$	$-6,20 \cdot 10^8$
0,1692	0,896	4480	61,25	$5,33 \cdot 10^4$	$1,63 \cdot 10^5$	$-1,70 \cdot 10^7$	$-1,68 \cdot 10^7$	$-5,89 \cdot 10^8$
0,1592	0,890	4450	57,63	$4,17 \cdot 10^4$	$1,52 \cdot 10^5$	$-1,46 \cdot 10^7$	$-1,44 \cdot 10^7$	$-5,71 \cdot 10^8$
0,1492	0,886	4430	54,01	$3,22 \cdot 10^4$	$1,41 \cdot 10^5$	$-1,19 \cdot 10^6$	$-1,18 \cdot 10^6$	$-5,27 \cdot 10^8$
0,1392	0,880	4400	50,39	$2,44 \cdot 10^4$	$1,30 \cdot 10^5$	$-9,76 \cdot 10^6$	$-9,62 \cdot 10^6$	$-4,96 \cdot 10^8$
0,1292	0,878	4390	46,77	$1,81 \cdot 10^4$	$1,20 \cdot 10^5$	$-7,42 \cdot 10^6$	$-7,30 \cdot 10^6$	$-4,37 \cdot 10^8$
0,1192	0,876	4380	43,15	$1,31 \cdot 10^3$	$1,10 \cdot 10^5$	$-5,50 \cdot 10^6$	$-5,38 \cdot 10^6$	$-3,79 \cdot 10^8$
0,1093	0,870	4350	39,57	$9,30 \cdot 10^3$	$1,00 \cdot 10^5$	$-4,18 \cdot 10^6$	$-4,08 \cdot 10^6$	$-3,43 \cdot 10^8$
0,0993	0,860	4300	35,95	$6,32 \cdot 10^3$	$8,92 \cdot 10^4$	$-3,16 \cdot 10^6$	$-3,07 \cdot 10^6$	$-3,11 \cdot 10^8$
0,0793	0,840	4200	28,71	$2,57 \cdot 10^3$	$6,83 \cdot 10^4$	$-1,54 \cdot 10^5$	$-1,47 \cdot 10^5$	$-2,34 \cdot 10^8$
0,0693	0,830	4150	25,09	$1,50 \cdot 10^2$	$5,84 \cdot 10^4$	$-9,75 \cdot 10^5$	$-9,12 \cdot 10^5$	$-1,90 \cdot 10^8$
0,0593	0,820	4100	21,47	$8,06 \cdot 10^2$	$4,90 \cdot 10^4$	$-5,64 \cdot 10^5$	$-5,11 \cdot 10^5$	$-1,45 \cdot 10^8$
0,0493	0,800	4000	17,85	$3,87 \cdot 10^2$	$3,89 \cdot 10^4$	$-3,10 \cdot 10^5$	$-2,67 \cdot 10^5$	$-1,10 \cdot 10^7$
0,0393	0,765	3825	14,23	$1,55 \cdot 10^1$	$2,85 \cdot 10^4$	$-1,51 \cdot 10^4$	$-1,19 \cdot 10^4$	$-7,73 \cdot 10^7$
0,0294	0,740	3700	10,64	$4,86 \cdot 10^1$	$2,00 \cdot 10^4$	$-5,29 \cdot 10^4$	$-2,92 \cdot 10^4$	$-3,38 \cdot 10^7$
0,0244	0,700	3500	8,833	$2,30 \cdot 10^1$	$1,48 \cdot 10^4$	$-2,99 \cdot 10^4$	$-1,16 \cdot 10^3$	$-1,95 \cdot 10^6$
0,0194	0,650	3250	7,023	9,23	$1,00 \cdot 10^3$	$-1,43 \cdot 10^3$	$-1,05 \cdot 10^3$	$-2,79 \cdot 10^7$
0,0145	0,622	3110	5,249	2,87	$6,77 \cdot 10^3$	$-4,85 \cdot 10^3$	$+5,03 \cdot 10^3$	$+2,40 \cdot 10^7$
0,0096	0,568	2840	3,475	$5,52 \cdot 10^{-1}$	$3,54 \cdot 10^3$	$-1,08 \cdot 10^3$	$+5,30 \cdot 10^3$	$+5,74 \cdot 10^7$

TABELA XXVIII - Etapas do cálculo da função $\phi/[N_3^-]^2$ em 390 nm.

