UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Departamento de Química Fundamental

***Estudos Sobre o Comportamento de Cobre (II) e Cobre (I)
em Soluções de Tiocianato.***

LUIZ ANTONIO DE AZEVEDO

SÃO PAULO
1976

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Departamento de Química Fundamental

***Estudos Sobre o Comportamento de Cobre (II) e Cobre (I)
em Soluções de Tiocianato.***

LUIZ ANTONIO DE AZEVEDO

***Dissertação para obtenção do título
de Mestre em Química Analítica***

Orientador:

Prof. Dr. EDUARDO ALMEIDA NEVES

SÃO PAULO
1976

À Marilena,

pela compreensão e incentivo
constantes.

Ao Prof. Dr. Eduardo Almeida Neves, pelo empe
nho que manifestou em transmitir seus conhecimentos e
pela sãbia e segura orientação deste trabalho, o meu re
conhecimento e gratidão.

Agradecemos

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

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

Aos colegas Ivano Gutz e Roberto Tokoro, cuja colaboração e estímulo nos foram de grande valia.

A José Vito Netto pelo cuidadoso trabalho de datilografia.

Ao BNDE pela concessão de bolsa de estudos na fase inicial do estágio neste Instituto.

À FAPESP e CNPq, entidades que vêm prestando contínuo auxílio à pesquisa científica neste Instituto.

À CAPES e à Universidade Federal do Rio Grande do Norte, pelas bolsas e auxílios concedidos.

ÍNDICE

	Pág.
I . INTRODUÇÃO	
I.1. Objetivos Iniciais.....	2
I.2. Definição de Objetivos.....	3
II . ESTUDO ESPECTROFOTOMÉTRICO	
II.1. Viabilidade do Estudo Espectrofotométrico no Sistema Cobre(II)/SCN ⁻ ..	9
II.2. Ajuste das Soluções para Utilização do Método de Mc CONNELL e DAVIDSON.	11
II.3. Determinação de ϵ_1 e β_1	13
III. ESTUDOS POLAROGRAFICO, COULOMÉTRICO E POTENCIOMÉTRICO	
III.1. Viabilidade do Estudo Polarográfico.....	21
III.2. Considerações Sobre Estudos Polarográficos Anteriores.....	23
III.3. Apreciação de Estudos Polarográficos Anteriores.....	25
III.4. Observações Polarográficas Iniciais.....	26
III.5. Natureza da Segunda Onda.....	29
III.6. Especulações Sobre a Natureza da Primeira e Terceira Ondas.....	35
III.7. Natureza da Terceira Onda.....	38
III.8. Medidas de Potencial em Soluções Contendo Tiocianato de Cobre (II).	47

III.9 .	Formação do Tiocianogênio nas Oxi- dações Coulométricas.....	51
III.10.	Velocidade de Decomposição do Co- bre (II). Potenciais Formais.....	61
III.11.	Medidas de Potencial em Soluções Oxidadas com MnO_4^- e Ce^{4+}	65
IV .	FORMAÇÃO DE COMPLEXOS NO SISTEMA COBRE(II)/ TIOCIANATO	
IV.1 .	Viabilidade do Estudo da Reação Co- bre(II)/Tiocianato.....	75
IV.2 .	Constantes Condicionais de Equilí- brio e Grau de Complexação.....	77
IV.3 .	Determinação de $F_0(X)$ Via Potencio- métrica.....	81
IV.4 .	Cálculo de $F_0(X)$ Através de Medidas Polarográficas.....	83
IV.5 .	Avaliação do Número Médio de Ligan- tes.....	85
IV.6 .	Determinação de $\bar{n}$ Através de Medi- das Polarográficas.....	87
IV.7 .	Características dos Polarogramas do Cobre (I) em Tiocianato.....	89
IV.8 .	Cálculo do $\bar{n}$ e $F_0(X)$	98
IV.9 .	Etapas do Cálculo das Constantes de Formação para o Sistema Cobre(I)/ SCN^-	105
IV.10.	Cálculo da Distribuição dos Comple- xos.....	115

IV.11.	Equilíbrios Heterogêneos do Sistema Cobre(I)/SCN ⁻	119
IV.12.	Determinação do Produto de Solubilidade e demais Constantes Heterogêneas.....	124
V .	PERSPECTIVAS DE TRABALHO. DADOS COMPLEMEN <u>T</u> ARES	
V.1.	Medidas em Condições de Estabilidade de Cor.....	132
V.2.	Perda do HSCN de Soluções Ácidas....	132
V.3.	Desdobramento do Componente Catódico 1.....	133
V.4.	Medidas Potenciométricas em (SCN) ₂ /SCN ⁻	134
V.5.	Oxidações do Tiocianato com Cério (IV) em Baixa Temperatura.....	135
V.6.	Equilíbrios Heterogêneos.....	139
V.7.	Hidrólise do Tiocianogênio. Oxidações Coulométricas.....	139
V.8.	Possível Influência do HCN no Sistema Cobre(I)/SCN ⁻	141
VI .	PARTE EXPERIMENTAL	
VI.1.	Aparelhagem.....	143
VI.2.	Reagentes e Soluções.....	146
VI.3.	Alguns Detalhes Experimentais.....	148
	GLOSSÁRIO DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	156
	RESUMO.....	160

	Pág.
ABSTRACT.....	162
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	164

I - INTRODUÇÃO

I.1. Objetivos Iniciais

Os íons tiocianato, SCN^- , e azoteto, N_3^- , são bem caracterizados como pseudo-haletos devido à existência de analogias com o comportamento dos íons haletos. Discussão minuciosa do caráter de pseudo-haleto é feita por MOELLER¹. Numerosos dados de constantes de formação se encontram na compilação de SILLEN e MARTELL², e YATSIMIRSKII e VASIL'EV³.

Semelhanças de comportamento complexante entre os íons tiocianato e azoteto têm sido observadas e descritas na literatura. A coloração vermelha do tiocianato com íons de ferro(III), castanha com íons de cobre (II) e azul com íons de cobalto (II), todas elas de interesse analítico, são também observadas com íons azoteto, entre outros, embora os poderes complexantes em termos de constante de equilíbrio, sejam apreciavelmente diferentes. A reação entre íons de cobre (II) e azoteto foi bem estudada neste Instituto de Química, por SENISE, NEVES e outros⁴⁻¹², desenvolvendo aplicações analíticas.

Em trabalho recente de tese¹² desenvolveu-se um método de cálculo usando as medidas espectrofotométricas para a determinação das constantes de formação dos quatro complexos sucessivos de cobre (II) com íons azoteto. Tendo em vista estudo comparativo, nosso plano inicial de trabalho visava efetuar medidas espectrofotométricas no sistema cobre (II)/tiocianato e aplicar o tratamento dos dados conforme feito anteriormente¹², para obtenção das constantes de formação dos complexos sucessivos.

O sistema cobre (II)/tiocianato foi objeto de estudos anteriores^{13,14}, por via espectrofotométrica. TANAKA e TAKAMURA¹⁴ realizaram estudos espectrofotométricos sobre a formação dos complexos de tiocianato de cobre (II) em solução aquosa, chegando às constantes globais sucessivas dos complexos. Embora alguns valores das constantes de formação, corrigidos para força iônica zero, pareçam algo incoerentes, as constantes obtidas em força iônica 0,50 M poderiam servir como base para um estudo comparativo de aplicação do processo de cálculo, recentemente proposto. Em linhas gerais, este processo de cálculo¹² consiste em modificar o processo anteriormente utilizado por YATSIMIRSKII¹⁵, diminuído o número de incógnitas nas equações simultâneas, ao introduzir valores de constante de formação e absortividade molares das espécies, com um e quatro ligantes, determinados separadamente.

Além do processo de cálculo caberia, também, rever as medidas espectrofotométricas, uma vez que o ajuste da força iônica do meio foi feito com íons nitrato, que sabidamente interferem competitivamente nos equilíbrios em estudo. Tal estudo deveria ser efetuado em meio iônico constante, contendo perclorato. Os autores¹⁴ se referem à instabilidade de cor das soluções, sendo as medidas de absorbâncias obtidas na presença de excesso do ligante, extrapoladas para tempo zero.

I.2 Definição de Objetivos

Iniciando estudos da reação de cobre (II)/tiocianato em meio de perclorato, comprovou-se novamente

a instabilidade de cor, conforme TANAKA e TAKAMURA¹⁴. Verificou-se, porém, a impossibilidade de se extrapolar valores de absorbância ao tempo zero, que fossem dignos de confiança e utilizáveis em medidas de constantes de equilíbrio. Somente foram aproveitáveis as medidas feitas em excesso de cobre (II), condições estas onde a única espécie formada é CuSCN^+ . A estabilidade de cor permitiu determinar ϵ_1 e β_1 em força iônica 2,0 M, a 25°C, permitindo testar um método de diluição, com cela espectrofotométrica especialmente modificada. Estes resultados estão relatados neste trabalho e estão coerentes com aqueles obtidos por TANAKA e TAKAMURA¹⁴. Completado este estudo resolveu-se, pois, investigar as causas da instabilidade de cor do cobre (II) em excesso de tiocianato, com base na oxidação do ligante observada anteriormente por NEVES e FRANCO^{16,17} ao estudar em outro sistema. Nesse estudo NEVES e FRANCO¹⁷ comprovaram que o íon pseudo-halato 1,2,3,4-tiatriazol-5-tiolato, CS_2N_3^- , complexa íons de cobre (II), mas o mesmo complexo oxida o ligante passando a cobre (I), na forma de complexo e oxidando o ligante ao pseudo-halogênio correspondente.

É possível que no caso do cobre a instabilidade se deva a processo análogo de oxidação do tiocianato ao pseudo-halogênio, $(\text{SCN})_2$, com formação de complexo de cobre (I).

A literatura traz diversas referências sobre a existência do tiocianogênio. Os textos de Química Inorgânica, como o de MOELLER¹⁸, se referem à existência deste pseudo-halogênio. SODERBACK¹⁹ foi o primeiro a obter tiocianogênio por oxidação do tiocianato de prata,

com iodo ou bromo, em éter etílico. KAUFMANN e KLOGER²⁰ o obtiveram com baixo rendimento, por oxidação com dióxido de manganês em meio aquoso.

O tiocianogênio foi também obtido por via eletrolítica em meio etanólico, por PAULING e BROCKWAY²¹. Há uma receita para sua preparação em condições estáveis, em texto de sínteses inorgânicas²². Importante resenha sobre pseudo-halogênios foi feita por WALDEN e AUDRIETH²³, onde são descritas reações típicas do tiocianogênio. Mencionam as reações^{18,23}, a instabilidade do tiocianogênio em meio aquoso, onde sofre polimerização irreversível, levando a um sólido laranja, pouco estudado, $(\text{SCN})_x$. Entretanto, a estabilidade do tiocianogênio, como se pode comprovar pelos métodos de preparação, é obtida apenas em solventes orgânicos, onde pode, inclusive, servir como reagente para adições a dupla ligações²⁴. Em meio aquoso o tiocianogênio dá como produto os íons $\text{SO}_4^{=}$, H^+ e HCN ²³, reações estas favorecidas pelo meio alcalino²⁵. SENISE²⁶ verificou que íons tiocianato são lentamente oxidados por I_2 , com formação de ICN e íons $\text{SO}_4^{=}$. A cinética desta reação foi acompanhada pela dosagem do sulfato formado. Uma série de trabalhos de caráter eletroquímico se refere à oxidação voltamétrica de tiocianato em solventes orgânicos, ou misturas eutéticas de sais fundidos²⁷⁻³⁷. Em tais misturas eutéticas, não há condições de formação de tiocianogênio^{29,33,35,36}. Os oxidantes fortes como permanganato e dicromato em excesso, oxidam o tiocianato diretamente a sulfato e ácido cianídrico, reação esta que é base para determinação volumétrica de tiocianato³⁸. O ácido cianídrico formado como produto da oxidação do tiocianato

é base para a determinação polarográfica deste íon³⁹.

Em estudos sobre mecanismos de reações, menciona-se que a formação de tiocianogênio é precedida pela formação de SCN° e $(\text{SCN})_2^-$ ⁴⁰⁻⁴⁴.

A cinética de hidrólise do tiocianogênio com formação do ácido hipotiocianoso, HOSCN , foi considerada⁴⁵.

Voltando ao comportamento de íons de cobre (II) em soluções de tiocianato, cabe mencionar a formação de precipitado preto, solúvel no excesso de reagente. Tal comportamento é análogo ao observado com o íon azoteto^{5,6,8}. Entretanto, dado à tendência do cobre (II) nestas soluções a passar a cobre (I), há descoloramento parcial das soluções ou mesmo do precipitado $\text{Cu}(\text{SCN})_2$, que passa a sólido muito estável, CuSCN ⁴⁶. A estabilidade de cor do cobre (II) é conseguida apenas na presença de um oxidante como íons persulfato⁴⁷ ou ácido nítrico⁴⁸.

KOLTHOFF e OKINAKA⁴⁹ estudaram o comportamento polarográfico do cobre (II) em soluções de baixa concentração de tiocianato, dando ênfase a uma onda de adsorção do tiocianato cuproso, embora fizessem algum comentário sobre a estabilidade dessas soluções. MEITES⁵⁰, a seguir, fez observações sobre os estudos polarográficos de KOLTHOFF e OKINAKA⁴⁹, KORSHUNOV e MALYUGINA⁵¹, e COLICHMAN⁵² apresentando medidas polarográficas e coulométricas. Há discordância sobre os resultados observados pelos autores acima mencionados. Estas discordâncias são discutidas no presente trabalho, com base nos resultados experimentais por nós obtidos.

A finalidade inicial foi elucidar a instabilidade de cor das soluções de cobre (II), através do método polarográfico, buscando-se uma analogia de comportamento conforme estudo anterior de NEVES e FRANCO^{16,17}. As discordâncias observadas entre os estudos polarográficos anteriores⁴⁹⁻⁵² constituem mais uma justificativa para o estudo do comportamento do cobre (II) nestas soluções de tiocianato.

As medidas polarográficas permitiram ainda obter dados sobre a formação de complexo de cobre (I) com tiocianato, a fim de completar e comparar dados referentes a estudos anteriores, conforme constam na literatura^{2,3,53-57}.

II - ESTUDO ESPECTROFOTOMÉTRICO

II.1. Viabilidade do Estudo Espectrofotométrico no Sistema Cobre (II)/SCN⁻

No estudo dos complexos sucessivos dos íons metálicos, por via espectrofotométrica, tem-se uma condição favorável somente quando os complexos formados absorvem. Neste caso, não há correções a fazer nas absorvâncias medidas, para descontar a contribuição do cátion e do complexante consumidos na reação.

Os complexos sucessivos de azoteto com íons de cobre (II), objeto de estudos anteriores^{9,12}, se enquadram neste caso mais favorável. Iniciou-se estudo análogo com tiocianato. O espectro de absorção, com máximo arredondado na região limite do ultra-violeta com o visível, quase se superpõe ao observado no sistema cobre(II)/azoteto, variando, naturalmente, as absorvidades molares e constantes de formação.

A seguinte equação é aplicável a tal sistema, onde não se espera a contribuição de espécies com mais de quatro ligantes, por analogia com o sistema cobre (II)/azoteto:

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

No sistema cobre(II)/N₃⁻ a resolução do sistema de equações provenientes de $\bar{\epsilon}$, em diversas concentrações do ligante, foi favorecida pela diminuição do número de incógnitas. Assim, ϵ_1 e β_1 foram determinados em condições em que se forma inicialmente a espécie CuN₃⁺. A constante de formação β_4 , e o correspondente ϵ_4 , foram ob

tidas em condições onde era desprezível a contribuição das outras espécies. Comprovou-se que os valores de absortividades molares para os complexos intermediários, ϵ_2 e β_2 , podiam ser estimados com razoável exatidão por ter sido comprovada relação linear entre os valores de absortividades e o número de ligantes.

A resolução de sistemas de equações simultâneas conforme a equação 1, para obter valores de β_n , é sempre precária e leva a resultados pouco confiáveis, dado o número de incógnitas e à existência de erros experimentais.

Tentativas feitas de resolver tais equações simultâneas para o sistema cobre(II)/azoteto não levaram a resultado sequer satisfatório. Os resultados, porém, se tornaram reprodutíveis e confiáveis somente quando se aplicaram os artifícios acima mencionados, para diminuir o número de incógnitas.

O presente trabalho visava estudar, de modo análogo, o sistema cobre(II)/tiocianato em soluções de força iônica 2,0 M, mantida por perclorato de sódio, a 25°C. Nestas condições foram estudados diversos sistemas, neste Instituto.

O passo inicial seria obter ϵ_1 e β_1 pela aplicação do método de Mc CONNELL e DAVIDSON⁵⁸, servindo como exemplo de sua aplicação trabalhos referentes ao sistema cobre(II)/azoteto^{9,12}.

A seguinte equação é aplicável:

$$\underbrace{\frac{C_{\text{Cu(II)}} \cdot C_{\text{SCN}^-}}{A}}_Y = \frac{1}{\epsilon_1 \beta_1} + \frac{1}{\epsilon_1} \cdot \underbrace{\left(C_{\text{Cu(II)}^+} + C_{\text{SCN}^-} \right)}_X \quad (\text{eq. 2})$$

Trabalha-se com concentrações analíticas do metal, $C_{\text{Cu(II)}}$, superiores às do ligante, C_{SCN^-} , pondo em gráfico X e Y, conforme cálculo pela equação 2.

Obtém-se por extrapolação o termo $1/\epsilon_1 \beta_1$, e o coeficiente angular, ϵ_1 , que permitem calcular β_1 .

Por um processo de tentativas ajustam-se valores de concentrações analíticas do metal e ligante, de modo a obter variações apreciáveis de X e Y, que parecem conduzir a uma precisa extrapolação de $1/\epsilon_1 \beta_1$. Isto é feito em mais de um comprimento de onda, para obter resultados confiáveis para β_1 .

II.2 Ajustes das Soluções para Utilização do Método de Mc CONNELL e DAVIDSON

Uma maneira racional de escolha das concentrações analíticas, C_M e C_L , foi proposta em estudo anterior¹², com bons resultados. Neste procedimento fixa-se uma concentração do íon metálico, C_M , adicionando-se o ligante até uma leitura de transmitância da ordem de 15%. Esta leitura corresponde a um limite máximo de absorbância ($\sim 0,82$) que se recomenda medir, onde o erro fotométrico achado é relativamente pequeno ou tolerável⁵⁹. Acertando-se esta solução inicial, em que C_M/C_L deve ser de pelo menos dez vezes, obtem-se outras soluções de me-

nor absorbância, por diluição desta com o eletrólito suporte de mesma força iônica, cobrindo assim toda a faixa de medida fotométrica (até 65-70% de T). Uma das vantagens deste procedimento é trabalhar com uma relação constante C_M/C_L , em toda uma série de medidas, permitindo comparar os resultados obtidos com soluções provenientes de outra série de C_M/C_L diferente. A concordância dos valores das constantes de equilíbrio β_1 obtidas de duas séries diferentes é uma indicação segura de que outras espécies mono ou poli-nucleares não estão contribuindo para as leituras de absorbância, influenciando nos valores de $\underline{X}$ e $\underline{Y}$. Além do mais, o processo proposto torna muito simples e seguro o preparo das soluções, que deixa de ser um processo de ensaio e erro para todas as soluções, porque basta ajustar uma delas, a de maior absorbância; as outras virão por simples diluições desta solução inicial.

Uma modificação a mais no procedimento acima é fazer as diluições, não em balão volumétrico, mas na própria cela espectrofotométrica, seguindo uma idéia já estudada por CILENTO e SANIOTO⁶⁰. Estes autores elaboraram um método espectrofotométrico de diluição, para o estudo de complexos entre moléculas orgânicas. Utilizaram uma cela espectrofotométrica comum, de 1 cm de espessura que foi modificada para permitir diluições de volume inicial (usualmente 3ml) até 12ml. (Ver parte experimental).

Procurou-se utilizar esta cela para fazer diluições sucessivas de modo que a solução de baixa transmitância (~15%) passava por medidas intermediárias até atingir valores da ordem de 70% de transmitância, mantendo a força iônica e a relação $C_{Cu(II)}/C_{SCN^-}$ constantes. 0

tratamento dos dados continuou sendo o proposto por Mc CONNELL e DAVIDSON⁵⁸ (ver equação 2).

Usando esta cela de CILENTO e SANIOTO⁶⁰, fica mais simples ainda o ajuste da solução inicial, por adições sucessivas do ligante em força iônica constante à solução contendo o cátion metálico, na mesma força iônica, até atingir o valor máximo desejado de transmitância (~15%).

II.3. Determinação de ϵ_1 e β_1

A Figura 1 mostra o espectro de absorção da espécie CuSCN^+ , com máximo em 342 nm. A cor é bem estável, não mudando de um dia para o outro.

Uma série de tentativas foi feita para acertar uma condição conveniente para o estudo dos complexos, fixando-se concentrações de cobre (II) (10,20,30,40 e 60 mM) e procurando-se encontrar quais as concentrações de tiocianato que fariam a transmitância cair numa faixa de 15%, nas vizinhanças do máximo de absorção do complexo CuSCN^+ .

Verificou-se, por exemplo, que para cobre (II) 30mM, uma concentração de 3mM de tiocianato dá uma medida da ordem de 14% de transmitância, conveniente para o trabalho experimental de determinação de constante, com uma relação 10:1 do íon metálico para o ligante. A baixo desta concentração de cobre (II), a referida relação diminui até valores de 3:1, quando o cobre (II) era 10mM. Acima de 30mM as referidas relações eram superiores a 10:1 do íon metálico para o ligante, estando a

FIGURA 1. Espectro de absorção da espécie CuSCN^+ , obtido de solução de cobre (II) 20 mM, tiocianato 2,0 mM e perclorato de sódio 1,0 M, a 25°C.

concentração de ligante próxima de 2mM.

A Tabela I traz a obtenção dos dados experimentais de absorbância em três comprimentos de onda, por diluições sucessivas na própria cela, a partir de um volume inicial de 3,00ml, chegando-se a um volume final de 9,00ml (diluição máxima de três vezes). A Tabela I contém ainda os termos $\underline{X}$ e $\underline{Y}$ calculados pela equação 2, dados estes que permitiram chegar a ϵ_1 e β_1 por via gráfica, conforme descrito no capítulo anterior. Aplicou-se também o método das médias, para o cálculo de ϵ_1 e β_1 depois que o gráfico linear sugeriu a exclusão de um ou outro dado experimental. A Figura 2 traz dois gráficos de $\underline{X}$ versus $\underline{Y}$, uma relação nitidamente linear. Os pontos experimentais se acham bem distribuídos.

A Tabela II traz os resultados finais obtidos. Há razoável concordância com os valores obtidos por TANAKA e TAKAMURA¹⁴, que obtiveram resultados algo mais baixo, $\beta_1 = 55$, em força iônica mais baixa, mantida com nitrato de sódio.

Embora não incluído no presente trabalho, as constantes também foram obtidas para uma concentração mais alta de cobre(II), 50mM, onde a relação de íons metálicos/ligante atingiu valores da ordem de 20:1. Os valores foram coerentes com aqueles relatados, com relação 10:1. De qualquer forma vale salientar que o processo de diluição na própria cela facilita consideravelmente o trabalho experimental.

Em comparação com o sistema cobre(II)/azoteto, observa-se que o máximo de absorção da espécie CuN_3^-

TABELA I

Dados experimentais de absorbância em força iônica 2,0M, a 25°C, por diluição com perclorato de sódio 2,0M, na própria cela espectrofotométrica. Cálculo de $\bar{X}$ e $\bar{Y}$, com aplicação do método de

Mc CONNELL e DAVIDSON (equação 2)

Volume final	Fator de diluição	$C_{Cu(II)}$ (mM)	C_{SCN^-} (mM)	$C_{Cu(II)} \times C_{SCN^-}$ (10^6)	$X^{(*)}$ (10^3)	Absorbâncias			$Y \cdot 10^6 (**)$		
						330	340	345	330	340	345
3,000	1,000	30,00	3,000	90,00	33,00	0,783	0,873	0,873	11,5	10,3	10,3
3,300	1,100	27,27	2,727	74,36	29,99	0,682	0,749	0,749	10,9	9,92	9,92
3,600	1,200	25,00	2,500	62,50	27,50	0,613	0,678	0,678	10,2	9,22	9,22
3,999	1,333	22,50	2,250	50,62	24,75	0,556	0,613	0,613	9,10	8,26	8,26
4,500	1,500	20,00	2,000	40,00	22,00	0,455	0,497	0,497	8,79	8,05	8,05
5,199	1,733	17,31	1,731	29,96	19,04	0,361	0,386	0,386	8,30	7,76	7,76
6,000	2,000	15,00	1,500	22,50	16,50	0,295	0,325	0,325	7,62	6,92	6,92
7,500	2,500	12,00	1,200	14,40	13,20	0,207	0,228	0,228	6,95	6,32	6,32
9,000	3,000	10,00	1,000	10,00	11,00	0,151	0,167	0,167	6,62	5,98	5,98

$$(*) X = C_{Cu(II)} + C_{SCN^-}; \quad (**) Y = \frac{C_{Cu(II)} \times C_{SCN^-}}{A}$$

FIGURA 2. Linearidade entre $\underline{X}$ e $\underline{Y}$, conforme equação 2, com dados experimentais da tabela I, para dois comprimentos de onda, 330 nm e 340 nm.

TABELA II

Valores de ϵ_1 e β_1 em força iônica 2,0M, 25°C, relação 10:1 de cobre(II) para tiocianato, calculados com dados da Tabela I

$\lambda(\text{nm})$	ϵ_1 ($\text{l, mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\beta_{1,\text{M}^{-1}}$
330	450	56
340	495	56
345	495	56

cai em 375nm^{12} ; a absorvidade molar e a constante de formação apresentam valores aproximadamente cinco vezes superiores ao observado para a espécie CuSCN^+ .

Conforme mencionado na introdução, os objetivos iniciais foram modificados. Termina, pois, aqui o estudo espectrofotométrico que não pôde ser completado, visto que não havia suficiente estabilidade de cor das soluções de estudo, quando o tiocianato estava em excesso. Na verdade, até $0,20\text{M}$ de tiocianato, há razoável estabilidade. Acima desta concentração começa a haver instabilidade. Há casos onde se observa precipitação de CuSCN . Mesmo na região de baixa concentração, não se pode garantir que a aparente estabilidade das soluções permita extrapolar absorvância ao tempo zero, porque se comprovou que ao se misturar rapidamente cobre (II) com tiocianato pelo método "stopped flow"⁶¹, se comprovou haver uma queda muito rápida de absorvância no momento inicial da mistura, seguida de uma fase de lento decréscimo da absorvância com o tempo⁶². É possível que tentativas de extrapolar absorvância do cobre (II) ao tempo zero, levem a resultados muito distantes da realidade. Por isso não nos encorajamos a fazer um estudo dos complexos sucessivos com base em tal tipo de leitura.

Em vista da inviabilidade, no presente momento, de estudos deste sistema por via espectrofotométrica, passou-se ao estudo polarográfico.

III - ESTUDOS POLAROGRAFICOS, COULOMÉTRICOS E
POTENCIOMÉTRICOS

III.1. Viabilidade do Estudo Polarográfico

Conforme mencionado na introdução, havia possibilidades de que no sistema cobre(II)/tiocianato ocorresse algo semelhante ao sistema cobre(II)/1,2,3,4 - tiatriazol-5-tiolato^{16,17}, no eletrodo gotejante de mercúrio.

Numa breve descrição do ocorrido em tal sistema cabe mencionar inicialmente que o ligante, como os haletos e pseudo-haletos, dá origem a corrente de dissolução anódica em região apreciavelmente catódica, -0,4V, com o eletrodo gotejante de mercúrio devido à formação de $\text{Hg}(\text{CS}_2\text{N}_3)_4^{2-}$ ¹⁷ na superfície do eletrodo. Ao se colocar íons de cobre (II) aparece uma primeira onda catódica sem descontinuidade com a referida onda de dissolução anódica do eletrólito de suporte. Trata-se do polarograma B, Figura 1, do trabalho de NEVES e FRANCO¹⁷. A interpretação dada ao fenômeno é que com a afinidade do ligante por íons de cobre (I), aumentou o potencial formal do sistema cobre(II)/cobre(I) na presença do ligante, criando condições para a oxidação do próprio ligante, com a formação da espécie $(\text{CS}_2\text{N}_3)_2$. Como esta espécie tem um potencial formal superior ao do mercúrio, na presença do ligante, devia-se esperar que o pseudo-halogênio formado às custas da oxidação pelo cobre (II) reagisse quimicamente com o mercúrio, ao chegar na superfície do eletrodo por difusão, formando $\text{Hg}(\text{CS}_2\text{N}_3)_4^{2-}$. Este mercúrio (II) assim formado daria o componente catódico do referido polarograma B¹⁷, sem descontinuidade com o componente anódico. Tal comportamento polarográfico está

enquadrado nos casos mencionados no texto de HEYROVSKY e KUTA⁶³, de polarogramas típicos de substâncias eletroativas com o potencial formal superior ao do mercúrio.

Agitando-se a solução com cobre metálico houve redução do pseudo-halogênio ao pseudo-haleto, com desaparecimento do correspondente componente catódico e aumento da segunda onda polarográfica. Esta onda se comprovou ser de redução de cobre (I) ao amálgama. Seu aumento durante o tratamento da solução com cobre metálico se deve à formação de quantidade adicional de cobre (I):

No caso presente do cobre (II) /tiocianato poderia ocorrer fenômeno análogo. O deslocamento seria causado pela oxidação do tiocianato a tiocianogênio. Há, porém, uma forte dúvida quanto à viabilidade esta reação ocorrer, porque, segundo dados compilados por MOELLER⁶⁴, o tiocianogênio é um oxidante mais forte, inclusive, do que o iodo. O poder oxidante dos halogênios e pseudo-halogênios decresce na seguinte ordem:

Com um E^0 da ordem de +0,77V é muito menos provável a formação de $(\text{SCN})_2$ do que $(\text{CS}_2\text{N}_3)_2$, que pertence a um sistema de $E^0 = +0,28\text{V}$ ⁶⁴, a não ser que haja apreciável modificação do potencial formal com a concentração de tiocianato.

Apesar disso, resolveu-se estudar o compor

tamento do cobre (II) em eletrólito suporte de tiocianato com base na possibilidade algo remota de ocorrer o mesmo tipo de fenômeno observado na presença de CS_2N_3^- , por não haver nenhuma hipótese melhor do que esta, para ser inicialmente trabalhada.

Não há, porém, dúvidas de que o cobre (II) presente na solução seja reduzido via cobre (I), dada a grande afinidade do ligante SCN^- por íons de cobre, neste estado de oxidação.

Cabe agora examinar e comparar no capítulo a seguir, os estudos polarográficos já realizados sobre este sistema.

III.2. Considerações sobre Estudos Polarográficos Anteriores

COLICHMAN⁵² se refere brevemente à existência de duas ondas polarográficas do cobre (II) em eletrólito suporte de tiocianato 1,0 M, de $E_{1/2}$ -0,52 e -1,48V (vs ECS_{KCl}), respectivamente. Comenta ainda estarem estes resultados "em severa discordância" com os de LINGANE e KERLINGER⁶⁵, que encontraram duas ondas de $E_{1/2}$ completamente diferentes, -0,02 e -0,39V respectivamente, embora se referissem a meio contendo tiocianato 0,10 M. Revendo este trabalho de LINGANE e KERLINGER⁶⁵, não encontramos, porém, qualquer menção de tais dados, mas sim de redução do cobre (II) em duas etapas na presença de piridina.

MEITES⁵⁰, em seguida, reexaminando o assunto, refaz estudo polarográfico do cobre (II) em diversas

concentrações de tiocianato e chega a algumas conclusões. Afirma existir duas ondas consecutivas de $E_{1/2}$ da ordem de -0,1V e -0,4V até 0,2 M de tiocianato. Mas para concentrações de tiocianato acima desta, a segunda onda (em torno de -0,4V) tem uma altura aumentada às custas da diminuição da primeira onda. Para concentrações de tiocianato acima de 0,8 M resta apenas uma única onda antes de -1V. A tal "segunda onda" de COLICHMAN⁵², em potenciais mais negativos que -1V, somente começa a aparecer, segundo MEITES⁵⁰, em concentrações de tiocianato acima de 0,5M e não mantém nenhuma relação fixa de altura com a onda na região de -0,4V. Fazendo medidas coulométricas a potencial controlado (-0,9V vs ECS_{KCl}) para cobre (II) em tiocianato 1,0 M, MEITES concluiu que a única onda existente antes desse potencial se refere à redução direta de cobre (II) ao amálgama. A tal "segunda onda" de COLICHMAN⁵², em potenciais mais negativos, seria de natureza catalítica, podendo ser a tal "water-current", estudada por ORLEMANN e KOLTHOFF⁶⁶, que costuma aparecer em soluções de alta força iônica, em meio não tamponado. Essa onda, então, nada teria a ver com a redução do cobre (II).

Os estudos de MEITES⁵⁰ diferem daqueles observados em estudo polarográfico efetuado por KORSHUNOV e MALYUGINA⁵¹. Estes autores estudaram o comportamento polarográfico em ampla faixa de variação de tiocianato. Concluíram que a redução do cobre (II) em tal eletrólito suporte se dá em duas etapas, via cobre (I), e que para concentrações de tiocianato superiores a 1 M a primeira onda diminui porque há oxidação parcial do tiocianato - provavelmente a tiocianogênio - passando a cobre (I). Os auto-

res não fazem qualquer referência à onda polarográfica que possa eventualmente aparecer acima de -1V, conforme observações de COLICHMAN⁵² e MEITES⁵⁰.

MEITES se refere ainda a um outro trabalho⁶⁷ onde faz titulações com vanádio (II), para ferro (III) e crômio (VI). Aplicando o mesmo procedimento para titular cobre (II) com vanádio (II) em meio de tiocianato, observou a formação quantitativa de cobre (I) o que, segundo ele, prova "inequivocamente que cobre (II) não oxida o ligante" e que tais reduções observadas por KORSHUNOV e MALYUGINA⁵¹ se devem a possíveis impurezas nas soluções de trabalho (tiocianato de amônio).

Como se vê, há várias discordâncias entre os resultados acima obtidos pelos vários autores. Essas discordâncias, porém, não param aqui.

III.3. Apreciação de Estudos Polarográficos Anteriores

Assim, observando alguns polarogramas de MEITES⁵⁰ vê-se claramente que o autor deixou de considerar a existência de uma outra pequena onda que aparece justamente no máximo polarográfico (em soluções de 0,35 M de tiocianato para baixo), pequena onda esta que foi posteriormente reconhecida por KOLTHOFF e OKINAKA⁴⁹, como sendo uma onda de adsorção. Esta "quarta" onda do sistema cobre(II)/SCN⁻ seria um desdobramento da "segunda" onda reconhecida por MEITES⁵⁰ ou "primeira" encontrada por COLICHMAN⁵².

O trabalho acima mencionado de KOLTHOFF e OKINAKA⁴⁹ foi o que pareceu mais esclarecedor e sem ne-

nhuma incoerência com os estudos incluídos nesta dissertação. Este estudo⁴⁹, porém, visava apenas a onda adicional à "segunda" de MEITES⁵⁰, referente à adsorção do tiocianato cuproso formado por redução de cobre (II), na superfície do eletrodo gotejante, limitando assim, a faixa de concentração de tiocianato que não ultrapassou o valor de 0,1 M. Além do estudo de adsorção, confirmaram os autores⁴⁹, cuidadosamente, a redução em duas etapas e que a tal "segunda" onda de COLICHMAN⁵² (que seria a "quarta" onda de KOLTHOFF e OKINAKA⁴⁹ somente apareceria em torno de -1,4V como consequência do envelhecimento das soluções. Verificaram ainda os autores⁴⁹ que maior estabilidade das soluções se encontrava em muito baixa concentração de tiocianato, 0,010 M. A formação espontânea de CuSCN era observada em soluções envelhecidas, em concordância com KORSHUNOV e MALYUGINA⁵¹, e PHILIP e BRAMLEY⁴⁶, discordando neste aspecto com MEITES⁵⁰.

Os estudos da onda de adsorção do cobre (I) foram, portanto, realizados em tiocianato 0,010 M (e ácido perclórico como eletrólito suporte complementar) para minimizar problemas de estabilidade das soluções.

III.4. Observações Polarográficas Iniciais

Polarogramas efetuados nesta dissertação nas condições de baixa concentração de tiocianato, 0,1 M, estão de acordo com as observações de KOLTHOFF e OKINAKA⁴⁹. Há aparecimento de onda de adsorção, mesmo em concentrações mais altas de tiocianato, até 0,80 M, na ausência de supressor de máximo.

Porisso, só serão relatados aqui os resultados obtidos em elevada concentração de tiocianato, até 4M. Diferindo dos autores⁴⁹⁻⁵² procurou-se manter constante a força iônica dessas soluções porque se pensou também no estudo da formação de complexos sucessivos dos íons cobre (II) e cobre (I). Além do mais nas anomalias mencionadas por MEITES⁵⁰ nos estudos do cobre, que o autor sugere ser atribuídas ao aumento da força iônica, na verdade devem ser atribuídas ao aumento da concentração do ligante. Verificou-se em inúmeras experiências que a força iônica não altera significativamente o quadro geral de comportamento do cobre (II). Pode a força iônica alterar apenas ligeiramente coeficientes de difusão e potenciais de meia onda.

A Figura 3 é altamente representativa do comportamento geral do cobre (II) em soluções de tiocianato de várias concentrações, acima de 0,8 M. Observam-se três ondas polarográficas, numeradas no polarograma obtido. Sempre se referirá a estas ondas como sendo a nº 1, 2 ou 3, no decorrer deste trabalho.

Observa-se que as ondas 2 e 3 são praticamente iguais e sugerem à primeira vista se referirem a redução do cobre (II) e cobre (I), (onda 2), e cobre (I) ao amálgama (onda 3). Ficou ainda sem uma explicação a natureza da onda 1, que representa um componente catódico sem descontinuidade com a corrente de dissolução anódica do mercúrio. O componente anódico se refere à formação de $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ ⁶⁸. Poderia ser o componente catódico, devido ao tiocianogênio, o $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ ou qualquer substância oxidante de potencial formal superior ao do mercúrio (II) neste meio. A espécie $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ poderia se formar por oxidação

FIGURA 3. Polarograma de cobre (II) 7,0 mM (recentemente -
adicionado) em NaSCN 4,0 M.

do mercúrio pelo oxigênio dissolvido na solução. Entretanto, o eletrodo gotejante só foi introduzido na solução depois de borbulhado com nitrogênio. Além do mais polarografando-se a "solução branco" nenhum componente catódico se observa no potencial onde se localiza a onda 1. Esta só é observada quando se adiciona cobre (II).

A igualdade das duas ondas, 2 e 3, sugere pois, redução do cobre em duas etapas. Entretanto, através de diversas repetições de experiências análogas, não somente em tiocianato 4,0 M, mas em menores concentrações, até 1 M, verificou-se que as alturas destas duas ondas não são iguais. Também se verificou que a altura do componente catódico 1 não era perfeitamente reprodutível. A reprodutibilidade da altura se refere somente à onda 2; as outras, 1 e 3, parecem depender do tempo de preparo das soluções.

Nota-se ainda que ao se introduzir cobre (II) nas soluções de tiocianato há formação de intensa coloração castanha que logo descora consideravelmente, em segundos, ficando, então, aparentemente estável.

A Figura 4 mostra um polarograma de solução que ficou guardada 24 horas. Recentemente polarografada apresentou comportamento semelhante ao da Figura 3. Agora, porém, nota-se o total desaparecimento do componente catódico 1. Nota-se que as ondas 2 e 3 não são iguais. A igualdade das ondas 2 e 3 na Figura 3 foi acidental.

III.5. Natureza da Segunda Onda

Os resultados preliminares relatados no ca

FIGURA 4. Polarograma de cobre (II) 10,0 mM em NaSCN 4,0 M ,
após 24 horas de preparo.

Nota : desapareceu o componente 1 da figura 3.

pítulo anterior mostraram o quadro geral de comportamento, mas não houve nenhum esclarecimento quanto à natureza dos processos.

Embora a terceira onda pudesse ser atribuída à redução do cobre (I) ao amálgama por ter altura igual à segunda, na Figura 3, tal interpretação já discorda do polarograma da Figura 4. E como explicar o componente 1 e seu desaparecimento com o tempo? E o aumento da terceira onda, coincidindo com o decréscimo da primeira?

Diante destas dúvidas e incoerências, procurou-se obter um polarograma em solução de tiocianato que somente tivesse cobre (I). Como se sabe, o cobre pode ser determinado gravimetricamente na forma de tiocianato de cobre (I), CuSCN ^{69,70}. Havendo estabilização de cobre (I) por tiocianato, por formação de complexo muito estáveis, espera-se que o referido sólido se dissolva em elevada concentração de tiocianato sem desproporcionar em cobre (II) e cobre metálico. Esta seria, além do mais, a melhor forma de preparar solução de cobre (I) sem contaminar o meio com produtos de outra natureza, conforme fizeram KORSHUNOV e MALYUGINA⁵¹, que utilizaram cobre (I) estabilizado com cloreto.

Preparou-se o sólido (ver parte experimental) e observou-se uma fácil solubilidade em solução de tiocianato 4,0 M, sem qualquer evidência de oxidação por oxigênio dissolvido na solução. Por via das dúvidas preparou-se na própria cela polarográfica solução 10 mM de cobre (I) por dissolução do sólido em tiocianato 4,0 M, previamente borbulhado com nitrogênio.

Obteve-se o polarograma A da Figura 5, que

FIGURA 5. Polarograma em tiocianato 4,0 M : A, cobre (I)
 10,0 mM; B, cobre(I) 10,0 mM + cobre(II) 5,0 mM;
 C, cobre(I) 10,0 mM + cobre(II) 10,0 mM.

levou às seguintes conclusões:

1. Nenhum componente catódico tipo 1 se observou na região até $-0,5V$. Na região de $-0,2V$ apareceu apenas o componente anódico normal, de dissolução do mercúrio⁶⁸.

2. Obteve-se onda catódica coincidente com aquela onda designada como 2. Isto mostra que a segunda onda observada anteriormente se refere à redução de cobre (I) ao amálgama.

3. Nenhuma onda foi observada na região de potencial mais negativa que $-1,0V$. Isto mostra que tal onda deva surgir como resultado da introdução de cobre (II) nas soluções.

Como se vê, esta experiência foi altamente significativa e foi complementada por duas adições de cobre (II) à solução de cobre (I), proporcionando os polarogramas B e C da Figura 5, que levaram às seguintes conclusões adicionais:

4. Reaparece o componente catódico 1 devido à presença de cobre (II), aumentando na segunda adição. Como a redução de cobre (II) a cobre (I) deve preceder a redução de cobre (I) ao amálgama, é razoável supor que este componente catódico 1 esteja relacionado com a redução do cobre (II) a cobre (I). (Ver capítulo seguinte).

5. A onda 2, referente à redução de cobre (I), sofre aumento exatamente de acordo com o cobre (II) adicionado, confirmando assim, a conclusão anterior de que a tal segunda onda se refere a tal processo.

6. Reaparece a onda 3 como consequência da presença de cobre (II).

7. Como o componente catódico 1 é sempre inferior ao aumento observado para a onda 2 (ver também a Figura 3) e há descoramento da solução, é bem viável supor que houve oxidação parcial do ligante, com diminuição da concentração inicial de cobre (II).

8. Como a terceira onda só aparece com a introdução do cobre (II) e sendo a segunda onda sem dúvida, de redução do cobre (I) ao amálgama, é lícito supor que a terceira onda não se refere à redução de qualquer forma de cobre. Tal onda, poderia resultar da oxidação parcial do ligante pelo cobre (II).

Resta agora discutir melhor a natureza da 1a. e 3a. ondas.

III.6 Especulações sobre a Natureza da Primeira e Terceira Ondas

Se a segunda onda provém da redução do cobre (I) ao amálgama, a onda de redução do cobre (II) a cobre (I) deve vir antes, sendo responsável pelo componente catódico 1 observado na Figura 3 e nos polarogramas B e C da Figura 5. Se não houvesse descoramento da solução, tal componente catódico 1 deveria ser exatamente igual à altura da segunda onda. Tal, porém, não ocorre porque houve gasto parcial do cobre (II) para, possivelmente, oxidar o ligante.

Sendo a primeira onda resultante da presença de cobre (II), isto não quer dizer que seja ela resul

tante unicamente da reação de eletrodo:

porque o potencial formal do sistema cobre(II) /cobre(I) pode ser maior do que o do mercúrio, como de fato se comprovou no Capítulo III.8, havendo então, formação de Hg(SCN)_4^{2-} por reação química direta na superfície do eletrodo. Mas, de qualquer forma, quem chega por difusão à superfície do eletrodo são os íons complexos de cobre (II), de modo que tal componente catódico 1 é proporcional ao cobre (II) remanescente.

Também é necessário considerar a possível formação de tiocianogênio, por oxidação do tiocianato pelo cobre (II); esta espécie difundido para o eletrodo, pode oxidar o mercúrio na superfície do eletrodo, formando também Hg(SCN)_4^{2-} que contribui para o processo catódico, sem descontinuidade com o componente anódico.

Então, com base nestas duas considerações, o componente catódico 1 pode ser resultante da difusão para o eletrodo gotejante do cobre (II) e tiocianogênio. Entretanto este componente catódico tem sua altura bem inferior à da segunda onda. Como o possível produto de oxidação, tiocianogênio, se forma em quantidade equivalente ao cobre (II) gasto neste processo químico, somente um coeficiente de difusão muito pequeno justificaria tal decréscimo de corrente catódica 1, o que não é viável. Pode também acontecer que o tiocianogênio formado pelo cobre (II) sofra polimerizações ou decomposições, desaparecendo da solução ou permanecendo em concentração muito baixa. Assim sendo, não haveria contribui-

ção significativa do tiocianogênio ao componente catódico 1, conforme se comprovou neste trabalho (ver capítulos III.9. e III.10.). Cabe ainda interpretar a existência de tal componente 1 por outra forma. Ele seria devido exclusivamente ao cobre (II) remanescente, que chega ao eletrodo por difusão. O produto de oxidação do tiocianato poderia não ser eletroativo nesse potencial, sendo reduzido irreversivelmente em potencial muito mais negativo, resultando daí, a terceira onda.