$[N_3^-]$	A_{390}	$\bar{\epsilon}_{390}$	$\beta_1[N_3^-]$	$\beta_4[N_3^-]^4$	$\beta_1[N_3^-](\bar{\epsilon}-\epsilon_1)$	$\beta_4[N_3^-]^4(\bar{\epsilon}-\epsilon_4)$	ϕ_{390}	$\frac{\phi_{390}}{[N_3^-]^2}$
0,1992	1,00	5000	72,11	$1,02 \cdot 10^5$	$+ 2,51 \cdot 10^5$	$- 3,37 \cdot 10^7$	$- 3,34 \cdot 10^7$	$- 8,41 \cdot 10^8$
0,1892	0,996	4980	68,49	$8,32 \cdot 10^4$	$+ 2,37 \cdot 10^5$	$- 2,91 \cdot 10^7$	$- 2,88 \cdot 10^7$	$- 8,06 \cdot 10^8$
0,1792	0,994	4970	64,87	$6,70 \cdot 10^4$	$+ 2,24 \cdot 10^5$	$- 2,41 \cdot 10^7$	$- 2,39 \cdot 10^7$	$- 7,44 \cdot 10^8$
0,1692	0,990	4950	61,25	$5,33 \cdot 10^4$	$+ 2,10 \cdot 10^5$	$- 2,02 \cdot 10^7$	$- 2,00 \cdot 10^7$	$- 6,99 \cdot 10^8$
0,1592	0,988	4940	57,63	$4,17 \cdot 10^4$	$+ 1,97 \cdot 10^5$	$- 1,63 \cdot 10^7$	$- 1,61 \cdot 10^7$	$- 6,36 \cdot 10^8$
0,1492	0,985	4925	54,01	$3,22 \cdot 10^4$	$+ 1,84 \cdot 10^5$	$- 1,30 \cdot 10^7$	$- 1,28 \cdot 10^7$	$- 5,74 \cdot 10^8$
0,1392	0,975	4875	50,39	$2,44 \cdot 10^4$	$+ 1,69 \cdot 10^5$	$- 1,11 \cdot 10^6$	$- 1,09 \cdot 10^6$	$- 5,63 \cdot 10^8$
0,1292	0,970	4850	46,77	$1,81 \cdot 10^4$	$+ 1,56 \cdot 10^5$	$- 8,69 \cdot 10^6$	$- 8,53 \cdot 10^6$	$- 5,11 \cdot 10^8$
0,1192	0,965	4825	43,15	$1,31 \cdot 10^3$	$+ 1,43 \cdot 10^5$	$- 6,62 \cdot 10^6$	$- 6,47 \cdot 10^6$	$- 4,56 \cdot 10^8$
0,1093	0,962	4810	39,57	$9,30 \cdot 10^3$	$+ 1,30 \cdot 10^5$	$- 4,84 \cdot 10^6$	$- 4,70 \cdot 10^6$	$- 3,95 \cdot 10^8$
0,0993	0,952	4760	35,95	$6,32 \cdot 10^3$	$+ 1,16 \cdot 10^4$	$- 3,60 \cdot 10^6$	$- 3,48 \cdot 10^6$	$- 3,53 \cdot 10^8$
0,0793	0,945	4725	28,71	$2,57 \cdot 10^3$	$+ 9,20 \cdot 10^4$	$- 1,55 \cdot 10^5$	$- 1,45 \cdot 10^5$	$- 2,31 \cdot 10^8$
0,0693	0,936	4680	25,09	$1,50 \cdot 10^2$	$+ 7,93 \cdot 10^4$	$- 9,75 \cdot 10^5$	$- 8,91 \cdot 10^5$	$- 1,86 \cdot 10^8$
0,0593	0,918	4590	21,47	$8,06 \cdot 10^2$	$+ 6,59 \cdot 10^4$	$- 5,96 \cdot 10^5$	$- 5,26 \cdot 10^5$	$- 1,49 \cdot 10^8$
0,0493	0,900	4500	17,85	$3,87 \cdot 10^2$	$+ 5,32 \cdot 10^4$	$- 3,21 \cdot 10^5$	$- 2,63 \cdot 10^5$	$- 1,08 \cdot 10^7$
0,0393	0,860	4300	14,23	$1,55 \cdot 10^1$	$+ 3,96 \cdot 10^4$	$- 1,60 \cdot 10^4$	$- 1,16 \cdot 10^4$	$- 7,54 \cdot 10^7$
0,0294	0,815	4075	10,64	$4,86 \cdot 10^1$	$+ 2,72 \cdot 10^4$	$- 6,10 \cdot 10^4$	$- 2,97 \cdot 10^3$	$- 3,44 \cdot 10^7$
0,0244	0,785	3925	8,833	$2,30 \cdot 10^1$	$+ 2,12 \cdot 10^4$	$- 3,23 \cdot 10^4$	$- 7,18 \cdot 10^3$	$- 1,20 \cdot 10^7$
0,0194	0,740	3700	7,023	9,23	$+ 1,53 \cdot 10^3$	$- 1,50 \cdot 10^3$	$+ 4,00 \cdot 10^3$	$+ 1,06 \cdot 10^7$
0,0145	0,680	3400	5,249	2,87	$+ 9,87 \cdot 10^3$	$- 5,54 \cdot 10^3$	$+ 7,73 \cdot 10^3$	$+ 3,68 \cdot 10^7$
0,0096	0,610	3050	3,475	$5,52 \cdot 10^{-1}$	$+ 5,32 \cdot 10^3$	$- 1,26 \cdot 10^3$	$+ 7,11 \cdot 10^3$	$+ 7,71 \cdot 10^7$

TABELA XXIX - Etapas do cálculo da função $\phi/[N_3^-]^2$ em 400 nm.

$[N_3^-]$	A_{400}	$\bar{\epsilon}_{400}$	$\beta_1[N_3^-]$	$\beta_4[N_3^-]^4$	$\beta_1[N_3^-](\bar{\epsilon}-\epsilon_1)$	$\beta_4[N_3^-]^4(\bar{\epsilon}-\epsilon_4)$	ϕ_{400}	$\frac{\phi_{400}}{[N_3^-]^2}$
0,1992	1,10	5500	72,11	$1,02 \cdot 10^5$	$3,12 \cdot 10^5$	$-3,16 \cdot 10^7$	$-3,13 \cdot 10^7$	$-7,88 \cdot 10^8$
0,1892	1,09	5450	68,49	$8,32 \cdot 10^4$	$2,93 \cdot 10^5$	$-3,00 \cdot 10^7$	$-2,97 \cdot 10^7$	$-8,30 \cdot 10^8$
0,1792	1,09	5450	64,87	$6,70 \cdot 10^4$	$2,78 \cdot 10^5$	$-2,41 \cdot 10^7$	$-2,38 \cdot 10^7$	$-7,42 \cdot 10^8$
0,1692	1,09	5450	61,25	$5,33 \cdot 10^4$	$2,62 \cdot 10^5$	$-1,92 \cdot 10^7$	$-1,89 \cdot 10^7$	$-6,62 \cdot 10^8$
0,1592	1,09	5450	57,63	$4,17 \cdot 10^4$	$2,47 \cdot 10^5$	$-1,50 \cdot 10^7$	$-1,47 \cdot 10^7$	$-5,83 \cdot 10^8$
0,1492	1,09	5450	54,01	$3,22 \cdot 10^4$	$2,31 \cdot 10^5$	$-1,16 \cdot 10^6$	$-1,14 \cdot 10^6$	$-5,10 \cdot 10^8$
0,1392	1,09	5450	50,39	$2,44 \cdot 10^4$	$2,16 \cdot 10^5$	$-8,78 \cdot 10^6$	$-8,56 \cdot 10^6$	$-4,41 \cdot 10^8$
0,1292	1,09	5450	46,77	$1,81 \cdot 10^4$	$2,00 \cdot 10^5$	$-6,52 \cdot 10^6$	$-6,31 \cdot 10^6$	$-3,78 \cdot 10^8$
0,1192	1,08	5400	43,15	$1,31 \cdot 10^3$	$1,82 \cdot 10^5$	$-5,37 \cdot 10^6$	$-5,18 \cdot 10^6$	$-3,65 \cdot 10^8$
0,1093	1,06	5300	39,57	$9,30 \cdot 10^3$	$1,63 \cdot 10^5$	$-4,74 \cdot 10^6$	$-4,57 \cdot 10^6$	$-3,84 \cdot 10^8$
0,0993	1,05	5250	35,95	$6,32 \cdot 10^3$	$1,47 \cdot 10^5$	$-3,54 \cdot 10^6$	$-3,39 \cdot 10^6$	$-3,44 \cdot 10^8$
0,0793	1,04	5200	28,71	$2,57 \cdot 10^3$	$1,16 \cdot 10^4$	$-1,57 \cdot 10^5$	$-1,45 \cdot 10^5$	$-2,30 \cdot 10^8$