Surge então a idéia de que a terceira onda seja resultante da oxidação do tiocianato. Para comprovar esta idéia, pensou-se em polarografar uma solução de tiocianato tratado com pequena quantidade de um oxidante forte que, à maneira do cobre (II), retirasse um elêtron sem consumo de prótons. Tal oxidante seria íons de cêrio(IV):

Apesar de ser um oxidante muito mais forte que o cobre (II) em quaisquer condições, o cêrio (IV) presente num grande excesso de redutor, tiocianato, promoverá certamente o mesmo tipo ou estágio de oxidação promovido pelo cobre (II).

A adição de cêrio (IV) a tiocianato 4,0 M, sobre forte agitação para evitar concentrações locais altas de oxidante, levou ao polarograma mostrado na Fígura 4. Vê-se que se consegue reproduzir a terceira onda observada nos polarogramas contendo cobre (II), só que de altura um pouco maior. De qualquer forma fica demonstrado que a tal terceira onda observada anteriormente provém de

oxidação do tiocianato. Verificou-se ainda que usando-se menos cério (IV) a tal onda também decresce proporcionalmente. Esta terceira onda quer proveniente da oxidação de cobre (II) ou cério (IV) tem uma altura controlada por processo típico de difusão visto que $id/\sqrt{h_{corr.}}$ se mostrou constante⁷¹. Não se trata pois de corrente de natureza catalítica conforme supusera MEITES⁵⁰.

No polarograma da Figura 6 não se observa nenhum componente catódico na região vizinha (-0,2 a -0,5V). Este componente, porém, somente aparece em soluções em que se adicionou recentemente o oxidante, conforme visto na Figura 7. Este componente 1, quase análogo ao observado nas soluções com cobre (II) pode ser explicado de duas maneiras:

a. ou a oxidação não foi completa, sendo tal componente resultante de cério (IV) remanescente, como acontece com o cobre (II), que chega por difusão ao eletrodo gotejante;

b. ou pequena quantidade de tiocianogênio permanece em solução, sendo capaz de dar corrente catódica.

No Capítulo III.11 chega-se a interessantes interpretações sobre a oxidação de tiocianato com cério (IV) onde o tiocianogênio parece alcançar maior estabilidade.

III.7. Natureza da Terceira Onda

Não há dúvida de que a terceira onda seja proveniente da oxidação do tiocianato. Mas que produto daria tal onda? Seria redução de tiocianogênio polimeriza-

FIGURA 6. Polarograma de tiocianato 4,0 M oxidado pela adição de sulfato de cério (IV), 10,0 milimoles/l - depois de 20 horas em repouso.

Nota : - aparecimento da onda 3 dos polarogramas anteriores.

FIGURA 7, Polarograma de tiocianato 4,0 M recentemente oxidado (10 minutos) pela adição de sulfato de cério - (IV) 10,0 milimoles/l.

Nota : apareceu o componente catódico 1 e a onda 3 ; a soma de 1 + 3 corresponde aproximadamente à altura da onda na figura 6 (ver - também discussão-capítulo III.11).

do?

Fazendo-se um ciclovoltagemograma de uma solução oxidada com cério (IV), verificou-se que se a tal terceira onda se refere a um processo altamente irreversível já que na varredura de retorno não se obteve o pico de reoxidação anódica do material reduzido no pulso inicial, a partir de $-0,3V$.

Tal processo irreversível lembra a redução de íons hidrogênio, que se enquadra dentro deste processo, com alta sobretensão, sendo reduzido em potenciais mais catódicos que $-1,0V$ vs ECS_{NaCl} , com reoxidação anódica muito distante ($\sim 1V$) do componente catódico.

Voltando-se novamente ao tiocianato $4,0 M$ verificou-se que a adição de íons H^+ à solução promovia o aparecimento do mesmo tipo de voltamograma como os observados na Figura 8 (ver Figura 9).

A conclusão, pois, é que a terceira onda parece tratar-se da redução do H^+ . Para evitar dúvida, mediu-se a acidez da solução de cério (IV) e tiocianato, apresentando pH formal (ver parte experimental) 2, 4. Mas seria realmente esta acidez da solução proveniente da oxidação do tiocianato, ou seria resultado de lento processo de hidrólise do cério (III) formado?

Foi feita então uma experiência em que se acompanhou em aparelho registrador a variação de pH a partir do momento da súbita adição de cério (IV) à solução de tiocianato. A Figura 10 mostra que há uma rápida liberação de prótons pela adição de cério (IV) à solução de tiocianato. Mais significativa ainda é a experiência se-

FIGURA 8. Ciclovoltagem em quatro diferentes velocidades de varredura para solução de tiocianato

4,0 M, oxidado com sulfato de cério (IV), milimoles/l, após 20 horas em repouso.

FIGURA 9 . Ciclo voltamograma de $\text{H}^+ = 1,0 \text{ mM}$, em NaSCN , $4,0 \text{ M}$, com velocidade de varredura de $200 \text{ mV} / \text{seg.}$

FIGURA 10 . Registro da variação de pH formal com o tempo, resultante da adição de cério (IV), 10,0 milimoles/l, e tiocianato 4,0 M.

guinte, Tabela III, em que se comprovou que cobre (II) também causa a liberação de prótons.

A reação poderia se dar, muito bem, da seguinte maneira. Numa primeira etapa ocorreria a formação de tiocianogênio ou uma forma qualquer do pseudo-halogênio, SCN^0 , $(\text{SCN})_2^-$, $(\text{SCN})_3^-$, $(\text{SCN})_2$ ou HOSCN^{40-45} (ver introdução):

Numa segunda etapa haveria desproporcionamento do tiocianogênio formado:

A reação total do tiocianato frente a qualquer oxidante forte seria:

Esta reação de oxidação é utilizada na determinação volumétrica de tiocianato na presença de grande excesso de oxidante³⁸.

Nunca se pensou que tal reação pudesse ocorrer com cobre (II) em presença de grande excesso da forma reduzida, SCN^- , tendo-se que vencer pelo menos uma barrei

TABELA III

Medida da variação do pH de NaSCN 4,0M pela adição
de 10 milimoles/litro de sulfato de cobre

Tempo seg.	pH
0	7,66
10	2,48
20	2,38
30	2,34
40	2,30
50	2,27
60	2,25
70	2,22
80	2,20
120	2,15

ra difícil que é a oxidação de uma forma reduzida de sistema de E^0 elevado, +0,77V, atribuído ao sistema $(\text{SCN})_2/\text{SCN}^-$ ⁶⁴. No entanto, isto ocorre e a primeira evidência é o descolorimento parcial da solução de cobre (II) em tiocianato e liberação de prótons. Percebe-se ainda, claramente, o odor típico do ácido cianídrico que se libera das soluções. No caso da adição de cloreto de cério (IV), onde a coloração das soluções é pouco intensa, a análise qualitativa revela a presença de íons sulfato, com cloreto de bário.

Cuidadoso trabalho de TOMA e SHIH⁶², em colaboração conosco, elucidou parte do problema, por estudo da cinética de reação entre o cobre (II) e íons tiocianato, mostrando haver uma reação rápida de equilíbrio, que seria a reação 4 mostrada neste capítulo. O tiocianogênio formado no equilíbrio é que sofreria uma outra decomposição mais lenta que seria a reação 5, secundária. A remoção do tiocianogênio do equilíbrio por reação secundária acabaria favorecendo a reação de cobre (II) com o tiocianato, formando cobre (I).

Mas esta reação 5 não é a única reação secundária. Lentamente as soluções oxidadas por cério (IV) ou cobre (II) amarelecem, causando posteriormente a formação de um precipitado alaranjado de tiocianogênio polimerizado^{18,22}. Há também, a possibilidade de hidrólise com formação do HOSCN, ácido hipotiocianoso.

III.8. Medidas de Potencial em Soluções Contendo Tiocianato e Cobre (II)

Sendo o E^0 do sistema $(\text{SCN})_2/\text{SCN}^-$ aprecia-

velmente alto, como discutido no capítulo 4, é possível a formação de tiocianogênio por cobre (II) apenas em concentrações muito baixas, auxiliado por elevada concentração da forma reduzida, SCN^- , que abaixaria o potencial de óxido-redução do referido sistema. Apreciável oxidação do tiocianato por cobre (II) só seria possível com a ocorrência de decomposições irreversíveis do tiocianogênio formado no equilíbrio, conforme discutido no capítulo anterior.

Uma elevada tendência do cobre (II) a reagir, com aumento do E^0 do sistema Cu(II)/Cu(I) , é explicável pela afinidade do cobre (I) pelo tiocianato.

Este potencial de óxido-redução deve ser no mínimo da ordem de +0,3V vs ECS_{NaCl} , com base no facto de que com eletrodo giratório de platina, o tiocianato 4,0 M começa a ser oxidado em torno deste potencial, certamente via formação intermediária de tiocianogênio. Cobre (II) pode, pois, oxidar tiocianogênio se seu potencial de óxido-redução exceder o valor mínimo acima.

Resolveu-se pois, medir o potencial em função do tempo, apresentado por um eletrodo de platina imerso numa solução de tiocianato na qual se adicionou cobre (II). Na formação de cobre (I) e tiocianogênio, conforme a reação 4 do capítulo anterior, entrando o sistema em equilíbrio.

O potencial medido, contra o ECS_{NaCl} , se refere tanto ao sistema $\text{cobre(II)/cobre(I)}$ quanto ao $(\text{SCN})_2/\text{SCN}^-$, porque ambos os sistemas estão em equilíbrio. Forma-se a seguinte pilha:

Se se conhecessem as concentrações de equilíbrio se poderia obter valores de E^0 para cada sistema.

A Tabela IV mostra o potencial da referida pilha pela adição de cobre (II) 1,0 mM ou 5,0 mM. Antes da adição havia um potencial errático do eletrodo de platina, próximo de 0 volts, sem significado. Pela adição de cobre (II) media-se um potencial dentro de alguns segundos, registrado na tabela como sendo o valor inicial. Lentamente, em algumas soluções, este potencial sofria um abaixamento explicável pelo aumento de cobre (I) no equilílíbrio e diminuição de cobre (II) na medida que o tiocianogênio foi sendo retirado do equilílíbrio. Noutras, há variação inversa observável em menores concentrações do ligante, condições estas em que há também formação de tiocianato de cobre (I) ou (II). De qualquer forma as variações de potencial com o tempo, são pequenas. O fator mais significativo é o valor elevado de potencial que daria potenciais formais superiores a +0,3V, acima, portanto, do potencial de decomposição do tiocianato, observado com eletrodo giratório de platina.

Voltar-se-á ao assunto no Capítulo III.10 onde são apresentadas medidas de potenciais formais em tiocianato 4,0 e 3,0 M.

Cabe ainda mencionar que embora o potencial de equilílíbrio seja mais alto para baixos valores de tiocianato, a maior estabilidade das soluções, nestas condições, se deve à menor concentração da forma reduzida

TABELA IV

Medidas de potenciais em dois tempos de espera, com duas concentrações fixas de Cobre(II), 1,0 mM e 0,5 mM, variando-se a concentração de tiocianato de 0,1M até 4,0M, em força iônica 4,0M, mantida com perclorato de sódio a 25°C

Nota: eletrodo indicador de platina vs ECS_{NaCl}

C _{SCN⁻}	Cobre(II) 1,0 mM			Cobre(II) 5,0 mM		
	mV	mV	mV	mV'	mV.	
	inicial	5'	10'	inicial	5'	10'
4,00	321,5	307,3	301,1	350,2	345,3	343,2
2,00	344,3	325,7	321,0	373,2	365,2	362,7
1,00	417,8	417,1	429,6	381,0	370,6	369,0
0,50	372,5	370,6	368,9	382,0	384,7	385,3
0,20	389,0	398,0	398,2	398,9	403,9	405,5
0,10	420,3	418,9	416,9	438,0	424,3	426,0

SCN⁻.

III.9. Formação do Tiocianogênio nas Oxidações Coulométricas

Em conexão com as medidas potenciométricas efetuadas no capítulo anterior resolveu-se fazer algumas investigações preliminares sobre o comportamento do tiocianogênio nas soluções em estudo, gerado coulometricamente. A vantagem de tal procedimento seria produzir esta espécie sem intervenção de agente químico oxidante que, eventualmente, poderia interagir de outra forma com o tiocianato presente, como acontece com o cobre que forma complexos nos estados de oxidação (II) e (I).

Usou-se então, um coulômetro de corrente constante padronizada de 10,00 ou 20,00 mA, utilizando-se um ânodo de platina de 8,3 cm² para a oxidação anódica do tiocianato. Nestas condições a aplicação de 10,00 mA de corrente durante um segundo corresponde à passagem de 0,01000 Coulombs de corrente que, de acordo com as leis de FARADAY⁷², transforma $1,036 \times 10^{-7}$ equivalentes gramas/segundo. Considerando-se 50,00 ml de solução e a seguinte reação de eletrodo

em cada segundo de aplicação dessa corrente de 10,00 mA, deve aparecer em solução a concentração de $1,036 \times 10^{-6}$ M do referido pseudo-halogênio. Se houvesse decomposição total desse tiocianogênio pela reação 6, Capítulo III.7, com formação de HCN, SO₄⁼ e H⁺, haveria liberação de

$[H^+] = 2,417 \times 10^{-6}$ pela aplicação de 10,00 mA em cada segundo.

Assim, por medidas coulométricas se pode acompanhar a decomposição do tiocianogênio comparando-se a variação de acidez da solução, com o tempo de aplicação da corrente, bastando para isso registrar o pH formal (ver parte experimental) com o tempo ou aplicação da corrente. Noutra série de experiências se poderia medir o potencial das soluções em função do tempo de aplicação da corrente e obter mais informações sobre o poder oxidante do sistema $(SCN)_2/SCN^-$ e, eventualmente, até potenciais formais.

A Figura 11 mostra a variação do pH em função do tempo de aplicação de 10,00 a 20,00 mA. Há decomposição do tiocianogênio evidenciado pela liberação de prótons.

As Tabelas V e VI trazem dados obtidos destas duas experiências, mostrando a quantidade de tiocianogênio formado e a sua alta porcentagem de decomposição, no decorrer do processo

A Figura 12 mostra que a partir de 100 ou 200 segundos a acidez resultante da decomposição do tiocianogênio varia linearmente com o tempo de aplicação da corrente*.

Estas duas experiências coulométricas mos-tram que há uma tendência muito grande para a decomposi-

* Outra reação, a hidrólise do tiocianogênio para formar $HOSCN$ ⁴⁵ também libera prótons, em pequena extensão, sendo auto-inibida pela própria acidez liberada (ver Capítulo III.11).

FIGURA 11. Liberação de íons H^+ pela oxidação anódica de NaSCN, 4,0 M, com -
corrente constante de A) 10,60 ; B) 20,00 mA.

TABELA V

Estimativa da decomposição do tiocianogênio formado coulometricamente em corrente constante de 10,00 mA, conforme liberação de H^+ , pela reação 5, capítulo III.7 (ver figura 11 A) em 50 ml de tiocianato

Tempo seg.	Coulombs	$[SCN)_2]$ gerado mM	pH obs.	$[H^+]$ obs. mM	$[H^+]$ calc.(*) mM	% decomp.
0	0	0	7,87	0,001	-	-
200	2,00	0,104	4,70	0,020	0,484	4,2
240	2,40	0,124	4,05	0,071	0,580	12
280	2,80	0,145	3,85	0,141	0,676	21
320	3,20	0,166	3,70	0,20	0,774	26
360	3,60	0,186	3,56	0,27	0,870	31
400	4,00	0,207	3,45	0,35	0,966	36
440	4,40	0,228	3,35	0,44	1,06	42
480	4,80	0,249	3,30	0,50	1,16	43
520	5,20	0,269	3,23	0,59	1,26	47
560	5,60	0,290	3,18	0,66	1,35	49
600	6,00	0,311	3,13	0,74	1,45	51
640	6,40	0,331	3,08	0,83	1,55	53
680	6,80	0,352	3,04	0,91	1,64	55
720	7,20	0,373	3,00	1,0	1,74	57
760	7,60	0,394	2,97	1,1	1,84	58
800	8,00	0,414	2,94	1,1	1,93	60
840	8,40	0,435	2,90	1,3	2,04	62
880	8,80	0,456	2,88	1,3	2,12	62

(*) Liberação de íons H^+ calculados com base na decomposição total do tiocianogênio, conforme reação 5, capítulo III.7

TABELA VI

Estimativa da decomposição do tiocianogênio formado coulometricamente com corrente constante de 20,00 mA, conforme liberação de H^+ , pela reação 5, capítulo III.7 (ver figura 11 B), em 50,0 ml de tiocianato 4,0M

Tempo seg.	Coulombs	$[(SCN)_2]$ mM	pH obs.	$[H^+]_{obs.}$ mM	$[H^+]_{calc.}^{(*)}$ mM	% decomp.
0	0	0	7,82	0,0015	-	-
100	2,00	0,104	4,63	0,023	0,483	4,8
110	2,20	0,114	4,25	0,055	0,532	10
120	2,40	0,124	4,10	0,079	0,580	14
130	2,60	0,135	3,98	0,10	0,628	16
140	2,80	0,145	3,87	0,13	0,677	19
150	3,00	0,155	3,80	0,16	0,725	22
160	3,20	0,166	3,75	0,18	0,773	23
170	3,40	0,176	3,67	0,21	0,822	26
180	3,60	0,186	3,62	0,24	0,870	28
190	3,80	0,197	3,57	0,27	0,918	29
200	4,00	0,207	3,52	0,30	0,967	31
220	4,40	0,228	3,44	0,36	1,06	34
240	4,80	0,249	3,38	0,42	1,16	36
260	5,20	0,269	3,32	0,48	1,27	38
280	5,60	0,290	3,27	0,54	1,35	40
300	6,00	0,311	3,22	0,60	1,45	41
320	6,40	0,332	3,18	0,66	1,55	43
340	6,80	0,352	3,13	0,74	1,64	45
360	7,20	0,373	3,10	0,79	1,74	45
380	7,60	0,394	3,07	0,85	1,84	46
400	8,00	0,414	3,04	0,91	1,93	47
420	8,40	0,435	3,01	0,98	2,03	48
440	8,80	0,456	2,98	1,0	2,13	49
460	9,20	0,476	2,96	1,1	2,22	50
480	9,60	0,493	2,93	1,2	2,32	52
500	10,00	0,518	2,90	1,3	2,40	54

(*) Liberação de íons H^+ calculados com base na decomposição total do tiocianogênio, conforme reação 5, capítulo III.7

FIGURA 12. Liberação linear de $[H^+]$ com o tempo de aplicação de corrente constante : A) 10,00 mA ; B) 20,00 mA . Densidade de corrente : 1,2 e 2,4 mA/cm², respectivamente.

ção do tiocianogênio, mesmo presente em tão baixas concentrações, da ordem de 0,1 mM. Isto sugere que o componente 1 da Figura 3 deve ser representativo do cobre (II) remanescente, com baixa contribuição de tiocianogênio.

Há uma série de dados aparentemente contraditórios. Esperava-se haver maior estabilidade nas soluções de tiocianogênio gerado sobre mais baixa densidade de corrente, em 10,00 mA, do que em 20,00 mA. Entretanto, para uma dada concentração gerada de tiocianogênio numa ou noutra condição (Tabelas V e VI), há maior porcentagem de decomposição naquela obtida com 10,00 mA de corrente, isto é, com metade da densidade de corrente da outra série de experiência. A explicação para o observado está simplesmente no fato de que para a corrente de 10,00 mA gasta-se o dobro do tempo para se obter a mesma concentração de tiocianogênio que seria gasto com 20,00 mA. Assim o tempo de formação do tiocianogênio é um fator mais importante na sua estabilidade do que a densidade de corrente.

Noutra experiência feita procurou-se medir o potencial de um eletrodo indicador de platina contra o eletrodo de referência, ECS_{NaCl} , em função do tempo de aplicação da corrente constante de 10,00 mA que geraria quantidades crescentes de tiocianogênio. A cela formada seria análoga àquela mencionada no Capítulo III.8. O potencial medido se refere ao sistema $(\text{SCN})_2/\text{SCN}^-$. Espera-se que o potencial aumente com o tempo de aplicação da corrente.

Procurou-se desta vez trabalhar em meio ácido, 0,1 M, onde se espera conseguir maior estabilidade

do tiocianogênio. Admitindo-se a não decomposição do tiocianogênio, espera-se obter uma relação linear entre o $\log t$ e o potencial aplicado, porque o tiocianogênio formado é proporcional ao tempo de aplicação da corrente, e o potencial, de acordo com a equação de Nernst, varia proporcionalmente ao logaritmo da concentração da forma oxidada, estando a forma reduzida, SCN^- , em concentração constante.

O coeficiente angular de tal reta dependeria do sistema de óxido-redução: se fosse $(\text{SCN})_2/\text{SCN}^-$, ou $(\text{SCN})_3^-/\text{SCN}^-$, este coeficiente angular seria $0,05915/2V$; se fosse SCN/SCN^- ou $(\text{SCN})_2^-/\text{SCN}^-$, seria $0,05915V$.

A medida de potencial em função do tempo de aplicação da corrente não se mostrou estável. Assim, foram feitas leituras em tempo de aplicação de t seg., variando logarithmicamente e esperando-se 3 minutos para que a leitura de potencial se tornasse mais estável. No final da experiência a solução já se encontrava amarelada. Guardada de um dia para outro precipitou o tiocianogênio polimerizado, clareando novamente.

A Figura 13, com os dados da Tabela VII, mostra que não se obteve relação linear. É importante, porém, notar que o potencial se torna progressivamente mais positivo e tende para um valor limite, $\sim +0,36V$, acima do qual deve haver uma rápida decomposição do tiocianogênio. A adsorção do tiocianogênio nas paredes e nos eletrodos podem ter modificado apreciavelmente as medidas de potencial no início da curva da Figura 13, quando seriam formadas quantidades muito pequenas de tiocianogênio. A velocidade de resposta do eletrodo pode ser também uma das cau

FIGURA 13. Variação do potencial (ver tabela VII) do eletrodo -
indicador com o tempo de aplicação de corrente constan-
te, 10,00 mA.

TABELA VII

Medida de potencial de eletrodo indicador de platina, contra ECS_{NaCl}, a 25°C, para NaSCN 4,0M, sujeito a oxidação anódica coulométrica com corrente constante de 10,00 mA, em tempos variáveis. Solução ácida, 0,10M em $[H^+]$

Tempo seg.	E mV.	log t
15	+130	1,176
30	+142	1,477
60	+150	1,778
120	+211	2,079
240	+258	2,380
480	+310	2,681
960	+337	2,982
1920	+351	3,283
3840	+360	3,584

sas da instabilidade de leitura.

A decomposição do tiocianogênio pode inclusive ser cataliticamente acelerada pelo eletrodo de platina.