0,0693	1,03	5150	25,09	$1,50 \cdot 10^2$	$9,98 \cdot 10^4$	$-9,90 \cdot 10^5$	$-8,85 \cdot 10^5$	$-1,84 \cdot 10^8$
0,0593	1,01	5050	21,47	$8,06 \cdot 10^2$	$8,33 \cdot 10^4$	$-6,12 \cdot 10^5$	$-5,24 \cdot 10^5$	$-1,49 \cdot 10^8$
0,0493	0,978	4890	17,85	$3,87 \cdot 10^2$	$6,64 \cdot 10^4$	$-3,56 \cdot 10^5$	$-2,85 \cdot 10^5$	$-1,17 \cdot 10^7$
0,0393	0,925	4625	14,23	$1,55 \cdot 10^1$	$4,92 \cdot 10^4$	$-1,84 \cdot 10^4$	$-1,30 \cdot 10^4$	$-8,45 \cdot 10^7$
0,0294	0,875	4375	10,64	$4,86 \cdot 10^1$	$3,41 \cdot 10^4$	$-6,97 \cdot 10^4$	$-3,12 \cdot 10^3$	$-3,61 \cdot 10^7$
0,0244	0,825	4125	8,833	$2,30 \cdot 10^1$	$2,61 \cdot 10^4$	$-3,88 \cdot 10^4$	$-8,58 \cdot 10^3$	$-1,44 \cdot 10^7$
0,0194	0,767	3835	7,023	9,23	$1,87 \cdot 10^4$	$-1,82 \cdot 10^3$	$+4,34 \cdot 10^3$	$+1,15 \cdot 10^7$
0,0145	0,644	3220	5,249	2,87	$1,08 \cdot 10^3$	$-7,43 \cdot 10^3$	$+6,59 \cdot 10^3$	$+3,14 \cdot 10^7$
0,0096	0,523	2615	3,475	$5,52 \cdot 10^{-1}$	$5,02 \cdot 10^3$	$-1,76 \cdot 10^3$	$+5,88 \cdot 10^3$	$+6,37 \cdot 10^7$

TABELA XXX - Resultado final da análise dos dados espectrofotométricos para determinação de β_2 , β_3 , ϵ_2 e ϵ_3 .

Parâmetro	370 nm	380 nm	390 nm	400 nm	Valor Mediano
β_2	$3,02 \cdot 10^4$	$3,01 \cdot 10^4$	$3,00 \cdot 10^4$	$2,96 \cdot 10^4$	$3,0 \cdot 10^4$
β_3	$2,92 \cdot 10^6$	$3,00 \cdot 10^6$	$3,00 \cdot 10^6$	$3,09 \cdot 10^6$	$3,0 \cdot 10^6$
ϵ_2	$2,90 \cdot 10^3$	$2,62 \cdot 10^3$	$3,04 \cdot 10^3$	$3,10 \cdot 10^3$	-
ϵ_3	$3,42 \cdot 10^3$	$3,51 \cdot 10^3$	$4,01 \cdot 10^3$	$4,51 \cdot 10^3$	-

TABELA XXXI - Confronto dos valores experimentais de absorbância com os correspondentes valores, calculados pela equação 9.

C_{N_3} (M)	$\lambda = 370 \text{ nm}$			$\lambda = 380 \text{ nm}$			$\lambda = 390 \text{ nm}$			$\lambda = 400 \text{ nm}$		
	$A_{\text{calc.}}$	$A_{\text{exp.}}$	% erro	$A_{\text{calc.}}$	$A_{\text{exp.}}$	% erro	$A_{\text{calc.}}$	$A_{\text{exp.}}$	% erro	$A_{\text{calc.}}$	$A_{\text{exp.}}$	% erro
0,200	0,806	0,845	- 3,9	0,907	0,908	- 0,1	1,00	1,00	0,0	1,11	1,10	+ 0,1
0,190	0,806	0,840	- 3,4	0,904	0,904	0,0	0,998	0,996	+ 0,2	1,10	1,09	+ 0,1
0,180	0,806	0,830	- 2,4	0,903	0,900	+ 0,3	0,995	0,994	+ 0,1	1,10	1,09	+ 0,1
0,170	0,807	0,820	- 1,3	0,904	0,896	+ 0,8	0,999	0,990	+ 0,9	1,10	1,09	+ 0,1
0,160	0,800	0,810	- 1,0	0,896	0,890	+ 0,6	0,987	0,988	- 0,1	1,10	1,09	+ 0,1
0,150	0,797	0,800	- 0,3	0,890	0,886	+ 0,4	0,984	0,985	- 0,1	1,09	1,09	0,0
0,140	0,792	0,795	- 0,3	0,888	0,880	+ 0,8	0,975	0,975	0,0	1,09	1,09	0,0
0,130	0,792	0,790	+ 0,2	0,884	0,878	+ 0,6	0,971	0,970	+ 0,1	1,08	1,09	- 0,1
0,120	0,789	0,785	+ 0,4	0,882	0,876	+ 0,6	0,964	0,965	- 0,1	1,08	1,08	0,0
0,110	0,790	0,780	+ 1,0	0,874	0,870	+ 0,4	0,956	0,962	- 0,6	1,07	1,06	+ 0,1
0,100	0,781	0,775	+ 0,6	0,864	0,860	+ 0,4	0,962	0,952	+ 1,0	1,06	1,05	+ 0,1
0,0800	0,769	0,770	- 0,1	0,838	0,840	- 0,2	0,943	0,945	- 0,2	1,04	1,04	0,0
0,0700	0,762	0,765	- 0,3	0,834	0,830	+ 0,4	0,931	0,936	- 0,5	1,03	1,03	0,0
0,0600	0,753	0,760	- 0,7	0,818	0,820	- 0,2	0,909	0,918	- 0,9	1,00	1,01	- 0,1
0,0500	0,739	0,740	- 0,1	0,796	0,800	- 0,4	0,891	0,900	- 0,9	0,981	0,978	+ 0,3
0,0400	0,721	0,725	- 0,4	0,768	0,765	+ 0,3	0,860	0,860	0,0	0,945	0,925	+ 2,0
0,0300	0,696	0,700	- 0,4	0,725	0,740	- 1,3	0,814	0,815	- 0,1	0,894	0,875	+ 1,9
0,0250	0,677	0,675	+ 0,2	0,698	0,700	- 0,2	0,795	0,785	+ 1,0	0,848	0,825	+ 2,3
0,0200	0,648	0,642	+ 0,6	0,668	0,650	+ 1,8	0,729	0,740	- 1,1	0,789	0,767	+ 2,2
0,0150	0,603	0,600	+ 0,3	0,603	0,622	- 1,9	0,690	0,680	+ 1,0	0,690	0,644	+ 4,6
0,0100	0,500	0,490	+ 1,0	0,500	0,560	- 6,0	0,500	0,610	- 1,1	0,500	0,523	- 2,3
Desvio médio	$\pm 0,9\%$			$\pm 0,9\%$			$\pm 0,5\%$			$\pm 0,8\%$		

II.8. Relações lineares entre ϵ_n , β_n e o número de ligantes

Um fato de grande importância para os cálculos efetuados na parte seguinte, foi que se observou linearidade entre os valores de absortividade molar e o número de ligantes, para os quatro comprimentos de onda, conforme se constata na figura 15. As pequenas discrepâncias observadas não apresentam nenhuma tendência regular e podem ser atribuídas ao erro experimental.

Conforme sugerido por KRUMHOLZ⁷⁸, esta poderia ser uma maneira de avaliar as absorptividades molares dos complexos intermediários, desde que haja a seguinte sequência: $\epsilon_4 > \epsilon_3 > \epsilon_2 > \epsilon_1$. Mesmo não havendo linearidade perfeita entre os valores da absorptividade e o número de ligantes, cometer-se-iam menores erros ao admitir esta relação do que tentar achar ϵ_2 e ϵ_3 por análise dos dados experimentais na equação 9.