III.10. Velocidade de Decomposição do Cu (II). Potenciais Formais

No capítulo anterior viu-se que a decomposição do tiocianogênio parece ser muito rápida e pequenas quantidades, inferiores a 0,1 mM, produzem modificações apreciáveis no potencial do eletrodo indicador de platina, medido contra o eletrodo de referência. Isto levou à suposição de que a contribuição do tiocianogênio no componente catódico 1, dos polarogramas típicos do cobre (II) em tiocianato, seja desprezível. Assim, a medida de corrente antes da 2a. onda, em torno de -0,4V seria uma medida do cobre (II) remanescente. Comparando-se, então, a altura do componente catódico 1 com a altura da 2a. onda, pode-se avaliar razoavelmente a concentração de cobre (II) e até acompanhar esta queda de concentração com o tempo.

Com base nesta possibilidade de se avaliar o cobre (II) em solução, foi feita uma experiência que mostra o desaparecimento do cobre (II) com o tempo. Sob forte agitação da solução 4,0 M de tiocianato colocada na cela polarográfica, introduziu-se pequeno volume de solução de cobre (II) na cela de modo a ter uma concentração de cobre (II) = 10,0 mM. Suspendeu-se a agitação, introduziu-se o eletrodo gotejante e aplicou-se o potencial de

-0,4V, tudo isto com rapidez suficiente para que depois de meio minuto já se tivessem condições para efetuar a leitura de corrente de difusão neste potencial.

A Figura 14 mostra o registro da curva de decréscimo da corrente limite com o tempo, praticamente se estabilizando dentro de 10 minutos. Comportamento semelhante se obteve adicionando-se o cobre (II) à solução que já continha cobre (I), 10,0 mM. Neste caso o decréscimo foi menos acentuado e depois de 10 minutos a corrente limite do cobre (II), foi bem estável, era pelo menos 10% maior que quando não havia cobre (I) colocado inicialmente.

Infelizmente este processo não pode servir para o estudo da cinética da reação porque nos primeiros segundos de adição do cobre (II) é que se dá maior parte da reação. Somente técnicas espectrofotométricas rápidas, como a "stopped-flow"⁶¹ é que permitiriam acompanhar as mudanças que se dão nestes primeiros segundos.

Sabendo-se a altura da segunda onda para uma certa concentração de cobre (II) e admitindo-se o mesmo coeficiente de difusão para o cobre (II) e o cobre (I), calculou-se o cobre (II) remanescente nas soluções e a porcentagem de decomposição. Estes dados se encontram na Tabela VII. Como se vê, a decomposição do cobre (II) é mais rápida na ausência de cobre (I) adicionado inicialmente, antes da adição do cobre (II). Entre 30 e 40% do cobre (II) passa a cobre (I) nos primeiros trinta segundos. Em 10 minutos 50 a 60% do cobre foi gasto na oxidação do ligante.

Já que a oxidação do ligante pelo cobre

FIGURA 14. Variação da corrente limite em $-0,4$ V (componente catódico I)

com o tempo, pela adição de $10,0$ milimoles/l de cobre (II) a $\text{NaSCN } 4,0$ M, na ausência de cobre (I) inicial (ver também tabela VIII).

TABELA VIII

Cálculo do Cobre(II) reduzido com o tempo, na presença ou ausência de Cobre(I) inicial, a 25°C, com base na altura da onda 2, conforme experiência típica da figura 14 (ver texto)

Tempo min.	Na ausência de Cobre(I) adicionado		Na presença de Cobre(I) 10 mM	
	C _{Cu(II)} mM	% do Cu(II) reduzido	C _{Cu(II)} mM	% do Cu(II) reduzido
0,0	10,00	0,00	10,00	0,00
0,5	6,05	39,5	6,55	34,5
1,0	5,38	46,2	5,96	40,4
1,5	5,00	50,0	5,71	42,9
2,0	4,71	52,9	5,55	44,5
2,5	4,50	55,0	5,29	47,1
3,0	4,37	56,3	5,13	48,7
3,5	4,20	58,0	5,04	49,6
4,0	4,03	59,7	4,87	51,3
4,5	3,95	60,5	4,79	52,1
5,0	3,78	62,2	4,71	53,0
5,5	3,70	63,0	4,62	53,8
6,0	3,61	63,9	4,54	54,6
6,5	3,57	64,3	4,45	55,5
7,0	3,53	64,7	4,37	56,3
7,5	3,44	65,6	4,28	57,2
8,0	3,36	66,4	4,20	58,0
8,5	3,32	66,8	4,20	58,0
9,0	3,28	67,2	4,17	58,8
9,5	3,23	67,7	4,17	58,8
10,0	3,15	68,5	4,17	58,8

(II) se dá dentro de 10 minutos, estabilizando-se o sistema, resolveu-se efetuar medidas potenciométricas como aquelas efetuadas no Capítulo III.8, depois de uma espera de dez minutos, para diversas concentrações de cobre (II) adicionadas em tiocianato 4,0 M e 3,0 M. Refazendo a experiência na célula polarográfica e polarografando cada solução depois de 10 minutos que o cobre (II) foi adicionado, pode-se avaliar as concentrações de cobre (II) e cobre (I) presentes no equilíbrio. Os resultados foram excelentes pois os potenciais formais apresentavam concordância dentro de 2 mV, para concentrações bem diferentes de cobre (II) e cobre (I) presentes no equilíbrio.

A Tabela IX traz os valores de concentrações de cobre (II) e cobre (I) no equilíbrio, os potenciais do eletrodo e os potenciais formais calculados. Como se vê, o cobre (II) tem condições de oxidar o tiocianato, cuja decomposição no eletrodo giratório de platina tem início em torno de +0,3V. A obtenção de valores concordantes de E^0 provenientes de diferentes concentrações iniciais de cobre (II), é uma evidência de que o componente catódico 1 é realmente representativo da concentração de cobre (II) remanescente, sem contribuição significativa de tiocianogênio.

III.11. Medidas de Potencial em Soluções Oxidadas com MnO_4^- e Ce^{4+}

As oxidações coulométricas constituem, em princípio, uma maneira mais conveniente para gerar tiocianogênio em solução, por não ser necessária a introdução de agentes químicos oxidantes na solução cujos produtos

TABELA IX

Cálculo dos potenciais formais do sistema Cobre(II)/Cobre(I) em NaSCN 4,0M e 3,0M a 25°C, com base na medida potenciométrica contra ECS_{NaCl} (ver também capítulo II.9 e tabela IV) por avaliação do Cobre(II) remanescente e Cobre(I) formado, após 10 minutos de espera, com base na altura do componente catódico 1

C _{SCN⁻}	C _{Cu(II)} ad.	id ₁ mm	id ₂ mm	E V	C _{Cu(II)} mM	C _{Cu(I)} mM	$\log \frac{C_{Cu(II)}}{C_{Cu(I)}}$	E ^{o'} Cu(II)/Cu(I)
4,00	10,00	29,0	81,0	+0,346	3,58	6,42	-0,254	+0,361
	5,00	15,0	58,0	+0,332	1,29	3,71	-0,458	+0,359
	3,00	7,0	54,0	+0,312	0,39	2,61	-0,827	+0,361
	1,00	7,0	73,0	+0,301	0,096	0,904	-0,975	+0,359
3,00	10,00	25,0	71,0	+0,364	3,52	6,48	-0,265	+0,380
	5,00	9,0	37,0	+0,351	1,22	3,78	-0,491	+0,380
	3,00	5,0	29,5	+0,338	0,51	2,49	-0,688	+0,379

pudessem interagir com as espécies presentes. Não houve também diluições do meio.

Por outro lado a formação de tiocianogênio se dá numa interface do eletrodo-solução. Poderiam se formar concentrações locais relativamente altas; ou a superfície do eletrodo poderia eventualmente catalisar a ocorrência de reações secundárias. O tempo relativamente longo de aplicação de corrente poderia levar a uma maior decomposição do tiocianogênio formado, o que efetivamente se observou (ver Capítulo III.9)

Cabe, então, fazer também medidas potenciométricas em soluções contendo tiocianogênio formado pela adição de agentes oxidantes.

A Tabela X contém leituras de potencial efetuadas de maneira análoga às dos Capítulos III.8 e III.9, para soluções ácidas oxidadas por permanganato. Observa-se que não houve estabilização de potencial. De qualquer forma os potenciais tendem para valores da ordem de +0,36V. Em todos os casos houve imediato descoramento das soluções de modo que os potenciais se referem sem dúvida a meio onde houve oxidação do tiocianato.

Resultados bem melhores foram conseguidos com cério (IV), porque houve estabilização de potencial naquelas soluções em que se introduziram maiores volumes do oxidante. Isto pode ser visto na Tabela XI.

Observaram-se medidas de potencial mais altas que nas soluções de permanganato, chegando-se a valores da ordem de +0,39V. O gráfico de E vs $\log V$ (Figura 15) deu uma curva que termina num trecho praticamen

TABELA X

Medida de potencial de eletrodo indicador de platina, vs ECS_{NaCl} (ver cela, Capítulo III.8) a 25°C , pela adição de volumes de permanganato 0,1363 N, a 100,0 ml de tiocianato 4,00M e ácido perclórico 0,10M. Observação de E a 60 e 180 seg. depois de cada adição

Vol.total MnO_4^- , ml	E, mV tempo 1/2 min.	E, mV tempo 3 min.
0,05	+153	+142
0,10	+212	+166
0,20	+234	+212
0,40	+258	+252
0,80	+299	+298
1,60	+329	+324
3,20	+344	+336
6,40	+354	+343
12,80	+360	+347

TABELA XI

Medida potenciométrica a 25°C, de eletrodo indicador de platina vs ECS_{NaCl} , pela adição de volumes de sulfato de Cério(IV) 0,20M a 100,0 ml de NaSCN 4,0M e ácido perclórico 0,10M. Cálculo do potencial formal, $E^{\circ'}$, conforme equação 3, ou $E^{\circ''}$ conforme equação 4

$V_{\text{Ce}^{4+}}$	$C(\text{SCN})_2, \text{mM}$	$C_{\text{SCN}^{-}, \text{M}}$ (*)	E, V	$\log \frac{[(\text{SCN})_2]}{[\text{SCN}^{-}]^2}$	$E^{\circ'}$ IV	$(\frac{[\text{H}^+]}{(*)})$	$\log \frac{[\text{HOSCN}][\text{H}^+]}{[\text{SCN}^{-}]}$	$E^{\circ''}$ V
0,05	0,05	4,00	+0,222	-5,506	0,385	0,100	-6,602	0,417
0,10	0,10	4,00	+0,254	-5,200	0,408	0,100	-5,602	0,420
0,20	0,20	3,99	+0,301	-4,899	0,446	0,0998	-5,300	0,458
0,40	0,398	3,98	+0,331	-4,600	0,467	0,0996	-4,999	0,479
0,80	0,794	3,97	+0,346	-4,297	0,473	0,0990	-4,703	0,485
1,60	1,57	3,94	+0,358	-3,996	0,476	0,0980	-4,408	0,488
3,20	3,10	3,88	+0,369	-3,686	0,478	0,0970	-4,110	0,491
6,40	6,02	3,76	+0,380	-3,371	0,480	0,0940	-3,820	0,493
12,80	11,3	3,55	+0,391	-3,044	0,481	0,0886	-5,550	0,496

(*) Modificações provenientes de correção de volume.

FIGURA 15. Variação de E vs volume de cério (IV) adicionado, conforme dados da tabela XI. Tempo de espera : 3 minutos.

te linear, com reta de coeficiente angular um pouco superior ao valor teórico de 0,030V, referente ao sistema $(\text{SCN})_2/\text{SCN}^-$. Isto permitiu fazer uma estimativa do potencial formal do sistema, aplicando a equação de Nernst na seguinte forma:

$$E = E^{0'} + \frac{0,05915}{2} \log \frac{[(\text{SCN})_2]}{[\text{SCN}^-]^2} \quad (\text{eq. 3})$$

É importante notar que houve concordância em quatro valores de $E^{0'}$, que na referida série tende para +0,480V. Seria isto uma simples coincidência? Somente um estudo mais detalhado permitiria levar a um valor indubitável de $E^{0'}$.

Considerando-se a existência de uma hidrólise rápida do tiocianogênio, com formação de HOSCN^{45} - ácido tiocianoso - tal espécie funcionaria como oxidante, de acordo com a seguinte reação:

A equação de Nernst seria aplicável ao sistema de óxido-redução:

$$E = E^{0''} + \frac{0,05915}{2} \log \frac{[\text{HOSCN}][\text{H}^+]}{[\text{SCN}^-]} \quad (\text{eq. 4})$$

Interpretando a oxidação do tiocianato com a formação preferencial de HOSCN , então o potencial formal do sistema $\text{HOSCN}/\text{SCN}^-$, $E^{0''}$, teria um valor da ordem de +0,49V, conforme mostrado na Tabela XI.

Como se vê, a hipótese acima também é viável. Para decidir qual o sistema realmente representativo do tiocianato oxidado, dever-se-iam efetuar medidas em diferentes valores de H^+ e SCN^- , e verificar se há dependência do potencial com $[H^+]$, $[SCN^-]$, $[SCN^-]^2$ ou $[SCN^-]^3$ (no caso da existência de $(SCN)_3^-$). Sendo a hidrólise do tiocianogênio,

vê-se que a formação de HOSCN é dificultada pela acidez e concentração do tiocianato. A temperatura também deve influir na velocidade da reação. O importante, porém, é que a constante do equilíbrio expresso pela reação 9⁴⁵ acima tem valor relativamente baixo, $\sim 6 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}$. Se não houve apreciável alteração desta constante pela força iônica, para 1mM de tiocianogênio presente em $[H^+] = 0,10 \text{ M}$, somente 5% de HOSCN se formou por hidrólise.

De qualquer forma os resultados experimentais sugerem que o tiocianogênio, ou qualquer outra forma oxidada, teria muito maior estabilidade quando preparado por oxidação do tiocianato com cério (IV), estando o meio fortemente ácido. O polarograma da Figura 7, Capítulo III.6, mostra apreciável componente catódico 1, em solução recentemente oxidada, sem ácido adicionado, desaparecendo com o tempo conforme Figura 6. Há pequeno desdobramento do componente 1 que bem poderia ser devido à existência do tiocianogênio em mistura com sua forma hidrolisada, HOSCN. Sem dúvida seria muito interessante obter polarogramas em tal região, observando como varia o componente catódico 1 com diversos fatores: tempo, aci-

dez, concentração de tiocianato e tiocianogênio formado.

A grande instabilidade do tiocianogênio observada em medidas coulométricas, na presença de cobre (II) - (Tabela XI) e na presença de íons de manganês (II) - (Tabela IX) se deve provavelmente a uma ação catalítica da superfície de platina (recoberta com óxidos de platina) e dos referidos íons, o que ainda precisa ser comprovado experimentalmente. Como se sabe, íons de cobre, manganês, etc são agentes responsáveis pela decomposição da água oxigenada e são catalisadores de oxidação. Poderiam, eventualmente, exercer tal ação catalítica sobre o desproporcionamento do tiocianogênio.

IV - FORMAÇÃO DE COMPLEXOS NO SISTEMA
COBRE (I) - TIOCIANATO

IV.1. Viabilidade do Estudo da Reação Cobre (II) - Tiocianato

Entre os dados de constantes de equilíbrio compilados por SILLEN e MARTELL² (ver introdução) há uma série de incoerências. Muitos dos dados são antigos e não foram obtidos em soluções de força iônica constante ou mantida com um eletrólito relativamente inerte, como o perclorato de sódio. Por exemplo, no estudo polarográfico de KORSHUNOV e MALYUGINA⁵¹ menciona-se a determinação da constante de formação global, β_4 (ver Capítulo IV.2). Não há, porém, menção do uso de potencial formal (e em que condições?) do sistema $\text{Cu}^+/\text{Cu}(\text{Hg})$ em meio não complexante, e nem sequer a menção de existência de outras espécies no equilíbrio como, por exemplo, $\text{Cu}(\text{SCN}_3)^{2-}$ e $\text{Cu}(\text{SCN})_2^-$. Também os autores⁵¹ não trabalharam em condições de força iônica constante.

Em estudos anteriores SENISE e NEVES⁴⁻¹⁰ estudaram a formação de complexo entre cobre (II) e íons azoteto em força iônica 4,0 M, combinando medidas potenciométricas com polarográficas, em força iônica 4,0 M. Houve concordância na constante de equilíbrio β_4 obtida por medidas de solubilidade e, recentemente, por medidas espectrofotométricas¹².

A Tabela XII reúne dados de potenciais formais envolvendo íons de cobre, obtidos por SENISE e NEVES^{10,4}, em meio de perclorato de sódio 4,0 M, contra ECS_{NaCl} , a 25,0°C.

Conforme se verá no Capítulo IV.8, será de grande utilidade o potencial formal do sistema $\text{Cu}^+/\text{Cu}(\text{Hg})$,

TABELA XII

Potenciais formais do cobre em diversos sistemas de óxido redução, em meio não complexante de perclorato de sódio 4,0 M, a 25,0°C, obtidos por Senise e Neves^{10,4}

Sistema	$E^{\circ'}$, V, vs ECS_{NaCl}
Cu^{++} / Cu	+ 0,140
Cu^{++} / Cu^{+}	- 0,039
Cu^{+} / Cu	+ 0,320
$Cu^{++} / Cu(Hg)$	+ 0,078
$Cu^{+} / Cu(Hg)$	+ 0,195

+0,195V, para a determinação de constantes de formação de cobre (I) com tiocianato por medidas polarográficas.

Para o sistema cobre(II)/tiocianato ainda não se dispõe de dados suficientes para o estudo de formação de complexos.

Nos capítulos seguintes discute-se o processo de determinação das constantes de equilíbrio em força iônica constante, 4,0 M, a 25,0°C, por estudo potenciométrico ou polarográfico. Em seguida usaram-se as medidas precisas de potenciais de meia onda de soluções contendo cobre (I) em concentrações variáveis de tiocianato, para a determinação das constantes dos quatro complexos sucessivos, bem como do produto de solubilidade do sal pouco solúvel, CuSCN .

IV.2. Constantes Condicionais de Equilíbrio e Grau de Complexação

A determinação de constantes de equilíbrio termodinâmicas, principalmente quando existem diversas espécies em equilíbrio, envolvem problemas de difícil ou impossível solução, especialmente quando os complexos formados apresentam pequena constante de formação. A razão disto é que tal estudo requer concentrações relativamente altas do ligante, frequentemente iônico, causando um aumento indesejado da força iônica, dificultando ou impossibilitando extrapolações ou correções de coeficientes de atividade, a fim de obter os referidos valores de constantes de equilíbrio em condições de força iônica zero. Além do mais uma constante termodinâmica pode não representar apropriadamente um equilíbrio de formação de um complexo, cuja for

mação se dê somente em elevada concentração do ligante aniônico.

O primeiro passo no sentido de solucionar problemas desta natureza foi dado por BODLANDER (ver SILLEN⁷³), no início do século, quando propôs o emprego de um "meio iônico constante", mantido com um eletrólito inerte cujos íons não participassem da reação em estudo. É interessante ressaltar que esta idéia surgiu antes mesmo dos conceitos de força iônica e coeficientes de atividade, propostas por LEWIS e RANDALL⁷⁴, em 1921. A idéia de se utilizar um meio de força iônica constante, contudo, levou ainda muito tempo para se generalizar, o que ocorreu somente há duas décadas. Força iônica superior a 1 M, mantida quase sempre com perclorato de sódio, é uma condição experimental largamente usada com o fim de manter constantes os coeficientes de atividade referente aos equilíbrios em estudo obtendo-se assim as chamadas constantes estequiométricas ou condicionais. O texto de ROSSOTTI e ROSSOTTI⁷⁵ traz ampla discussão sobre o assunto.

Na avaliação do poder complexante pode-se usar valores experimentais, obtidos em condições bem definidas, da assim chamada função de Leden, ou "grau de complexação"⁷⁶, expressa por:

$$F_o(X) = \frac{C_M}{[M^{n+}]} \quad (\text{eq. 5})$$

onde C_M é a concentração analítica do cátion em estudo e $[M^{n+}]$ a concentração de equilíbrio do mesmo cátion, na mesma concentração analítica, quando na presença de certa concentração de um complexante. Como se pode ver, $F_o(X)$ dá

idéia do poder complexante de um ligante por representar a diminuição relativa de uma atividade ou concentração inicial de um cátion ao se por em contacto com certa concentração do agente complexante.

O "grau de complexação" é função da concentração de equilíbrio do ligante em sistemas mononucleares. Posto em função da concentração do ligante, como será visto abaixo, permite, através de tratamento apropriado, chegar às constantes de formação das diversas espécies em equilíbrio, desde que se disponham de dados experimentais convenientes. Esta função é muito importante porque seus valores numéricos podem ser obtidos frequentemente, de técnicas experimentais muito convenientes como a potenciometria ou a polarografia.

Para sistemas envolvendo cátions em diferentes estados de oxidação, M^{m+} e M^{n+} , cuja relação na ausência de complexante $C_{M(ox)}/C_{M(red)}$ converte-se após a complexação em $[M^{+m}]/[M^{+n}]$ o grau de complexação obtido por medidas potenciométricas ou polarográficas tem a seguinte forma⁴:

$$F_o(X)_{(ox,red)} = \frac{F_o(X)_{(ox)}}{F_o(X)_{(red)}} \quad (\text{eq. 6})$$

ou

$$F_o(X)_{(ox,red)} = \frac{C_{M(ox)} [M^{+n}]}{C_{M(red)} [M^{+m}]} \quad (\text{eq. 7})$$

Nestes sistemas $F_o(X)$ pode apresentar valor numérico superior, igual ou inferior à unidade em função de maior ou menor afinidade do ligante por um dos es-

tados de oxidação; nunca poderá apresentar valor negativo. Em sistema envolvendo apenas um estado de oxidação o grau de complexação somente pode apresentar valor igual ou superior à unidade.

É interessante relacionar $F_o(X)$ com as constantes de equilíbrio globais. Admitindo-se um cátion M^{n+} e um ligante L em solução aquosa, teríamos para os equilíbrios globais as seguintes constantes estequiométricas^{*}:

$$\beta_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}; \beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2}; \dots \beta_j = \frac{[ML_j]}{[M][L]^j} \quad (\text{eq. 8})$$

A concentração C_M , do íon metálico, relaciona-se com as concentrações de equilíbrio por:

$$C_M = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_j] \quad (\text{eq. 9})$$

Relacionando-se as equações 8 e 9, tem-se:

$$C_M = [M] + [M][L]\beta_1 + [M][L]^2\beta_2 + \dots + [M][L]^j\beta_j \quad (\text{eq. 10})$$

Substituindo-se C_M , conforme equação 10, em equação 5, tem-se:

$$F_o(X) = \frac{C_M}{[M^{+n}]} = 1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_j [L]^j \quad (\text{eq. 11A})$$

ou

$$F_o(X) = 1 + \sum_{n=1}^j \beta_n [L]^n \quad (\text{eq. 11B})$$

* Todas as concentrações expressas em constantes de equilíbrio se referem a moles/litro; cargas foram omitidas por fins de simplificação.