Caberia agora verificar como os novos valores de ϵ_2 e ϵ_3 afetariam as constantes β_2 e β_3 . Se esta variação fosse pequena poder-se-ia analisar o sistema cobre (II)/azoteto com um número ainda menor de incógnitas, o que é desejável quando não se dispõe de β_4 (parte III). Para a presente condição, em que se dispõe de β_4 , utilizou-se a equação 27a. para testar a proposição acima. Sendo conhecidas as diferenças $(\epsilon_2 - \bar{\epsilon})$ e $(\epsilon_3 - \bar{\epsilon})$ a equação 27a. apresenta apenas duas incógnitas. Utilizando-se os dados fornecidos pelas tabelas XXVI, XXIX e XXXII armaram-se os sistemas de equações para cada comprimento de onda e calcularam-se, pelo métodos das médias, os valores de β_2 e β_3 referentes a cada comprimento de onda, com exclusão dos dados experimentais.

A tabela XXXIII mostra o confronto entre as constantes calculadas pelo processo anterior e o atual. Como se vê os erros são pequenos e, dentro de dois algarismos significativos, as constantes obtidas

pelos dois processos são perfeitamente coincidentes.

O artifício empregado, de determinar ϵ_2 e ϵ_3 com base nos valores de ϵ_1 e ϵ_4 é um procedimento viável para o presente sistema e pode, possivelmente, se estender a diversos outros sistemas, pelo menos como uma primeira aproximação em cálculos por aproximações sucessivas.

Como consequência da referida linearidade está a possibilidade de se traçarem os espectros, não da mistura mas da condição ideal, em que se tem os complexos puros. A tabela XXXIV contém dados experimentais de absorbância em diversos comprimentos de onda, nas condições em que se tem conversão quantitativa de azoteto em Cu N_3^+ ou cobre (II) em $\text{Cu(N}_3)_4^{2-}$. Com isto se avalia diretamente ϵ_1 e ϵ_4 , obtendo-se ϵ_2 e ϵ_3 por interpolação :

$$\epsilon_2 = \frac{\epsilon_4 - \epsilon_1}{3} + \epsilon_1 \quad (28)$$

$$\epsilon_3 = \frac{2(\epsilon_4 - \epsilon_1)}{3} + \epsilon_1 \quad (29)$$

A figura 16 mostra os espectros de absorção dos complexos puros, ao se colocarem os valores de ϵ_n contra λ . Pôde-se, assim, determinar os máximos de absorção dos complexos intermediários. Para os quatro complexos de 1 a 4, respectivamente, tem-se os seguintes valores de λ máximo em nm : 375, 385, 397 e 410.

Linearidade aproximada entre $\log \beta_n$ e $(n-1)^{79}$ tem sido observada para diversos sistemas, falhando frequentemente no caso do último complexo. O significado dessa linearidade está no fato de que a entrada de cada ligante ocorre com aproximadamente a mesma diminuição de

energia livre. A falha de linearidade para o último complexo seria devida à dificuldade de introduzir mais um ligante num sistema quase saturado. A figura 17 mostra que os três primeiros complexos definem aquela condição de linearidade, em baixa ou alta força iônica, ficando o $\log \beta_4$ fora do alinhamento. Os resultados sugerem uma baixa tendência à introdução de um quinto ligante que pode acontecer no sistema cobre (II)/amônia⁸⁰, cádmio (II)/azoteto⁸¹, etc.

Evidência adicional de que no sistema cobre (II)/azoteto não há participação de espécies com mais de quatro ligantes, pode ser obtida por comparação com o sistema cádmio (II)/azoteto onde se comprovou a existência de complexo com cinco ligantes. No caso do cádmio (II) pode-se calcular que para concentrações de azoteto acima de 1 M os valores de $\bar{n}$ já são superiores a quatro; no caso do cobre (II) os valores de $\bar{n}$ são sempre inferiores a quatro e tendem a este valor como um limite, para concentrações crescentes de azoteto, apesar do elevado valor das constantes.

FIGURA 15 Linearidade entre os valores sucessivos de ϵ_n e o número de ligantes.