IV.3. Determinação de $F_o(X)$ Via Potenciométrica

A técnica potenciométrica de determinação de $F_o(X)$, "grau de complexação" e, portanto, de constante de equilíbrio, é largamente aplicável. Exige uma cela eletroquímica, como aquela do Capítulo III.8, que possua eletrodo indicador reversível, cujo potencial esteja diretamente relacionado com a atividade ou concentração do íon envolvido na reação de cela pela equação de NERNST e um eletrodo de referência, de potencial fixo, como o ECS_{NaCl} .

De particular interesse para o presente trabalho é o método de LEDEN⁷⁵⁻⁷⁸ especialmente aplicável para o estudo de complexos não muito fortes. Trabalhando-se em meio de força iônica constante, o potencial do eletrodo indicador varia com a concentração do íon metálico segundo a equação de NERNST, dentro dos limites de erro experimental.

Para um sistema do tipo M^{+n}/M^0 , a 25°C em meio aquoso, o potencial medido será na ausência de complexante:

$$E_s = E_s^0 + E_j - E_{ref} + \frac{0,05915}{n_e} \log C_M \cdot \gamma_M^{+n} \quad (\text{eq. 12})$$

Em condições experimentais bem definidas de força iônica e função de eletrólitos, E_j e γ_M^{+n} tornam-se constantes. Estes fatores constantes, juntamente com E_{ref} , constituem o potencial formal do sistema.

$$E_s^{o'} = E_s^o + E_j - E_{ref} + \frac{0,05915}{n_e} \log \gamma_M^{+n} \quad (\text{eq. 13})$$

No caso do eletrodo de amálgama⁷⁹ esta equação fica acrescida de um termo a mais:

$$E_s^{o'} = E_s^o + E_j - E_{ref} + \frac{0,05915}{n_e} \log \gamma_M^{+n} + \frac{0,5915}{n_e} \log \frac{a_{Hg}}{a_M(Hg)} \quad (\text{eq. 14})$$

em que a_{Hg} é a atividade do mercúrio no amálgama, e $a_M(Hg)$ a atividade do metal no amálgama em moles/litro, fatores que também se podem considerar como constantes.

Assim a equação 12 transforma-se em:

$$E_s = E_s^{o'} + \frac{0,05915}{n_e} \log C_M \quad (\text{eq. 15})$$

Na presença de complexante o potencial E_s sofre alteração para E_c , relacionando-se com o mesmo $E_s^{o'}$ e a concentração de equilíbrio $[M^{+n}]$ do cátion metálico:

$$E_c = E_s^{o'} + \frac{0,05915}{n_e} \log [M^{+n}] \quad (\text{eq. 16})$$

Relacionando-se as equações 15, 16 e 5 e atribuindo-se valor numérico a C_M , tem-se:

$$E_c^o - E_s^{o'} = \frac{0,05915}{n_e} \log F_o(X) \quad (\text{eq. 17})$$

ou

$$F_o(X) = \text{antilog} (- \Delta E_{c,s}^{o'} n / 0,05915) \quad (\text{eq. 18})$$

Analogamente para sistemas envolvendo metais em dois esta

dos de oxidação, M^{+m} e M^{+n} , chega-se a:

$$F_o(X)_{(ox,red)} = \text{antilog} \left(- \frac{\Delta E_{c,s(ox,red)}^{o'} \cdot (m_e - n_e)}{0,05915} \right) \quad (\text{eq. 19})$$

As equações 18 e 19 são pois, de grande importância porque relacionam medidas potenciométricas com as correspondentes funções de LEDEN, $F_o(X)$, que devidamente tratadas permitem chegar às constantes de formação de complexos sucessivos.

IV.4. Cálculo de $F_o(X)$ Através de Medidas Polarográficas

Basicamente existem dois métodos importantes de constantes de formação sucessivas empregando a técnica polarográfica⁷⁸, ambas adaptações do método potenciométrico de LEDEN⁸⁰. O método de ERICKSSON e RINGBON^{81,82} e o método de DEFORD e HUME^{83,84}.

O primeiro destes métodos, o indireto, utiliza de um sistema indicador cujo cátion é reduzido reversivelmente no eletrodo gotejante. Este compete com outro cátion de características polarográficas desfavoráveis ao estudo direto de formação de complexos. O procedimento de DEFORD e HUME, requer a redução do íon metálico no eletrodo gotejante de mercúrio, produzindo uma onda polarográfica reversível quer na presença ou ausência de complexantes. É também condição necessária para o emprego da técnica polarográfica que a concentração do complexante na superfície do eletrodo seja a mesma que a do

interior da solução. O procedimento de DEFORD e HUME é o mais empregado, fundamentando-se no deslocamento sofrido nos potenciais de meia onda de íons metálicos geralmente para valores negativos, devido à complexação. Assim, para sistemas

ou seu complexo com

acham-se associados os respectivos potenciais de meia onda referentes a meio não complexante e complexante:

$$(E_{1/2})_s = E_s^{o'} - \frac{0,05915}{n_e} \log \frac{I_s}{I_M} \quad (\text{eq. 20})$$

$$(E_{1/2})_c = E_c^{o'} - \frac{0,05915}{n_e} \log \frac{I_c}{I_M} \quad (\text{eq. 21})$$

onde I_s , I_M e I_c são constantes de corrente de difusão do íon metálico em solução na ausência de complexante, dos átomos do metal no mercúrio e do complexo em solução.

Relacionando-se equação 20 e 21, obtem-se:

$$(E_{1/2})_c - (E_{1/2})_s = E_c^{o'} - E_s^{o'} - \frac{0,05915}{n_e} \log \frac{I_c}{I_s} \quad (\text{eq. 22})$$

Combinando-se as equações 20 e 16 chega -
-se a:

$$-[(E_{1/2})_c - (E_{1/2})_s] = \frac{0,05915}{n_e} \log \frac{I_s}{I_c} - \frac{0,05915}{n_e} \log F_o(X) \quad (\text{eq. 23})$$

ou

$$\text{antilog} \left[- \frac{n_e (\Delta E_{1/2})_{c,s}}{0,05915} + \log \frac{I_s}{I_c} \right] = F_o(X) \quad (\text{eq. 24})$$

Empregando-se uma mesma concentração analítica do íon metálico e um mesmo eletrodo capilar de mercúrio para todas as experiências, as características do capilar $m^{2/3}$ e $t^{1/6}$ permanecem constantes; vê-se que, pela equação de ILKOVIC pode-se substituir as constantes da corrente de difusão pelas respectivas correntes de difusão^{83,84}.

$$F_o(X) = \text{antilog} \left[- \frac{(\Delta E_{1/2})_{c,s} n_e}{0,05915} + \log \frac{id_s}{id_c} \right] \quad (\text{eq. 25})$$

Para sistemas envolvendo íons metálicos em diferentes estados de oxidação M^{+m}/M^{+n} , tem-se:

$$F_o(X) = \text{antilog} \left[- \frac{(m_e - n_e) (E_{1/2})_{c,s(ox,red)}}{0,05915} + \frac{id_{s(ox)} id_{c(red)}}{id_{c(ox)} id_{s(red)}} \right] \quad (\text{eq. 26})$$

IV.5. Avaliação do Número Médio de Ligantes

Durante a reação entre um íon metálico, M^{+n} , e um ligante qualquer, L, pode ocorrer a formação de uma única espécie existente em qualquer intervalo de concentração do ligante em vez da usual formação de com-

plexos sucessivos. Neste caso pode também ocorrer em elevada concentração do ligante, a predominância de uma única espécie, a de número máximo de ligantes. Através de medidas potenciométricas e polarográficas, como será demonstrado a seguir, é possível determinar o número de coordenação apresentado pelo íon metálico nas condições de trabalho. No caso da formação de complexos sucessivos o número de ligantes determinado experimentalmente não é necessariamente um número inteiro⁸⁵. Tem-se então a função de BJERRUM⁸⁶, número médio de ligantes, também utilizada para o estudo de complexos. Pode ser expressa na seguinte equação:

$$\bar{n} = \frac{\text{concentração do ligante coordenado}}{C_M} \quad (\text{eq. 27A})$$

$$\bar{n} = \frac{\beta_1 [L] + 2 \beta_2 [L]^2 + \dots + j \beta_j [L]^j}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_j [L]^j} \quad (\text{eq. 27B})$$

Lançando em gráfico os valores de E (potenciométricos) ou $E_{1/2}$ (polarográfico) contra os logaritmos decimais das respectivas concentrações de ligante, $\log C_L$ é possível evidenciar a formação de complexos sucessivos obtendo-se uma curva ao invés de reta.

Diferenciando-se, obtem-se expressão que permite determinar o número de ligantes do complexo mencionado ou o valor de $\bar{n}$ quando se trata de mistura de complexos sucessivos. Na prática, pode-se fazer uma estimativa de $\bar{n}$ com base em $\Delta E_{C,C}^0$, referente a duas concentrações do complexante:

$$\frac{\Delta E}{\Delta \log [L]} \approx \frac{dE}{d \log [L]} \approx \bar{n} \frac{0,05915}{n_e} \quad (\text{eq. 28})$$

No caso de complexos sucessivos geralmente se emprega um valor elevado para a concentração analítica do ligante, C_L , e pequeno para C_M . Se os complexos não são muito estáveis pode-se, pois, utilizar na equação acima, C_L no lugar de $[L]$. A estimativa de $\bar{n}$ pela equação 28 serve para corrigir ligeiramente as concentrações analíticas do ligante, em estudo da formação sucessiva de complexos fracos, a fim de se obterem valores mais exatos de $[L]$.

Quando coexistem em solução o íon metálico em dois estados de oxidação, M^{m+} e M^{n+} , obtém-se analogamente ao caso anterior:

$$\frac{m_e - n_e (\Delta E^0)_{c,c'}(\text{ox,red})}{0,05915 \Delta \log C_L} \approx \Delta \bar{n} \quad (\text{eq. 29})$$

onde

$$\Delta \bar{n} = \bar{n}_{\text{ox}} - \bar{n}_{\text{red}} \quad (\text{eq. 30})$$

IV.6. Determinação de $\bar{n}$ Através de Medidas Polarográficas

Admitindo-se a formação de uma única espécie ML_n , o correspondente potencial de meia onda será expresso por⁸⁷:

$$(E_{1/2})_c = (E_{1/2})_s - \frac{0,05915}{n_e} \log \beta_n - n \frac{0,05915}{n_e} \log C_L + \\ + \frac{0,05915}{n} \log \frac{K_a}{K_c} \quad (\text{eq. 31})$$

para um sistema do tipo:

K_a e K_c representam constantes de ILKOVIC referentes aos átomos do metal no amálgama e ao complexo em solução, respectivamente.

O número de ligantes, n , (ou o número médio de ligantes $\bar{n}$, quando coexistem diversas espécies) pode ser determinado pela diferença entre dois potenciais de meia onda correspondentes a duas concentrações de complexante não muito diferentes, c e c' :

$$\frac{n_e (\Delta E_{1/2})_{c,c'}}{0,05915 \Delta \log C_L} \approx - \bar{n} \quad (\text{eq. 32})$$

Identicamente para sistemas envolvendo íons metálicos em dois estados de oxidação, M^{+m} e M^{+n} , obtém-se:

$$\frac{(m_e - n_e) (\Delta E_{1/2})_{c,c'}(\text{ox,red})}{0,05915 \Delta \log C_L} \approx - \Delta \bar{n} \quad (\text{eq. 33})$$

Estas equações polarográficas são aplicáveis, evidentemente, quando se tem reduções reversíveis. Dos diversos critérios de reversibilidade empregados⁸⁸ deu-se preferência à determinação do coeficiente angular

da equação da onda polarográfica, expressa pela seguinte equação:

$$\frac{\Delta E_{1/2}}{\Delta \log \frac{i}{i_d - i}} = \frac{0,05915}{n_e} = - \frac{0,05915}{m_e - n_e} \quad (\text{eq. 34})$$

IV.7. Características dos Polarogramas do Cobre (I) em Tiocianato

Para o estudo polarográfico da determinação dos complexos sucessivos de cobre (I) com tiocianato deu-se preferência à condição de força iônica 4,0 M, mantida com perclorato de sódio, pelas razões já expostas no Capítulo IV.1.: existência de potenciais formais do cobre em meio não complexante de perclorato 4,0 M, a 25,0°C. Além do mais, há necessidade de se trabalhar em alta concentração do ligante para atingir o número máximo de coordenação e, por outro lado, evitar a precipitação de CuSCN fácil de ocorrer em concentrações de tiocianato inferiores a 1 M.

Em linhas gerais, o processo consiste em medir os potenciais de meia onda da segunda onda, obtida de soluções sem nenhum conteúdo de cobre (II), fazendo-se variar a concentração de tiocianato.

Para se obter soluções contendo cobre (I) 1 mM partiu-se de solução 5,00 M de tiocianato de sódio contendo 20 milimoles/l de CuSCN nela dissolvidos para se ter um padrão de cobre (I) (ver parte experimental).

Em todos os balões volumétricos de 10,00 ml se pipetava 0,50 ml desta solução para ter 1,0 mM em cobre (II), após completar o volume do balão volumétrico, no qual se colocava tiocianato de outro padrão, bem como o perclorato para completar a força iônica.

Concentrações de cobre (I) inferiores a 1 mM não proporcionavam medidas de $E_{1/2}$ tão precisas quanto aquelas com maiores concentrações de cobre (I).

A medida precisa de $E_{1/2}$ era baseada na medida direta do i_d , sem traçado do polarograma, e medidas de intensidade de corrente nas imediações do ponto médio, conferindo o potencial com um potenciômetro de leitura direta, digital, sensível a 0,1 mV. Calculando-se os termos $\log i/(i_d-i)$ para cada potencial, calculava-se diretamente o $E_{1/2}$, pela equação da onda polarográfica:

$$E = E_{1/2} - \frac{0,05915}{1} \log \frac{i}{i_d-i} \quad (\text{eq. 35})$$

As Tabelas XIII e XIV mostram a determinação dos potenciais de meia onda do cobre (I), em duas determinações típicas, para tiocianato 4,0 M e 3,5 M.

Os gráficos típicos de E vs $\log i/(i_d-i)$, figuras 16 e 17, mostram a reversibilidade do processo ao se obterem os valores de 0,060V ou 0,061V, para o coeficiente angular da reta, ligeiramente acima do valor teórico 0,059V. Houve casos em que o valor teórico chegou a ser obtido.

Não há dúvidas quanto à elevada precisão da medida de $E_{1/2}$ que reproduzia dentro de 0,3 mV. A exa-

TABELA XIII

Determinação do $E_{1/2}$, a 25°C, de cobre(II), 1,0mM, em tio -
cianato 4,0M, por cálculo pela equação da onda polarográfi
ca (ver texto)

id mm	-E V	i mm	id-i mm	$\frac{i}{id-i}$	$\log \frac{i}{id-i}$	$0,05915x \log \frac{i}{id-i}$	-E _{1/2} V
136,0	0,6471	54,0	82,0	0,6585	-0,1814	-0,0107	-0,6578
"	0,6531	61,8	74,2	0,8329	-0,0794	-0,0047	-0,6578
"	0,6549	64,0	72,0	0,8890	-0,0511	-0,0030	0,6578
"	0,6571	67,0	69,0	0,9710	-0,0128	-0,0008	0,6579
"	0,6583	69,0	67,0	1,0299	+0,0128	+0,0008	0,6575
"	0,6616	73,0	63,0	1,1587	+0,0640	+0,0038	0,6578

Nota: $E_{1/2}$, valor mediano = 0,6578 V

TABELA XIV

Determinação do $E_{1/2}$, a 25°C, de cobre(II) 1,0mM, em tiocianato 3,5M, por cálculo pela equação da onda polarográfica (ver texto).

id mm	-E V	i mm	id-i	$\frac{i}{id-i}$	$\log \frac{i}{id-i}$	$0,05915x \log \frac{i}{id-i}$	- $E_{1/2}$ V
135,0	0,6412	64,5	70,5	0,9149	-0,0386	-0,0023	0,6435
"	0,6414	64,8	70,2	0,9231	-0,0348	-0,0021	0,6435
"	0,6432	67,0	68,0	0,9853	-0,0064	-0,0004	0,6436
"	0,6446	69,0	66,0	1,045	+0,0191	+0,0011	0,6435
"	0,6463	71,0	64,0	1,109	+0,0449	+0,0027	0,6436
"	0,6464	71,2	63,8	1,116	+0,0477	+0,0028	0,6436

Nota: $E_{1/2}$ valor mediano = 0,6435 V

FIGURA 16. Teste de reversibilidade da onda polarográfica de cobre (I) 1,00 mM em tiocianato de sódio 4,0 M, a 25° C. Coeficiente angular = 0,060 V.

FIGURA 17. Teste de reversibilidade da onda polarográfica de cobre (I) 1,00 mM em tiocianato de sódio 3,5 M, perclorato de sódio 0,50 M, a 25° C. Nota : coeficiente angular = 0,060 V.

tidão pode ser discutível porque outros fatores, como a variação de E_j com o tempo, não são facilmente estimáveis. De qualquer forma há toda uma sistemática de trabalho que leva a resultados senão altamente exatos, pelo menos, precisos.

Os polarogramas obtidos em concentrações de 1,0 M para baixo apresentam fenômeno de auto bloqueio devido, certamente, à forte adsorção do cobre (I), provavelmente na forma da espécie de um ligante, CuSCN . A Figura 18 mostra a anomalia polarográfica que foi, porém, facilmente corrigida pela adição de substância tenso ativa, poliacrilamida, usualmente usada como supressor de máximo. Por isso, todas as soluções continham 0,025% de poliacrilamida mesmo que não houvesse máximo para ser suprimido, ou o outro bloqueio do polarograma.

Em solução contendo cobre (II) (ver Figura 19) não se observa o auto bloqueio na região de potencial da onda de cobre (I) ao amálgama, mas observa-se um desdobramento 2' da onda 2. A adição de poliacrilamida não só suprime o máximo como também elimina a pequena onda de adsorção, já amplamente estudada por KOLTHOFF e OKINAKA⁴⁹.

Em concentrações da ordem de 0,8 M em tiocianato, as soluções de cobre (I) começam a atingir a saturação, começando a precipitar CuSCN . Em 0,50 M de tiocianato esta precipitação já ocorre dentro de um minuto. Tais soluções passam a ter concentração de cobre (I) inferior ao adicionado, 1mM. Medidas de potencial em soluções super-saturadas não deram valores de potenciais de meia onda muito reprodutíveis. Preferiu-se, em tais casos, deixar

FIGURA 18. Fenômeno da auto inibição polarográfica observado em cobre (I) 0,1 mM em tiocianato 1,0 M, força iônica 4,0 M, a 25°C. Nota : a anomalia desaparece pela adição de poliacrilamida.

FIGURA 19. Polarograma de cobre (II) 1,0 mM, em tiocianato 1,0 M, força iônica 4,0 M, a 25° C, sem supressor de máximo.

Nota : adição de poliacrilamida faz desaparecer o máximo e a pequena onda 2', restabelecendo a altura normal da onda 2.

precipitar o cobre (I) e polarografar novamente a solução saturada.

IV.8. Cálculo do $\bar{n}$ e $F_0(X)$

A Tabela XV, contém os dados experimentais de medidas precisas de $E_{1/2}$ de 4,0 M até 0,50 M (ver capítulo anterior). Medidas em concentrações inferiores a 0,50 M de tiocianato apresentaram pequena precisão.

A aplicação da equação 19 foi utilizada para o cálculo da função de Leden, $F_0(X)$, conforme amplamente descrito em capítulos anteriores desta parte (ver Capítulo IV.2). Como se sabe, o $E_{1/2}$ é uma medida aproximada do potencial formal do sistema de óxido-redução; o fator de correção é $\frac{0,05915}{n} \log \sqrt{D_{ox}/D_{red}}$ e representa um fator muito pequeno que não afeta significativamente o valor $(\Delta E_{1/2})_{c,s}$, especialmente se os complexos forem muito estáveis, causando variação muito grande dos potenciais formais ou potenciais de meia onda. Assim, a equação 17 foi aplicada ao cálculo de $F_0(X)$ em vez da equação 24, porque também não se dispõe do $(E_{1/2})_s$ referente ao sistema cobre (I)/Cu(Hg) e sim, o seu potencial formal, $E_{Cu^+/Cu(Hg)}^0$, apresentado na Tabela XII, Capítulo IV.1., que é + 0,195V e está incluído na Tabela XVI no lugar do $(E_{1/2})_s$.

A Figura 20 mostra como varia o $(E_{1/2})_c$ com o $\log [SCN^-]$. Observa-se um longo trecho linear cujo coeficiente angular, calculado pela equação 28 ou 32, do Capítulo IV.6., dá um valor de 3,6 para o número médio de ligantes de tiocianato, $\bar{n}$, para os íons de cobre (I). A

TABELA XV

Variações do $(E_{1/2})_C$, medidas com precisão, a 25°C, em diversas concentrações de tiocianato de força iônica 4,0M.

$[SCN^-]$	$\log[SCN^-]$	$i_d, \mu a$	$E_{1/2}$ V	$-\Delta E_{1/2}$ V	$-\Delta E_{1/2}$ 0,05915	$F_o(X)$
4,00	0,6021	27,2	-0,6578	0,8528	14,418	$2,61 \times 10^{14}$
3,50	0,5441	27,0	-0,6435	0,8385	14,176	$1,50 \times 10^{14}$
3,00	0,4771	27,0	-0,6272	0,8222	13,900	$7,94 \times 10^{13}$
2,50	0,3979	27,0	-0,6145	0,8095	13,686	$4,85 \times 10^{13}$
2,00	0,3010	27,0	-0,5933	0,7883	13,327	$2,12 \times 10^{13}$
1,50	0,1761	27,0	-0,5632	0,7582	12,818	$6,58 \times 10^{12}$
1,25	0,0969	26,4	-0,5500	0,7450	12,595	$3,94 \times 10^{12}$
1,00	0,00	26,4	-0,5266	0,7216	12,199	$1,58 \times 10^{12}$
0,85	-0,0706	26,2	-0,5106	0,7056	11,929	$8,49 \times 10^{11}$
0,65 ^(*)	-0,1871	25,0	-0,4914	0,6864	11,604	$4,02 \times 10^{11}$
0,50 ^(*)	-0,3010	15,8	-0,4778	0,6728	11,374	$2,36 \times 10^{11}$
0,00 ^(**)	—	—	+0,195	0,000	—	1,00

(*) Alterações de soluções saturadas que perderam cobre(I) por precipitação parcial de $Cu SCN$.

(**) Potencial formal do sistema $Cu^+/Cu(Hg)$ em perclorato 4,0M (tabela XIII)

TABELA XVI

Valores de $(E_{1/2})_c$ tomados sobre a curva de variação $(E_{1/2})_c$ experimental vs $[\text{SCN}^-]$, a 25°C , em força iônica 4,0M.

Cálculo de $F_o(X)$ e $\bar{n}$.

$[\text{SCN}^-]$	$\log[\text{SCN}^-]$	$-(E_{1/2})_c$ mv	$\Delta E_{1/2}$	$\frac{\Delta E_{1/2}}{0,05915}$	$F_o(X)$	$\bar{n}$
0,5011	-0,300	0,4777	0,6727	11,373	$3,36 \times 10^{11}$	1,89
0,5623	-0,250	0,4833	0,6783	11,467	$2,93 \times 10^{11}$	2,03
0,6309	-0,200	0,4893	0,6843	11,569	$3,71 \times 10^{11}$	2,54
0,7079	-0,150	0,4968	0,6918	11,696	$4,96 \times 10^{11}$	2,97
0,7943	-0,100	0,5056	0,7006	11,845	$6,99 \times 10^{11}$	3,28
0,8912	-0,050	0,5153	0,7103	12,008	$1,02 \times 10^{12}$	3,62
1,000	0,000	0,5260	0,7210	12,189	$1,54 \times 10^{12}$	3,72
1,1221	0,050	0,5370	0,7320	12,375	$2,37 \times 10^{12}$	3,65
1,2590	0,100	0,5478	0,7428	12,558	$3,61 \times 10^{12}$	3,48
1,4126	0,150	0,5583	0,7533	12,735	$5,44 \times 10^{12}$	3,58
1,5849	0,200	0,5689	0,7639	12,915	$8,21 \times 10^{12}$	3,58
1,7783	0,250	0,5795	0,7745	13,094	$1,24 \times 10^{13}$	3,62
1,9953	0,300	0,5902	0,7852	13,275	$1,88 \times 10^{13}$	3,58
2,2388	0,350	0,6008	0,7958	13,454	$2,84 \times 10^{13}$	3,55
2,5119	0,400	0,6113	0,8063	13,631	$4,28 \times 10^{13}$	3,62
2,8184	0,450	0,6220	0,8170	13,812	$6,49 \times 10^{13}$	3,82
3,1623	0,500	0,6333	0,8283	14,003	$1,01 \times 10^{14}$	4,06
4,000	0,602	0,6578	0,8528	14,418	$2,62 \times 10^{14}$

FIGURA 20. Variação do potencial de meia onda do cobre (I) em tiocianato variando de 0,50 M a 4,0 M, a 25°C, e força iônica 4,0 M. (ver tabela XV).

reta muda ligeiramente de inclinação (em alta concentração do ligante) que corresponde a um valor limite de 4,0 para $\bar{n}$, sugerindo complexação total do cobre (I). Somente abaixo de 1,0 M é que o número médio de ligantes cai apreciavelmente, atingindo um valor de 1,9, nas imediações de tiocianato 0,5 M. Infelizmente não se dispõe de medidas de $E_{1/2}$ em concentrações abaixo desta, para se dispor de potenciais em regiões onde $\bar{n} = 1,0$.

Em trabalhos anteriores¹²⁻¹⁶ se comprovou largamente a conveniência de se tomarem pontos sobre a curva, de $(E_{1/2})_c$, referentes a diversas concentrações do complexante para, com estes dados, obterem valores de $\bar{n}$ ou $F_0(X)$, mais exatos, pela eventual exclusão gráfica de pontos experimentais menos exatos, ou contendo erro acidental facilmente perceptível.

A Tabela XVI contém tais dados de $E_{1/2}$ vs $[\text{SCN}^-]$ com os quais se calculou $\bar{n}$ que pertence a cada par de $\log [\text{SCN}^-]$. A Figura 21 traz a curva de formação que, infelizmente, não é completa na parte tracejada. Foi obtida com valores de $\bar{n}$ da Tabela XVI vs $\log [\text{SCN}^-]$ intermediário, isto é, média dos dois valores de $\log [\text{SCN}^-]$ com os quais $\bar{n}$ foi calculado.

Os valores de $F_0(X)$ são muito elevados dada a alta tendência do tiocianato complexar cobre (I). O valor de $F_0(X)$ em $[\text{SCN}^-] = 1,0 \text{ M}$ é igual à soma das constantes, já que todos os termos exponenciais da equação 11A do Capítulo IV.3., são unitários. A soma dessas constantes é, pois, $1,5 \times 10^{12}$, um dado elevado.

É interessante, a estas alturas, comparar

FIGURA 21. Curva de formação incompleta do sistema cobre (I)/ SCN^- , em força iônica 4,6 M, a 25° C. Linha cheia se refere aos dados experimentais.

as tendências do cobre (II) e cobre (I) a reagir. Como foi visto na parte anterior, Capítulo III.10., dispõe-se da medida potenciométrica do potencial formal do sistema cobre (II)/cobre (I) em tiocianato 4,0 M, na Tabela IX. Este $E^{\circ'}$ é + 0,360. O potencial formal do sistema $\text{Cu}^{++}/\text{Cu}^+$ em meio não complexante está apresentado nesta parte, na Tabela XII, sendo - 0,039V. Isto permite calcular pela equação 19 o valor

$$F_o(X)_{\text{ox,red}} = 1,8 \times 10^{-7}$$

referente ao sistema cobre (II)/cobre (I) em tiocianato 4,0 M.

O grau de complexação do cobre (I) em tiocianato 4,0 M é

$$F_o(X)_{\text{red}} = 2,6 \times 10^{14}$$

O valor $F_o(X)_{\text{ox}}$, referente à complexação do cobre (II) pelo tiocianato é calculado combinando este valor com o valor de $F_o(X)_{\text{ox,red}}$, acima, pela equação 6.

$$F_o(X)_{\text{ox}} = 2,6 \times 10^{14} \times 1,8 \times 10^{-7} = 4,7 \times 10^7$$

Admitindo-se que o cobre (II) se encontra quantitativamente na forma de $\text{Cu}(\text{SCN})_4^{2-}$ em tiocianato 4,0M então a equação 11A fica na seguinte forma, quando aplicada ao presente sistema:

$$F_o(X) \approx \beta_4 [4,0]^4 = 4,1 \times 10^7$$

Então,

$$\beta_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{SCN})_4^{2-}]}{[\text{Cu}^{++}] [\text{SCN}^-]^4} = 1,8 \times 10^5 \text{ M}^{-4}$$

Este é apenas um valor aproximado.

Deverá ser confirmado através de outras medidas potenciométricas em que o cobre (II) possa, por exemplo, ser determinado espectrofotometricamente, desde que se disponham de valores de $\bar{\epsilon}$. Tal $\bar{\epsilon}$ poderia ser obtido com base em antigas observações de que alguns agentes oxidantes poderiam garantir estabilidade de cor de tais soluções contendo cobre (II).

Cabe mencionar que o valor de β_4 acima difere totalmente do dado espectrofotométrico de TANAKA e TAKAMURA¹⁴ que atribuem o valor de apenas 980 M^{-4} , para esta constante. Entretanto, o valor acima, $1,8 \times 10^5 \text{ M}^{-4}$, está próximo daquele encontrado por OUDINET e GALLAIS¹³, 3×10^6 , para β_4 em meio acetono-aquoso que, sabidamente, aumenta a tendência à formação de complexos. Note-se que o complexo análogo de cobre (II) com azoteto apresenta um valor da ordem de 10^7 M^{-4} ,¹⁰.

O valor da ordem de 10^5 para β_4 deve estar mais próximo do valor real que aquele da ordem de 10^3 de TANAKA e TAKAMURA¹⁴, onde a instabilidade de cor e as tentativas de extrapolação de absorbâncias ao tempo inicial da mistura podem ter afetado marcadamente os resultados.

IV.9. Etapas do Cálculo das Constantes de Formação para o Sistema Cobre(I)/SCN⁻

Discutiu-se no Capítulo IV.4. o significa-

do da função de LEDEN $F_0(X)$ e sua obtenção por medidas potenciométricas ou polarográficas. Os dados de $F_0(X)$ em diversas concentrações de tiocianato, presentes na Tabela XV, foram utilizados na determinação das constantes de equilíbrio.

O processo clássico de tratamento desses dados é a extrapolação gráfica de funções subsidiárias, $F_1(X) \dots F_j(X)$ contra a concentração do ligante, conforme amplamente descrito na literatura^{77,79,83,84}.

Tal processo não poderá ser aplicado aqui porque não se dispõe de valores de $F_0(X)$ correspondentes à região onde deve predominar a espécie de um ligante, CuSCN. Na concentração mais baixa considerada, 0,50 M, já se dispõe de um valor muito elevado de $F_0(X)$, $2,36 \times 10^{11}$, correspondente a um deslocamento de 673 mV, no potencial de meia onda, quando o desejável seria obter valores de $(\Delta E_{1/2})_{c,s}$ iniciais, da ordem de 10 mV. Há pois, deficiência de dados experimentais nesta região inicial o que impede o tratamento usual dos dados.

Dever-se-iam utilizar, então, equações simultâneas com os presentes dados experimentais, de acordo com a equação 11A ou 11B.

A Tabela XVII traz as equações simultâneas referentes aos valores de $F_0(X)$ reunidas na Tabela XVI. Estas equações foram multiplicadas pelo fator F, da Tabela XVI, que converte todas as equações simultâneas para um mesmo valor de $F_0(X)$, o mais alto, $2,61 \times 10^{14}$. Este fator é um peso dado à equação simultânea, para nivelar o efeito do erro absoluto cometido em cada dado experimen -

TABELA XVII

Sistema de 18 equações simultâneas conforme equação 11, utilizando os dados da tabela XVI

$F_O(X)$	$= 1 + \beta_1 \cdot SCN^{-1} + \beta_2 \cdot SCN^{-2} + \beta_3 \cdot SCN^{-3} + \beta_4 \cdot SCN^{-4}$	Fator
$2,36 \times 10^{11}$	$= 1 + \beta_1 \cdot 0,5011 + \beta_2 \cdot 0,2511 + \beta_3 \cdot 0,1258 + \beta_4 \cdot 0,0630$	1106
$2,93 \times 10^{11}$	$= 1 + \beta_1 \cdot 0,5623 + \beta_2 \cdot 0,3162 + \beta_3 \cdot 0,1778 + \beta_4 \cdot 0,0999$	890,8
$3,71 \times 10^{11}$	$= 1 + \beta_1 \cdot 0,6309 + \beta_2 \cdot 0,3980 + \beta_3 \cdot 0,2511 + \beta_4 \cdot 0,1584$	703,5
$4,96 \times 10^{11}$	$= 1 + \beta_1 \cdot 0,7079 + \beta_2 \cdot 0,5011 + \beta_3 \cdot 0,3547 + \beta_4 \cdot 0,2511$	526,2
$6,99 \times 10^{11}$	$= 1 + \beta_1 \cdot 0,7943 + \beta_2 \cdot 0,6309 + \beta_3 \cdot 0,5011 + \beta_4 \cdot 0,3980$	373,4
$1,02 \times 10^{12}$	$= 1 + \beta_1 \cdot 0,8912 + \beta_2 \cdot 0,7942 + \beta_3 \cdot 0,7078 + \beta_4 \cdot 0,6308$	255,9
$1,54 \times 10^{12}$	$= 1 + \beta_1 \cdot 1,000 + \beta_2 \cdot 1,000 + \beta_3 \cdot 1,000 + \beta_4 \cdot 1,000$	169,5
$2,37 \times 10^{12}$	$= 1 + \beta_1 \cdot 1,122 + \beta_2 \cdot 1,259 + \beta_3 \cdot 1,413 + \beta_4 \cdot 1,585$	110,1
$3,61 \times 10^{12}$	$= 1 + \beta_1 \cdot 1,259 + \beta_2 \cdot 1,585 + \beta_3 \cdot 1,996 + \beta_4 \cdot 2,513$	72,30
$5,44 \times 10^{12}$	$= 1 + \beta_1 \cdot 1,413 + \beta_2 \cdot 1,995 + \beta_3 \cdot 2,819 + \beta_4 \cdot 3,982$	47,98
$8,21 \times 10^{12}$	$= 1 + \beta_1 \cdot 1,585 + \beta_2 \cdot 2,512 + \beta_3 \cdot 3,981 + \beta_4 \cdot 6,310$	31,79
$1,24 \times 10^{13}$	$= 1 + \beta_1 \cdot 1,778 + \beta_2 \cdot 3,162 + \beta_3 \cdot 5,624 + \beta_4 \cdot 10,00$	21,05
$1,88 \times 10^{13}$	$= 1 + \beta_1 \cdot 1,995 + \beta_2 \cdot 3,981 + \beta_3 \cdot 7,944 + \beta_4 \cdot 15,85$	13,88
$2,84 \times 10^{13}$	$= 1 + \beta_1 \cdot 2,239 + \beta_2 \cdot 5,012 + \beta_3 \cdot 11,22 + \beta_4 \cdot 25,12$	9,190
$4,28 \times 10^{13}$	$= 1 + \beta_1 \cdot 2,512 + \beta_2 \cdot 6,310 + \beta_3 \cdot 15,85 + \beta_4 \cdot 39,81$	6,100
$6,49 \times 10^{13}$	$= 1 + \beta_1 \cdot 2,818 + \beta_2 \cdot 7,943 + \beta_3 \cdot 22,39 + \beta_4 \cdot 63,10$	4,022
$1,01 \times 10^{14}$	$= 1 + \beta_1 \cdot 3,162 + \beta_2 \cdot 10,00 + \beta_3 \cdot 31,62 + \beta_4 \cdot 100,0$	2,584
$2,61 \times 10^{14}$	$= 1 + \beta_1 \cdot 4,000 + \beta_2 \cdot 16,00 + \beta_3 \cdot 64,00 + \beta_4 \cdot 256,0$	1,000

* Fator que se deve multiplicar todas as equações simultâneas para nivelar os valores numéricos de $F_O(X)$ em $2,61 \times 10^{14}$ (ver texto).

tal. Testes anteriores com tais equações modificadas levaram a excelente solução das equações simultâneas, dando valores de constantes comparáveis com aqueles provenientes de extrapolações gráficas, efetuadas em condições bem favoráveis⁸⁹. A Tabela XVIII contém tais equações simultâneas modificadas pelo fator da Tabela XVII.

Como na faixa de concentração de tiocianato predomina a espécie de quatro ligantes e, em menor proporção, a de três ligantes, resolveu-se depois de várias tentativas, seguir um cálculo por etapas, cuja descrição se segue:

1a. etapa - Se a espécie de quatro ligantes predomina na região próxima a 4 M de tiocianato, é lícito supor que na equação 11 o termo $\beta_4 [\text{SCN}^-]^4$ predomine

$$F_o(X) \approx \beta_4 [\text{SCN}^-]^4 \quad (\text{eq. 11C})$$

De onde

$$\beta_4 \approx \frac{F_o(X)}{[\text{SCN}^-]^4} \quad (\text{eq. 36})$$

Pondo-se em gráfico $F_o(X)/[\text{SCN}^-]^4$ vs $[\text{SCN}^-]$ pode-se verificar se a condição acima é satisfeita, ao se atingir um valor constante, em altas concentrações do ligante. A Figura 22 mostra que a curva da função acima tende para um valor constante que seria o valor aproximado de β_4 , valendo como uma primeira aproximação.

$$\beta_4 \approx 1 \times 10^{12} \text{ M}^{-4}$$

O valor real deve ser, provavelmente, um

TABELA XVIII

Modificação das 18 equações da Tabela XVII após a multiplicação pelo fator de nívelamento.

$(F_o(X))$	$=$	1	$+ \beta_1 \cdot SCN^{-1}$	$+ \beta_2 \cdot SCN^{-2}$	$+ \beta_3 \cdot SCN^{-3}$	$+ \beta_4 \cdot SCN^{-4}$	$\cdot F$
$2,61 \times 10^{14}$	$=$	1106	$+ \beta_1 \cdot 554,22$	$+ \beta_2 \cdot 277,72$	$+ \beta_3 \cdot 139,13$	$+ \beta_4 \cdot 69,678$	
$2,61 \times 10^{14}$	$=$	890,8	$+ \beta_1 \cdot 500,90$	$+ \beta_2 \cdot 281,67$	$+ \beta_3 \cdot 158,38$	$+ \beta_4 \cdot 88,991$	
$2,61 \times 10^{14}$	$=$	703,5	$+ \beta_1 \cdot 443,84$	$+ \beta_2 \cdot 279,99$	$+ \beta_3 \cdot 176,65$	$+ \beta_4 \cdot 111,43$	
$2,61 \times 10^{14}$	$=$	526,2	$+ \beta_1 \cdot 372,50$	$+ \beta_2 \cdot 263,68$	$+ \beta_3 \cdot 186,64$	$+ \beta_4 \cdot 132,13$	
$2,61 \times 10^{14}$	$=$	373,4	$+ \beta_1 \cdot 296,59$	$+ \beta_2 \cdot 235,58$	$+ \beta_3 \cdot 187,11$	$+ \beta_4 \cdot 148,61$	
$2,61 \times 10^{14}$	$=$	255,9	$+ \beta_1 \cdot 228,10$	$+ \beta_2 \cdot 203,24$	$+ \beta_3 \cdot 181,12$	$+ \beta_4 \cdot 161,42$	
$2,61 \times 10^{14}$	$=$	169,5	$+ \beta_1 \cdot 169,50$	$+ \beta_2 \cdot 169,50$	$+ \beta_3 \cdot 169,50$	$+ \beta_4 \cdot 169,50$	
$2,61 \times 10^{14}$	$=$	110,1	$+ \beta_1 \cdot 123,54$	$+ \beta_2 \cdot 138,63$	$+ \beta_3 \cdot 155,55$	$+ \beta_4 \cdot 174,54$	
$2,61 \times 10^{14}$	$=$	72,30	$+ \beta_1 \cdot 91,026$	$+ \beta_2 \cdot 114,60$	$+ \beta_3 \cdot 144,28$	$+ \beta_4 \cdot 181,65$	
$2,61 \times 10^{14}$	$=$	47,98	$+ \beta_1 \cdot 67,780$	$+ \beta_2 \cdot 95,740$	$+ \beta_3 \cdot 135,24$	$+ \beta_4 \cdot 191,05$	
$2,61 \times 10^{14}$	$=$	31,79	$+ \beta_1 \cdot 50,384$	$+ \beta_2 \cdot 79,853$	$+ \beta_3 \cdot 126,56$	$+ \beta_4 \cdot 200,58$	
$2,61 \times 10^{14}$	$=$	21,05	$+ \beta_1 \cdot 37,432$	$+ \beta_2 \cdot 66,566$	$+ \beta_3 \cdot 118,38$	$+ \beta_4 \cdot 210,50$	
$2,61 \times 10^{14}$	$=$	13,88	$+ \beta_1 \cdot 27,695$	$+ \beta_2 \cdot 55,260$	$+ \beta_3 \cdot 110,26$	$+ \beta_4 \cdot 220,00$	
$2,61 \times 10^{14}$	$=$	9,19	$+ \beta_1 \cdot 20,575$	$+ \beta_2 \cdot 46,062$	$+ \beta_3 \cdot 103,12$	$+ \beta_4 \cdot 230,87$	
$2,61 \times 10^{14}$	$=$	6,10	$+ \beta_1 \cdot 15,318$	$+ \beta_2 \cdot 38,476$	$+ \beta_3 \cdot 96,647$	$+ \beta_4 \cdot 242,77$	
$2,61 \times 10^{14}$	$=$	4,022	$+ \beta_1 \cdot 11,335$	$+ \beta_2 \cdot 31,948$	$+ \beta_3 \cdot 90,040$	$+ \beta_4 \cdot 253,77$	
$2,61 \times 10^{14}$	$=$	2,584	$+ \beta_1 \cdot 8,171$	$+ \beta_2 \cdot 25,840$	$+ \beta_3 \cdot 81,714$	$+ \beta_4 \cdot 258,40$	
$2,61 \times 10^{14}$	$=$	1,000	$+ \beta_1 \cdot 4,000$	$+ \beta_2 \cdot 16,000$	$+ \beta_3 \cdot 64,000$	$+ \beta_4 \cdot 256,00$	

*Fator F proveniente da Tabela XVII

FIGURA 22. Cálculo de β_4 em diversas concentrações de SCN^- , supondo-se que a $Cu(SCN)_4^{3-}$ seja a única espécie presente. Valor calculado tende para $1 \cdot 10^{12}$

pouco menor, porque deve existir pequena contribuição da espécie de três ligantes na tal região limite.

2a. etapa - Este primeiro valor aproximado de β_4 foi substituído nas nove primeiras equações simultâneas da Tabela XVII, reduzindo-se o número de incógnitas para três. Somando as equações simultâneas em grupos de três, converteram-se as nove equações em três. Estas, quando resolvidas deram os seguintes valores de constantes, em primeira aproximação:

$$\beta_1 = 9 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}$$

$$\beta_2 = 3 \times 10^{11} \text{ M}^{-2}$$

$$\beta_3 = 1,8 \times 10^{11} \text{ M}^{-3}$$

O valor de β_3 foi muito baixo porque foi obtido de valores de $F_0(X)$ correspondentes a uma região de concentração de tiocianato ainda pouco favorável.

3a. etapa - Como a espécie de um ligante contribui pouco em toda a faixa de concentração de tiocianato, resolveu-se introduzir o valor de $9 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}$ em todas as 18 equações simultâneas da Tabela XVIII, transformando-as em outras 18 equações com três incógnitas. Somando-as em grupo de nove, foram convertidas em três equações. A solução delas, levou aos seguintes valores de constantes, em segunda aproximação:

$$\beta_2 = 2,2 \times 10^{11}$$

$$\beta_3 = 7 \times 10^{11}$$

$$\beta_4 = 8,1 \times 10^{11}$$

Adotou-se agora o valor de β_2 como sendo o definitivo.

4a. etapa - Como as espécies de 3 e 4 ligantes predominam em altas concentrações de tiocianato, os valores definitivos destas constantes foram obtidos com a utilização das 12 últimas equações simultâneas, nas quais a contribuição das espécies de 1 e 2 ligantes seria pouco significativa. Introduziram-se os valores de $\beta_1 = 9 \times 10^{10}$ e $\beta_2 = 2 \times 10^{11}$ nas equações simultâneas de número 7 a 18, da Tabela XVIII, obtendo-se 12 equações com duas incógnitas. Somando grupos de seis, elas foram convertidas em duas equações que, resolvidas, levaram aos seguintes valores, em terceira aproximação, considerados finais:

$$\beta_3 = 5,5 \times 10^{11}$$

$$\beta_4 = 8,5 \times 10^{11}$$

5a. etapa - Os valores mais exatos da série são, sem dúvida, os de β_4 e β_3 . Vem em seguida o β_2 que perde algo de sua exatidão pelo fato de ser um equilíbrio intermediário. O valor menos exato é o de β_1 , pelas razões já expostas, de deficiência de dados experimentais na região onde tal complexo predomina.

Sua reavaliação para um valor mais exato se torna necessária, já que se obtiveram os valores finais referentes aos outros três equilíbrios predominantes. Tomaram-se os sete primeiros valores de $F_0(X)$ (entre 0,5 e 1 M) para obter uma equação substituindo-se nesta equação as outras três constantes - β_1 , β_2 e β_3 -

concluiu-se que o seguinte valor de β_1 pode ser aceito como o mais exato que o valor encontrado em primeira aproximação:

$$\beta_1 = 3 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}$$

Este valor, embora apreciavelmente diferente daquele obtido em primeira aproximação, não precisa ser reintroduzida nas equações simultâneas para recalcular β_2 , β_3 e β_4 , porque o termo $\beta_1[\text{SCN}^-]$ passa a ser uma contribuição pouco significativa para os valores de $F_0(X)$ a partir de 1,0 M do ligante. E foram justamente os valores de $F_0(X)$ acima desta concentração, aqueles usados no cálculo final de β_2 , β_3 e β_4 .