TABELA XXXII - Cálculo de ϵ_2 e ϵ_3 , com base em ϵ_1 e ϵ_4 (equações 28 e 29) e seu confronto com os valores experimentais.

	ϵ_{370}		ϵ_{380}		ϵ_{390}		ϵ_{400}	
n	$\epsilon_{\text{exp.}} \cdot 10^{-3}$	$\epsilon_{\text{calc.}} \cdot 10^{-3}$	$\epsilon_{\text{exp.}} \cdot 10^{-3}$	$\epsilon_{\text{calc.}} \cdot 10^{-3}$	$\epsilon_{\text{exp.}} \cdot 10^{-3}$	$\epsilon_{\text{calc.}} \cdot 10^{-3}$	$\epsilon_{\text{exp.}} \cdot 10^{-3}$	$\epsilon_{\text{calc.}} \cdot 10^{-3}$
1	1,95	-	1,82	-	1,52	-	1,17	-
2	2,90	2,68	2,62	2,81	3,04	2,79	3,10	2,72
3	3,42	3,41	3,51	3,80	4,01	4,06	4,50	4,27
4	4,15	-	4,80	-	5,33	-	5,81	-

TABELA XXXIII - Valores de β_2 e β_3 calculados com base em ϵ_2 e ϵ_3 , calculados por interpolação (tabela XXXII) e o confronto com o valor experimental.

λ (nm)	$\beta_2^{(*)} \text{M}^{-2}$	$\beta_2^{(**)} \text{M}^{-2}$	erro	$\beta_3^{(*)} \text{M}^{-3}$	$\beta_3^{(**)} \text{M}^{-3}$	erro
370	$3,02 \cdot 10^4$	$3,06 \cdot 10^4$	1,3%	$2,92 \cdot 10^6$	$2,95 \cdot 10^6$	1,0%
380	$3,01 \cdot 10^4$	$3,05 \cdot 10^4$	1,3%	$3,00 \cdot 10^6$	$3,14 \cdot 10^6$	4,7%
390	$3,00 \cdot 10^4$	$3,05 \cdot 10^4$	1,7%	$3,00 \cdot 10^6$	$3,04 \cdot 10^6$	1,3%
400	$2,96 \cdot 10^4$	$2,80 \cdot 10^4$	5,5%	$3,09 \cdot 10^6$	$2,93 \cdot 10^6$	5,3%
média	$3,00 \cdot 10^4$	$2,99 \cdot 10^4$	0,3%	$3,00 \cdot 10^6$	$3,02 \cdot 10^6$	0,7%

(*) Calculado inicialmente, sendo ϵ_2 e ϵ_3 incógnitas.

(**) Cálculo com base na linearidade entre ϵ_n e $(n-1)$.

TABELA XXXIV - Avaliação do espectro das espécies intermediárias pelo cálculo de ϵ_2 e ϵ_3 pelas equações 28 e 29.

λ (nm)	$[\text{Cu}(\text{N}_3)]^+$ experimental		$[\text{Cu}(\text{N}_3)_4]^{2-}$ experimental		$[\text{Cu}(\text{N}_3)_2]$	$[\text{Cu}(\text{N}_3)_3]^-$
	Abs.	ϵ_1 (10^3)	Abs.	ϵ_4 (10^3)	ϵ_2 (10^3)	ϵ_3 (10^3)
350	0,525	1,47	0,360	2,77	1,90	2,33
360	0,610	1,70	0,470	3,62	2,34	2,98
370	0,670	1,87	0,570	4,38	2,71	3,55
380	0,650	1,82	0,665	5,12	2,92	4,02
390	0,550	1,54	0,730	5,62	2,90	4,26
400	0,415	1,16	0,760	5,85	2,72	4,28
410	0,290	0,81	0,765	5,91	2,51	4,21
420	0,180	0,50	0,715	5,50	2,17	3,84
430	0,110	0,31	0,650	5,00	1,87	3,43
440	0,060	0,17	0,565	4,35	1,56	2,95
450	0,030	0,08	0,470	3,62	1,26	2,44

FIGURA 16 Espectro de absorção dos complexos sucessivos puros, com os dados da tabela XXXIV.

FIGURA 17 Linearidade entre $\log \beta_n$ e $(n-1)$ para dados em alta e baixa¹⁷ força iônica, falhando para o quarto complexo.