A Tabela XIX reúne os valores finais das constantes referentes aos quatro equilíbrios homogêneos, estudados.

A formação do primeiro complexo a partir dos íons hidratados de cobre (I) e tiocianato para dar uma espécie neutra muito pouco hidratada, CuSCN (e pouco solúvel), é altamente favorecida pois um efeito entrópico, com aumento do número de partículas (e desordem) devido à liberação das moléculas de água de hidratação:

Alem deste efeito há evidentemente um efeito entálpico, resultante da energia de ligação, que representa um fator adicional para o alto valor observado para β_1 .

TABELA XIX

Equilíbrios homogêneos no sistema cobre(I)/tiocianato e as correspondentes constantes de formação, a 25°C e força iônica 4,0M, determinados neste trabalho

Equilíbrio homogêneo	Constante
$\text{Cu}^+ + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{CuSCN}$	$\beta_1 = \frac{[\text{CuSCN}]}{[\text{Cu}^+][\text{SCN}^-]} = 3 \times 10^{10} \text{M}^{-1}$
$\text{Cu}^+ + 2\text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{SCN})_2^-$	$\beta_2 = \frac{[\text{Cu}(\text{SCN})_2^-]}{[\text{Cu}^+][\text{SCN}^-]^2} = 2,2 \times 10^{11} \text{M}^{-2}$
$\text{Cu}^+ + 3\text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{SCN})_3^{2-}$	$\beta_3 = \frac{[\text{Cu}(\text{SCN})_3^{2-}]}{[\text{Cu}^+][\text{SCN}^-]^3} = 5,5 \times 10^{11} \text{M}^{-3}$
$\text{Cu}^+ + 4\text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{SCN})_4^{3-}$	$\beta_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{SCN})_4^{3-}]}{[\text{Cu}^+][\text{SCN}^-]^4} = 8,5 \times 10^{11} \text{M}^{-4}$

São muito frequentes valores elevados para β_1 , com diversos complexantes, especialmente se iônicos e mononegativos, como CN^- .

A entrada dos outros ligantes não é favorecida entropicamente e se dá de maneira progressivamente menos acentuada até o quarto ligante. As constantes entre etapas, β_n , obtidas por β_n/β_{n-1} mostram bem o acentuado decréscimo na entrada sucessiva de ligantes:

$$K_1 = \beta_1 = \frac{[\text{CuSCN}]}{[\text{Cu}^+][\text{SCN}^-]} = 3 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}$$

$$K_2 = \frac{\beta_2}{\beta_1} = \frac{[\text{Cu}(\text{SCN})_2^-]}{[\text{CuSCN}][\text{SCN}^-]} = \frac{2,2 \times 10^{11} \text{ M}^{-3}}{3 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}} = 7,3 \text{ M}^{-1}$$

$$K_3 = \frac{\beta_3}{\beta_2} = \frac{[\text{Cu}(\text{SCN})_3^{2-}]}{[\text{Cu}(\text{SCN})_2^-][\text{SCN}^-]} = \frac{5,5 \times 10^{11} \text{ M}^{-3}}{2,2 \times 10^{11} \text{ M}^{-2}} = 2,5 \text{ M}^{-1}$$

$$K_4 = \frac{\beta_4}{\beta_3} = \frac{[\text{Cu}(\text{SCN})_4^{3-}]}{[\text{Cu}(\text{SCN})_3^{2-}][\text{SCN}^-]} = \frac{8,5 \times 10^{11} \text{ M}^{-4}}{5,5 \times 10^{11} \text{ M}^{-3}} = 1,5 \text{ M}^{-1}$$

Discussão sobre a formação de complexos de cobre (I) é feita, entre outros autores, por COTTON e WILKINSON⁹⁰.

IV.10. Cálculo da Distribuição dos Complexos

Com as constantes de formação, é possível calcular as porcentagens dos complexos em diversas concentrações do complexante e assim, obter um interessante diagrama de composição.

A fração α_0 dos íons de cobre (I) existen

te no equilíbrio se obtém pela equação 5, Capítulo IV.2., onde se considera C_M como sendo a concentração unitária (1 M) de íons de cobre (I):

$$\alpha_0 = [\text{Cu}^+] = \frac{1}{F_0(X)} \quad (\text{eq. 37})$$

Esta concentração de cobre (I), α_0 , pode ser utilizada para o cálculo da concentração de cada um dos quatro complexos, α_n , através de suas constantes de formação (equação 8, Capítulo IV.2.):

$$\alpha_n = \alpha_0 \beta_n [\text{SCN}^-]^n \quad (\text{eq. 38})$$

Multiplicando cada valor de α por 100 obtém-se a contribuição percentual de cada complexo.

As Tabelas XX e XXI trazem as etapas do cálculo. A Figura 23 mostra a composição percentual dos quatro complexos.

A concentração de Cu^+ no equilíbrio é tão baixa que não pode ser incluída no gráfico de distribuição. A Tabela XX, entretanto, mostra os valores numéricos em diversas concentrações de tiocianato.

A espécie de dois ligantes passa por uma contribuição máxima em torno de 0,18 M de tiocianato. A espécie de três ligantes passa por valor percentual máximo em tiocianato 0,63 M. Acima de tiocianato 1 M somente as espécies de 3 e 4 ligantes predominam.

O diagrama de distribuição mostra ainda porque o valor de β_1 não é tão confiável e se modificou

TABELA XX

Primeira etapa do cálculo das porcentagens das espécies no sistema cobre(I)/tiocianato.

$[\text{SCN}^-]$	$\log. [\text{SCN}^-]$	$\beta_1 [\text{SCN}^-]$	$\beta_2 [\text{SCN}^-]^2$	$\beta_3 [\text{SCN}^-]^3$	$\beta_4 [\text{SCN}^-]^4$	$F_o(X)$
4,000	0,6021	$12,0 \times 10^{10}$	$3,5 \times 10^{12}$	$3,5 \times 10^{13}$	22×10^{14}	$2,59 \times 10^{14}$
2,000	0,3010	$6,0 \times 10^{10}$	$8,8 \times 10^{11}$	$4,4 \times 10^{12}$	$1,4 \times 10^{13}$	$1,93 \times 10^{13}$
1,000	0,0000	$3,0 \times 10^{10}$	$2,2 \times 10^{11}$	$5,5 \times 10^{11}$	$2,5 \times 10^{11}$	$1,65 \times 10^{13}$
0,5000	-0,3010	$1,5 \times 10^{10}$	$5,5 \times 10^{10}$	$6,9 \times 10^{10}$	$5,3 \times 10^{10}$	$1,92 \times 10^{11}$
0,2500	-0,6021	$7,5 \times 10^9$	$1,4 \times 10^{10}$	$8,6 \times 10^9$	$3,3 \times 10^9$	$3,34 \times 10^{10}$
0,1250	-0,9031	$3,8 \times 10^9$	$3,4 \times 10^9$	$1,1 \times 10^9$	$2,9 \times 10^8$	$8,51 \times 10^9$
0,06250	-1,204	$1,9 \times 10^9$	$8,6 \times 10^8$	$1,3 \times 10^8$	$1,3 \times 10^7$	$2,90 \times 10^9$
0,03125	-1,505	$9,3 \times 10^8$	$2,1 \times 10^8$	$1,7 \times 10^7$	$8,1 \times 10^5$	$1,16 \times 10^9$

FIGURA 23. Diagrama de distribuição percentual dos complexos de cobre (I) com SCN^- ,

a 25°C , e força iônica 4,0 M, calculado com os dados de constantes.

(ver tabelas XX e XXI).

apreciavelmente durante os cálculos. O valor final desta constante foi calculado com a soma de 7 equações simultâneas numa faixa de tiocianato em que a contribuição de tal espécie variava de 8% até 1% apenas. Daí ser expresso seu valor em apenas um algarismo significativo.

A Tabela XXI contém ainda os valores de $\bar{n}$ correspondentes às diversas concentrações logarítmicas de tiocianato. O cálculo de $\bar{n}$ foi feito aproveitando as porcentagens dos complexos.

$$\bar{n} = \frac{\% \text{CuSCN} + 2 [\% \text{Cu}(\text{SCN})_2] + 3 [\% \text{Cu}(\text{SCN})_3] + 4 [\% \text{Cu}(\text{SCN})_4]}{100} \quad (\text{eq. } 99)$$

A Figura 24 mostra a curva de formação do sistema cobre (I)/tiocianato, em forma logarítmica.

Cabe aqui comentar que a solução definitiva do equilíbrio só poderia ser feita por método de solubilidade. Poder-se-ia estudar a solubilidade do sólido CuSCN em soluções de tiocianato que variem dentro da faixa de 0,05 M a 0,5 M de tiocianato. Nesta região ter-se-iam condições de se obter os melhores valores para β_1 e β_2 . Os valores atuais destas duas constantes seriam ainda provisórios, embora β_2 seja bem aceitável.

Calculando $F_0(X)$ pela equação 11 e comparando com o $F_0(X)$ experimental, observa-se uma concordância da ordem de 4%, em média, entre os dois valores.

IV.11. Equilíbrios Heterogêneos no Sistema cobre(I)/SCN⁻

A espécie CuSCN é pouco solúvel, com um

TABELA XXI

Utilização dos dados da Tabela XX para o cálculo das porcentagens das espécies no sistema cobre(l)/tiocianato. Cálculo de $\bar{n}$.

[SCN ⁻]	F _O (X)	[Cu ⁺] α _O	% [Cu ⁺]	% CuSCN	% Cu(SCN) ₂ ⁻	% Cu(SCN) ₃ ²⁻	% Cu(SCN) ₄ ³⁻	n̄
4,000	2,59x10 ¹⁴	3,86x10 ⁻¹⁵	3,86x10 ⁻¹³	4,63x10 ⁻²	1,35	13,5	84,9	3,83
2,000	1,93x10 ¹³	5,18x10 ⁻¹⁴	5,18x10 ⁻¹²	3,11x10 ⁻²	4,56	22,8	72,5	3,68
1,000	1,65x10 ¹³	6,06x10 ⁻¹⁴	6,06x10 ⁻¹²	1,82x10 ⁻²	13,3	33,3	51,5	3,36
0,500	1,92x10 ¹¹	5,21x10 ⁻¹²	5,21x10 ⁻¹⁰	7,81	28,6	35,9	27,6	2,83
0,2500	3,34x10 ¹⁰	2,99x10 ⁻¹¹	2,99x10 ⁻⁹	22,4	41,9	25,7	9,9	2,23
0,1250	8,51x10 ⁹	1,17x10 ⁻¹⁰	1,17x10 ⁻⁸	44,5	39,8	12,8	2,5	1,73
0,06250	2,90x10 ⁹	3,45x10 ⁻¹⁰	3,45x10 ⁻⁸	65,6	29,7	4,4	0,44	1,40
0,03125	1,16x10 ⁹	8,62x10 ⁻¹⁰	8,62x10 ⁻⁸	80,2	18,1	1,5	0,07	1,21

FIGURA 24. Curva de formação, $\bar{n}$ vs. $\log. [SCN^-]$ para o sistema cobre (I) / SCN^- , calculada com os dados da tabela XXI.

produto de solubilidade da ordem de 7×10^{-14} a 6×10^{-15} conforme dados compilados por SILLÉN e MARTELL². Há também valores de $K_{s,o}$ compilados, completamente discordantes dessa ordem de grandeza. É também interessante e possível obter neste trabalho, informações sobre os possíveis equilíbrios heterogêneos.

Embora o produto de solubilidade seja, sem dúvida, de valor muito baixo - justificando seu emprego em análise gravimétrica⁶⁹ - a assim chamada solubilidade intrínseca pode apresentar valor muito mais elevado do que o previsto pelo simples equilíbrio de dissolução do precipitado:

A solubilidade intrínseca é a contribuição do equilíbrio acima e dos quatro outros equilíbrios heterogêneos representados por:

(n varia de 0 até 3).

A solubilidade intrínseca, S, é a soma de todas as espécies presentes no equilíbrio heterogêneo:

$$S = [\text{Cu}^+] + [\text{CuSCN}] + [\text{Cu}(\text{SCN})_2^-] + [\text{Cu}(\text{SCN})_3^{2-}] + \\ + [\text{Cu}(\text{SCN})_4^{3-}] \quad (\text{eq. 40})$$

De acordo com as reações 13 e 14 tem-se as

equações referentes aos equilíbrios heterogêneos. São o produto de solubilidade, $K_{s,o}$ e constantes de dissolução, $K_{s,n}$, que também são produtos de solubilidade.

$$K_{s,o} = [Cu^+] [SCN^-] \quad (\text{eq. 41})$$

$$K_{s,n} = \frac{[Cu(SCN)_n^{(n-1)}]}{[SCN^-]^{n-1}} \quad (\text{eq. 42A})$$

(n variando de 1 a 4 ligantes)

Estes equilíbrios heterogêneos estão relacionados com os equilíbrios homogêneos (constantes β_n) através da seguinte relação:

$$K_{s,n} = \beta_4 \cdot K_{s,o} \quad (\text{eq. 43})$$

A seguinte soma de reações serve como exemplo para mostrar como os dois equilíbrios se relacionam quando a fase sólida, CuSCN, está em equilíbrio heterogêneo com solução contendo íons tiocianato, para formar a espécie de quatro ligantes

(reac. 15)

$$K_{s,n} = \beta_4 \cdot K_{s,o} = \frac{[\text{Cu}(\text{SCN})_4^{3-}] [\text{Cu}^+] [\text{SCN}^-]}{[\text{Cu}^+] [\text{SCN}^-]^4} = \frac{[\text{Cu}(\text{SCN})_4^{3-}]}{[\text{SCN}^-]^3}$$

(eq. 42B)

IV.12. Determinação do Produto de Solubilidade e demais Constantes Heterogêneas

Na região de tiocianato 1 M a solubilidade intrínseca do precipitado está acima de 1 mM; em 0,5 M de tiocianato está abaixo deste valor e passa a ser um sério fator limitante para o estudo dos equilíbrios homogêneos, já estudados em capítulos anteriores desta parte.

Imaginou-se que se poderia determinar o produto de solubilidade saturando uma das soluções em estudo, com CuSCN. Sabendo-se o teor de cobre (I) nesta solução, por análise polarográfica, poder-se-ia também obter o correspondente $F_0(X)$. Esta função, em sistemas mononucleares, depende apenas da concentração do ligante e não da concentração analítica dos íons metálicos, no caso o cobre (I). O $F_0(X)$ levaria ao valor $[\text{Cu}^+]$ presente no equilíbrio. O produto desta concentração de cobre (I) não complexado com a concentração de tiocianato daria, pela equação 41, o produto de solubilidade.

Diluindo-se em balões volumétricos solução de tiocianato 5,00 M, contendo cobre (I) 20,0 mM, já mencionado na parte anterior, como sendo a maneira ideal de preparar soluções de cobre (I).

No presente estudo do equilíbrio heterogêneo, prepararam-se três soluções de cobre (I) 4 mM em tio

cianato 1,0 M, com a força iônica ajustada em 4,0 M, com perclorato de sódio. Em poucos segundos a solução supersaturada acima precipitou o tiocianato cuproso. Deixou-se entrar em equilíbrio durante dois dias, em temperatura ambiente, permanecendo depois no termostato por 8 horas. São então as soluções foram polarografadas e, comparando-se o id com aquele de solução homogênea 2,0 mM chegou-se ao seguinte resultado analítico:

$$S = 2,63 \text{ mM},$$

escolhido entre três valores analíticos, mM: 2,61 , 2,63 e 2,63.

Combinando esta solubilidade intrínseca em tiocianato 1,0 M com $F_o(X)$ para tiocianato 1,0 M, tirado da Tabela XVI tem-se, pela equação 5, Capítulo IV.2.,

$$[Cu^+] = \frac{S}{F_o(X)} = \frac{2,63 \times 10^{-3} M}{1,54 \times 10^{12}} = 1,7 \times 10^{-15} M$$

Como o tiocianato está na concentração 1,0 M, então o produto de solubilidade é:

$$K_{s,o} = [Cu^+][SCN^-] = 1,7 \times 10^{-15}, M^2$$

Este valor está na ordem de grandeza prevista, 10^{-15} . Foi também confirmado por cálculo idêntico, com base na solubilidade observada com tiocianato 0,50 M. O valor de $1,3 \times 10^{-15} M^2$ foi obtido, nessas condições, baseado na corrente de difusão observada com a solução parcialmente precipitada (ver Tabela XV). Para tiocianato

0,65 M (ver também Tabela XV) o produto de solubilidade calculado foi de $1,5 \times 10^{-15} \text{ M}^{-2}$. Entretanto, o valor confiável, porque obtido de soluções em verdadeiro equilíbrio, foi o de $1,7 \times 10^{-15} \text{ M}^{-2}$.

A Tabela XXII traz os cinco equilíbrios heterogêneos, com as respectivas constantes de dissolução calculadas pela equação:

$$[\text{Cu}(\text{SCN})_n^{(n-1)-}] = K_{s,n} \cdot [\text{SCN}^-]^{(n-1)} \quad (\text{eq. 42C})$$

A Tabela XXIII mostra o cálculo da concentração das diversas espécies, presentes no equilíbrio heterogêneo. Observa-se uma solubilidade intrínseca que se mantém em torno de 0,05 mM para baixas concentrações de tiocianato, resultado este proveniente da alta contribuição da espécie CuSCN em solução. Esta solubilidade intrínseca limite é muito superior ao valor esperado levando-se em conta apenas o produto de solubilidade, $K_{s,o}$. Em tal caso a solubilidade seria igual a $\sqrt{K_{s,o}} = 4 \times 10^{-8}$ moles/litro. A solubilidade intrínseca na ausência de tiocianato é mais de mil vezes este valor calculado, mencionado acima, levando-se em conta o $K_{s,o}$, podendo afetar a determinação analítica de baixos teores de cobre.

Uma visão melhor de solubilidade intrínseca se tem por via gráfica. As Figuras 25 e 26 apresentam dois diagramas de solubilidade, um deles na forma logarítmica, com os dados da Tabela XXIII.

TABELA XXII

Equilíbrios heterogêneos no sistema $\text{CuSCN}/\text{SCN}^-$ e os correspondentes produtos de solubilidade em força iônica 4,0M, a 25°C , determinados no presente trabalho.

Equilíbrios heterogêneos	Constantes
(1)	
$\text{CuSCN} \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{SCN}^-$	$K_{s,0} = [\text{Cu}^+] \cdot [\text{SCN}^-] =$ $= 1,7 \times 10^{-15} \text{ M}^2$
(2)	
$\text{CuSCN} \rightleftharpoons \text{CuSCN}$	$K_{s,1} = [\text{CuSCN}] =$ $= 5 \times 10^{-5} \text{ M}$
(3)	
$\text{CuSCN} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{SCN})_2^-$	$K_{s,2} = \frac{[\text{Cu}(\text{SCN})_2^-]}{[\text{SCN}^-]} =$ $= 3,7 \times 10^{-4} \text{ M}$
(4)	
$\text{CuSCN} + 2\text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{SCN})_3^{2-}$	$K_{s,3} = \frac{[\text{Cu}(\text{SCN})_3^{2-}]}{[\text{SCN}^-]^2} =$ $= 9,4 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1}$
(5)	
$\text{CuSCN} + 3\text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{SCN})_4^{3-}$	$K_{s,4} = \frac{[\text{Cu}(\text{SCN})_4^{3-}]}{[\text{SCN}^-]^3} =$ $= 1,4 \times 10^{-3} \text{ M}^{-2}$

TABELA XXIII

Cálculo da solubilidade total, S, do tiocianato de cobre(I) em soluções de tiocianato de força iônica 4,0 M, a 25°C

$[\text{SCN}^-]$	$[\text{Cu}^+]$	$[\text{CuSCN}]$	$[\text{Cu}(\text{SCN})_2^-]$	$[\text{Cu}(\text{SCN})_3^{2-}]$	$[\text{Cu}(\text{SCN})_4^{3-}]$	S mM
4,000	$4,3 \times 10^{-16}$	$5,0 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-2}$	$9,0 \times 10^{-2}$	107
2,000	$8,6 \times 10^{-16}$	"	$7,4 \times 10^{-4}$	$3,8 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-2}$	15,5
1,000	$1,7 \times 10^{-15}$	"	$3,7 \times 10^{-4}$	$9,4 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-3}$	2,76
0,500	$3,4 \times 10^{-15}$	"	$1,9 \times 10^{-4}$	$2,4 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-4}$	0,660
0,250	$6,8 \times 10^{-15}$	"	$9,3 \times 10^{-5}$	$5,9 \times 10^{-5}$	$2,2 \times 10^{-5}$	0,224
0,125	$1,4 \times 10^{-14}$	"	$4,6 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-5}$	$2,7 \times 10^{-6}$	0,114
0,0625	$2,7 \times 10^{-14}$	"	$2,3 \times 10^{-5}$	$3,7 \times 10^{-6}$	$3,4 \times 10^{-7}$	0,0770
0,0312	$5,5 \times 10^{-14}$	"	$1,2 \times 10^{-5}$	$9,2 \times 10^{-7}$	$4,3 \times 10^{-8}$	0,0629
0,0156	$1,1 \times 10^{-13}$	"	$5,8 \times 10^{-6}$	$2,3 \times 10^{-7}$	$5,3 \times 10^{-9}$	0,0560
0,00780	$2,2 \times 10^{-13}$	"	$2,9 \times 10^{-6}$	$5,7 \times 10^{-8}$	$6,7 \times 10^{-10}$	0,0530
0,0390	$4,4 \times 10^{-13}$	"	$1,4 \times 10^{-6}$	$1,4 \times 10^{-8}$	$8,3 \times 10^{-11}$	0,0515

FIGURA 25. Diagrama logarítmico de solubilidade total, intrínseca, do CuSCN em soluções de tiocianato 4,0 M, a 25°C. (ver tabela XXIII).

FIGURA 26. Diagrama não logarítmico da solubilidade intrínseca do CuSCN em soluções de tiocianato de força iônica 4,0 M, a 25°C.

V. Perspectivas de Trabalho. Dados Complementares

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

Uma série de observações é feita a seguir, complementando os dados experimentais obtidos quando este trabalho já se achava em fase final de impressão.

V.1. Medidas em Condições de Estabilidade de Cor

Mencionou-se na Introdução que certos autores^{47,48} observaram estabilidade de cor nas soluções de cobre(II)/tiocianato na presença de certos oxidantes, como persulfato e ácido nítrico. Conclue-se que a formação prévia de tiocianogênio impede a redução do cobre (II) pelo ligante.

Dever-se-ão fazer experiências em tais condições para que se possam obter absortividades molares do cobre (II) em tiocianato, $\bar{\epsilon}$, com as quais se poderiam medir a verdadeira concentração de cobre (II) numa solução em que o sistema cobre(II)/cobre(I) se acha em equilíbrio com $(\text{SCN})_2/\text{SCN}^-$. Isto permitiria obter valores de $F_o(X)_{\text{ox,red}}$ que combinados com $F_o(X)_{\text{red}}$, referente ao cobre (I), permitisse chegar ao $F_o(X)_{\text{ox}}$, do cobre (II). Isto já foi feito em condições pouco favoráveis, neste trabalho, conforme se mostrou no Capítulo III.10.

V.2. Perda de HSCN de Soluções Ácidas

Cabe mencionar aqui que estudos recentes da bolsista Shih Man Lin, relacionados com o presente trabalho, mostram haver perda apreciável de tiocianato de soluções ácidas, quando borbulhadas com nitrogênio.

Isto ocorre apesar do ácido tiociânico ser considerado muito forte. A explicação é que, mesmo existindo em soluções ácidas uma baixa porcentagem de HSCN pouco ionizado, esta espécie deve ser muito volátil.

É possível que a tal terceira onda seja

pouco perceptível nos polarogramas de MEITES⁵⁰, devido a borbulhamento muito prolongado de tais soluções para eliminar o oxigênio normalmente dissolvido.

A perda de tiocianato de tais soluções, com possibilidade de recuperação num frasco lavador, merece ser melhor estudada, podendo inclusive, ter aplicações analíticas.

V.3. Desdobramento do Componente Catódico 1

Em soluções de tiocianato oxidadas com cério (IV) aparece o componente catódico 1, na Figura 7, Capítulo III.6., que acaba desaparecendo com o tempo.

Observa-se naquela figura um desdobramento desse componente catódico, formando uma pequena onda adicional que merece ser investigada. Esta pequena onda poderia ser proveniente da hidrólise parcial do tiocianogênio, HOSCN, conforme discutido no Capítulo III.7. Neste caso, sua altura seria dependente da acidez do meio.

Tal componente catódico adicional poderia ser também causado por redução de tiocianogênio adsorvido no eletrodo gotejante. Poderia desaparecer com a adição de poliacrilamida que removeria o filme de adsorção.

Poderia ainda, tal componente ser causado pela redução de tiocianogênio parcialmente polimerizado. Em tal caso, a adição de poliacrilamida não teria efeito sobre a onda. Nem a acidez, tampouco.

Caberia fazer um estudo para verificar o comportamento do referido componente catódico em função do tempo, da acidez, da adição de supressor de máximo e

da altura da coluna de mercúrio.

A medida do decréscimo da corrente limite desse componente catódico, com o tempo, poderia ser uma maneira de avaliar a decomposição do tiocianogênio com o tempo, de modo análogo ao que foi feito para o cobre (II) no Capítulo III.10. Poder-se-ia também avaliar o efeito da presença de íons de manganês (II) adicionados que, eventualmente, poderiam exercer um papel catalítico na decomposição do tiocianogênio, conforme foi mencionado no Capítulo III.11. A literatura menciona a existência de formação intermediária de complexo de manganês (III) com tiocianato⁹¹.

De qualquer forma a maior estabilidade do tiocianogênio em soluções de conteúdo maior de cério (IV) merece ser investigada.

V.4. Medidas Potenciométricas em $(\text{SCN})_2/\text{SCN}^-$

A variação anormal do potencial de eletrodo indicador de platina nas soluções contendo tiocianogênio, obtido por oxidação coulométrica ou reagente químico, pode muito bem ser devido a se tratar de sistema irreversível. A equação de Nernst não seria obedecida para concentrações muito baixas da forma oxidada. A irreversibilidade não seria, porém, total, como num sistema tipo $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$. Para concentrações maiores da forma oxidada, acima de 2 mM, o eletrodo indicador poderia funcionar mais satisfatoriamente, aproximando-se de uma condição reversível.

LAITINEN⁹² discute alguns exemplos que se

assemelham ao presente sistema $(\text{SCN})_2/\text{SCN}^-$. Em tal caso a colocação de pequena concentração de forma oxidada ou reduzida de sistema reversível, como I_2/I^- ou $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, poderia levar o eletrodo indicador a dar uma resposta mais rápida e correta para o sistema, conforme discute GLASSTONE⁹³. Em exemplo dado pelo autor os próprios íons de cério funcionariam como "potential mediator".

Outro fato poderia estar acontecendo. Se o tiocianogênio estiver se decompondo na superfície do eletrodo, como foi mencionado nos capítulos finais da parte III, a resposta do eletrodo de platina fica prejudicada e indicaria um "potencial misto" como bem exemplifica LAITINEN⁹² para diversos sistemas. Isto também explicaria a resposta precária em baixa concentração de tiocianogênio. Em concentrações mais altas o "potencial misto" medido, se aproxima do verdadeiro potencial do sistema $(\text{SCN})_2/\text{SCN}^-$.

V.5. Oxidações do Tiocianato com Cério (IV) em Baixa Temperatura

Em conexão com os problemas discutidos no item anterior e também com o Capítulo III.11, resolveu-se, ainda em tempo, efetuar oxidações do tiocianato com cério (IV) em condições de menor temperatura que a ambiente, a 0°C, a fim de diminuir a tendência do tiocianogênio se decompor (ver Figura 27).

A Tabela XXIV contém os dados de oxidação ao tiocianogênio, comparáveis com aqueles da Tabela XI, Capítulo III.11. Houve, porém, grande estabilidade nas

TABELA XXIV

Medidas potenciométricas a 0°C no sistema $(\text{SCN})_2/\text{SCN}^-$, com tiocianogênio formado por adições de volumes de Cério(IV) 0,20M a 100,0 ml de tiocianato 4,0 M, com $[\text{H}^+] = 0,10 \text{ M}$. (ver Tabela XI, capítulo III.11).

$V_{\text{cério(IV)}}$	$C_{(\text{SCN})_2}, \text{mM}$	$C_{\text{SCN}^-}, \text{M}$ corrigida	$\log \frac{[(\text{SCN})_2]}{[\text{SCN}^-]^2}$	E, V	E_V^0
0,05	0,05	4,00	-5,506	0,247	0,396
0,10	0,10	4,00	-5,200	0,334	0,475
0,20	0,20	3,99	-4,899	0,397	0,530
0,40	0,398	3,98	-4,600	0,432	0,557
0,80	0,794	3,97	-4,297	0,451	0,567
1,60	1,57	3,94	-3,996	0,464	0,572
3,20	3,10	3,88	-3,686	0,474	0,574
6,40	6,02	3,76	-3,371	0,483	0,574
12,80	11,30	3,55	-3,044	0,491	0,573

FIGURA 27. Variação do potencial, a 0°C , com o logaritmo do volume de solução de cério (IV) $0,20 \text{ M}$ adicionado a $100,0 \text{ ml}$ de tiocianato $4,0 \text{ M}$. (ver tabela XXIV).

leituras e medidas de potenciais mais elevadas. A Figura 16 mostra o comportamento de E vs $\log V$. O cálculo do potencial formal pela equação de Nernst (equação 3, Capítulo III.11) indica para o sistema $(\text{SCN})_2/\text{SCN}^-$ o valor de

$$E^{\circ'} = + 0,573 \text{ V}$$

Este valor de $E^{\circ'}$ difere apreciavelmente daquele obtido a 25°C , $+ 0,48\text{V}$, quase 100 mV de diferença. Sabendo-se que os coeficientes de temperatura de diversos sistemas raramente excede $1\text{mV/}^{\circ}\text{C}$ ⁹³, a medida mais alta do potencial formal a 0°C , do que a 25°C , sugere que há apreciável decomposição de tiocianogênio em temperatura mais altas. Levando-se em conta que o ECS_{NaCl} tem um potencial de aproximadamente $+ 0,25\text{V}$ vs E.N.H., vê-se que os potenciais formais de tiocianogênio, acima mencionados, apresentam os seguintes valores vs E.N.H.

$$\text{a } 25^{\circ}\text{C}, E^{\circ'} = + 0,73\text{V};$$

$$\text{a } 0^{\circ}\text{C}, E^{\circ'} = + 0,82\text{V}$$

O valor apresentado na literatura^{64,95} é $+ 0,77\text{V}$.

Cabe, então, efetuar medidas potenciométricas a 0°C , em diversas condições de acidez e concentração de tiocianato, com tiocianogênio obtido por oxidação coulométrica e por outros agentes oxidantes.

Medidas polarográficas em baixa temperatura seriam altamente interessantes, na altura do componente catódico 1, da Figura 7 (ver também itens anteriores

e Capítulo III.11), para obter dados sobre a velocidade de decomposição do tiocianogênio.

V.6. Equilíbrios Heterogêneos

O produto de solubilidade obtido neste trabalho, Capítulo IV.12., embora pareça ser um bom resultado, precisaria ser confirmado através de uma série maior de medidas da solubilidade do cobre (I) no equilíbrio heterogêneo. Dever-se-iam fazer medidas de solubilidade em concentrações do ligante variando entre 0,6 M e 1,5 M, faixa onde a solubilidade apresenta valores facilmente mensuráveis.

O estudo da solubilidade em ampla faixa de concentração poderia servir para estudar a formação dos complexos sucessivos. Obter-se-iam as quatro constantes de dissolução, $K_1 \dots K_4$, com as quais, pela equação 43 do Capítulo IV.11., poderiam determinar as constantes de formação globais, $\beta_1 \dots \beta_4$. Estes resultados poderiam confirmar os valores já conhecidos e mesmo proporcionar um valor mais exato para β_1 , objeto de críticas no Capítulo IV.10.

V.7. Hidrólise do Tiocianogênio. Oxidações Coulométricas

Na oxidação coulométrica do tiocianato para gerar tiocianogênio, Capítulo III.9., acompanhou-se simultaneamente o aparecimento de íons H^+ em solução, os quais seriam resultantes da decomposição do tiocianogênio, conforme a reação 5 do Capítulo III.7. Assim, pa-

ra cada mol de tiocianogênio decomposto, aparecia 2,33 moles de H^+ .

O aparecimento de H^+ poderia em parte ser explicado pela reação de hidrólise do tiocianogênio, com formação de $HOSCN$, conforme reação 9 do Capítulo III.11. De acordo com esta reação devem-se formar 1,00 mol de H^+ para cada tiocianogênio hidrolizado. Mas a própria acidez liberada impede, progressivamente, o processo de hidrólise.

Dever-se-á, pois, calcular novamente a porcentagem de decomposição com base na constante de equilíbrio conforme a reação 9.

Outras oxidações coulométricas poderiam ser novamente feitas, mas na presença de ácido adicionado, pelo menos 0,10 M, para inibir a decomposição do tiocianogênio conforme a reação 5 ou 9. O potencial do eletrodo indicador seria medido, mas as soluções oxidadas deveriam doravante conter um "mediador de potencial" conforme descrito no item 4 desta parte. No presente caso as soluções poderiam ter $Ce(III)$, pelo menos 10 mM, como "mediador". Este, então, entraria em rápido equilíbrio com o sistema $(SCN)_2/SCN^-$, formando o sistema Ce^{4+}/Ce^{3+} que daria resposta rápida no eletrodo de platina. Como o E^0 do Ce^{4+}/Ce^{3+} é muito elevado, este equilíbrio seria estabelecido com uma concentração muito baixa de Ce^{4+} , consumindo relativamente pouco de tiocianogênio.

Outros mediadores poderiam ser experimentados, até mesmo manganês (II), apesar da possibilidade já levantada de que possam funcionar como catalisadores de

decomposição.

V.8. Possível Influência do HCN no Sistema Cobre(I)/SCN⁻

Conforme foi amplamente discutido forma-se HCN e H^+ na oxidação do tiocianato pelo cobre (II) que passa a cobre (I).

Sabe-se que o íon cianeto forma complexos muito estáveis com cobre (I) de tal forma que não se consegue manter o cobre no estado (II), pois há oxidação do ligante para passar a cobre (I).

Em vista disso dever-se-ia esperar que o HCN formado reagisse com o cobre (I) ou participar da redução do cobre (II). Isto, porém, não deve ocorrer por várias razões:

1. O tiocianato também reage com cobre(I), formando espécies muito estáveis, embora menos estáveis que os complexos de cianeto.

2. Apesar dos complexos de cianato serem mais estáveis, no meio de estudo sempre haviam concentrações muito elevadas de tiocianato tornando difícil a competição por outro ligante.

3. Com a liberação de H^+ o íon cianeto tende a ficar na forma de HCN, um ácido muito fraco de constante de ionização da ordem de 10^{-10} . Assim a competição com tiocianato seria do HCN e não CN^- , o que só ocorreria em meio neutro ou alcalino.

4. Além do mais, ao se borbulhar as soluções com nitrogênio haveria eliminação rápida de HCN, volátil.

VI - PARTE EXPERIMENTAL

VI.1. Aparelhagem

1. Espectrofotômetro

As medidas espectrofotométricas foram realizadas com o espectrofotômetro ZEISS modelo PMQ II, com cela espectrofotométrica de quartzo de 1 cm de espessura, modificada e adaptada ao presente trabalho, semelhante àquela utilizada por CILENTO e SANIOTO⁶⁰, nas dimensões e formas descritas no esquema da Figura 28.

2. Polarógrafo

Os polarogramas foram obtidos com a utilização de um polarógrafo da linha SARGENT modelo XV, com registrador, cuja precisão no eixo de potencial é de 10 mV e no eixo da intensidade de 1,0 μ A mm para a menor sensibilidade. Empregou-se célula polarográfica convencional, tipo "H", semelhante à descrita na literatura⁹⁶ e utilizada em estudos anteriores neste Instituto^{97,98}.

3. Potenciômetro

O potencial aplicado à célula polarográfica, quando necessário, como nas medidas precisas de potencial de meia onda, era conferido com potenciômetro digital da linha ORION Research, modelo 801 A, sensível a décimo de mV. Este mesmo potenciômetro foi ainda utilizado nas medidas de potenciais formais do sistema $\text{Cu}^{++}/\text{Cu}^{+}$ e $(\text{SCN})_2/\text{SCN}^{-}$.

FIGURA 28. Cella espectrofotométrica modificada,
conforme CILENTO e SANIOTO⁶⁰, para
determinação espectrofotométrica de
constantes de equilíbrio.

4. Coulômetro

Para as medidas de oxidações coulométricas, usou-se o coulômetro da METROHM HERISAU, modelo E 211 A, com cronômetro próprio.

5. Voltametria Cíclica

Os voltamogramas foram registrados com o sistema eletroanalítico PAR, modelo 170, da Princeton Applied Research Corporation. O eletrodo de gota pendente da BECKMAN, modelo 39016.

6. Medidas de pH

Os registros de pH com o tempo foram realizados com o auxílio de um sistema eletroanalítico ELETRSCAN, modelo 30, da BECKMAN. Usou-se um eletrodo de vidro combinado, com um eletrodo de prata/cloreto de prata, em NaCl saturado. A calibração foi feita com solução de tiocianato 4,00 M e $[H^+] = 0,0100$ M, com a mesma força iônica da solução cujo pH se queria medir, efetuando-se deste modo medidas de pH formal. A esta solução foi atribuído pH 2,00. As medidas de pH obtidas contra este padrão correspondem a concentrações hidrogênicas e não atividade hidrogeniônica, como nas medidas usuais de pH⁹.

7. Para as padronizações por eletrodeposição das soluções de trabalho, de cobre (II), utilizou-se o aparelho ELETRO-ANALYSER SLOMIN da SARGENT, por 1 hora, com passagem de corrente da ordem de 2 A com 3 V de aplica-

ção de tensão, conforme procedimento sugerido por VOGEL⁶⁹.

VI.2. Reagentes e Soluções

Foram sempre empregadas substâncias de pureza analítica, de procedência Merck ou Baker. Em alguns casos, os produtos utilizados foram submetidos a tratamento visando alcançar maior grau de pureza; eventualmente se prepararam sais, como perclorato de sódio ou cobre (II).

1. Perclorato de Cobre

O preparo dessas soluções era feito por tratamento de ácido perclórico 1-3 M com excesso de carbonato de cobre de pelo menos 30%. Deixava-se agitando por cinco dias, a frio. Sem este período de espera, a reação não era total e a solução ficava muito ácida. Deixava-se decantar e, finalmente, filtrava-se em "gooch" de placa porosa.

A solução resultante era padronizada por deposição eletrolítica⁶⁹.

A pequena acidez da solução pode ser determinada, se necessário, por diluição apropriada da mesma com perclorato de sódio, sendo então efetuada uma medida de pH formal.

2. Tiocianato de Sódio

Preparavam-se soluções estoques, de concentração elevada, quando necessário. O controle das soluções era feito por titulações argentimétricas⁶⁹, após a diluição apropriada.

3. Perclorato de Sódio

Para manter a força iônica constante, utilizou-se perclorato de sódio, o qual foi preparado a partir de carbonato de sódio e ácido perclórico segundo a literatura⁹⁹ com modificações¹⁰⁰. A seguir preparou-se solução concentrada, da qual foram feitas as diluições necessárias. A padronização foi feita pela passagem de soluções adequadamente diluídas, através de resina catiônica fortemente ácida (Merck I) e titulação do ácido liberado com solução padrão de hidróxido de sódio de fenolftaleína.

Outro processo de padronização é secar em estufa, a 110°C, volumes da ordem de 1,00 ou 2,00 ml, de soluções concentradas, deixando o peso filtro esfriar, tampado, dentro de dissecador com cloreto de cálcio. Por pesagem fica-se sabendo a massa de perclorato de sódio existente no volume solução analisado.

4. Tiocianato Cuproso

A preparação foi feita por redução com sulfito em meio ácido, na presença de tiocianato, seguindo os passos da análise gravimétrica⁶⁹, ou com fins de preparação⁷⁰.

Utilizando o sólido como padrão primário, preparou-se solução padrão de cobre (I) 20,0 mM em tiocianato 5,00 M. Esta solução foi, por precaução, borbulhada com nitrogênio e guardada no escuro. De qualquer forma é perfeitamente estável mesmo na presença do ar.

As outras soluções mais diluídas, foram preparadas por diluição deste padrão.

5. Outros Reagentes

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

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

VI.3. Alguns Detalhes Experimentais

1. Cela Polarográfica e Potenciométrica

A cela polarográfica por nós utilizada, semelhante àquela utilizada neste Instituto por NEVES e outros^{97,98}, era de vidro "pyrex" e apresentava três com

partimento, como mostra a Figura 29.

Nos compartimentos A e B era colocada a solução a ser estudada, e no compartimento C, o eletrodo de referência de calomelano saturado com cloreto de sódio. A utilização do cloreto de sódio em lugar do cloreto de potássio é largamente utilizada, visto que a difusão dos íons perclorato para o compartimento C ocasionaria a precipitação do perclorato de potássio. Os compartimentos eram separados por placas porosas de vidro(G) e ainda existia uma camada de Agar, a 4%, contendo cloreto de sódio saturado, entre os compartimentos B e C, com a finalidade de dificultar a difusão dos íons cloreto presentes na solução do eletrodo de referência.

Os compartimentos A e B da cela eram abertos, no fundo, para facilidade de troca de solução e lavagem, e eram fechados com tampas de teflon (F).

A cela era colocada dentro de uma cuba, com água de circulação proveniente de um banho termostático à temperatura de 25°C, por 20 minutos e em seguida eram traçados os polarogramas.

2. Eletrodo Gotejante de Mercúrio

Sua característica foi modificada ao longo do trabalho realizado, por troca de capilar e por variação da coluna de mercúrio. Com a intenção de diminuir as variações das características capilares, montou-se uma coluna de mercúrio adaptada a um suporte de cremalheira do tipo Cambridge. Na extremidade inferior, adaptou-se o eletrodo capilar de vidro de 8 centímetros de

ESQUEMA DA CELA

FIGURA 29. Cella polarográfica de PECSOK⁹⁶ utilizada, também, em medidas potenciométricas.

- A - Compartimento da solução de estudo (15 a 20 ml de capacidade).
- B - Compartimento intermediário (2,5 ml).
- C - ECS_{NaCl}
- D - Entrada para borbular gás N₂
- E - Reservatório de mercúrio.
- F - Rolhas de teflon torneadas.
- G - Placa porosa de vidro.
- H - Eletrodo gotejante de mercúrio.

comprimento. Um reservatório de mercúrio foi conectado à coluna por meio de tubulação de "Tigon", com diâmetro interno de 5 milímetros, que permitia a variação da coluna de mercúrio (ver Figura 29). A característica de um dos capilares, $m^{2/3} \cdot t^{1/6}$, era $1,88 \text{ mg}^{2/3} \cdot \text{seg}^{-1/2}$. A determinação do fluxo de mercúrio, foi feita por pesagem de mercúrio que fluía na cela polarográfica por tempo superior a 900 segundos, medidos com cronômetro.

O sistema de cremalheira facilitava o manuseio do eletrodo durante a operação de introduzir e retirar o capilar da cela, onde todo o conjunto constituído de capilar, coluna de mercúrio e reservatório se movimentava. Após o uso, o capilar foi lavado exaustivamente com água destilada, solução de ácido nítrico 1:1, novamente com água destilada e finalmente com álcool destilado, para remover toda água, sendo então, enxugado cuidadosamente com papel absorvente. A seguir o capilar foi adaptado a um recipiente limpo e seco, mantendo-se a altura da coluna de mercúrio na altura de 20 a 25 centímetros, permitindo gotejamento lento.

3. Medidas Precisas de $E_{1/2}$

Tomou-se previamente um polarograma da solução, para determinar as regiões de início e término da onda polarográfica. Isto se fazia com boa margem de folga para que, com um único polarograma, se pudesse prever para diversos outros eletrólitos de suporte, constituídos de tiocianato e perclorato, os potenciais entre os quais se mediria a altura da onda polarográfica. A corrente residual era conhecida em toda região de potencial, sendo

quase desprezível na sensibilidade de corrente utilizada.

Uma vez conhecida a região de potencial onde se situava a onda polarográfica, aplicava-se à cela contendo a solução desaerada, o potencial correspondente ao início da onda, ajustando-se o zero do galvanômetro mediante um compensador de corrente de que dispunha o polarógrafo. Em seguida, aplicava-se o potencial correspondente ao término da onda polarográfica, determinando-se a corrente limite, da qual se descontava um pequeno valor de corrente residual, previamente determinado. Efetuavam-se, então, medidas de intensidade de corrente (também corrigidas da corrente residual) que caíam nas proximidades de $i_d/2$, correspondentes a potenciais cuidadosamente conferidos com potenciômetro digital Orion. Os incrementos de potenciais eram da ordem de 4 a 5 mV. Obtinha-se o valor de $E_{1/2}$ por interpolação conforme MEITES¹⁰¹. Preferiu-se, porém, calcular o $E_{1/2}$ pela equação da onda polarográfica, relacionando cada valor de E com o $\log i/(i_d-i)$ correspondente, pela equação 35, no Capítulo IV.7.

Como a concentração era de apenas 1 mM e a resistência da cela inferior a 200 Ω , não se fez correção dos potenciais de meia onda para a resistência da cela.

Cada solução colocada na cela polarográfica permitia calcular até seis medidas de i , que proporcionavam até seis medidas de $E_{1/2}$. Tomava-se o valor mediano. Em seguida outra solução idêntica era novamente polarografada, obtendo-se outro valor de $E_{1/2}$, mediano. Os dois valores medianos, provenientes de duas séries de medidas deveriam concordar dentro de 0,5 mV. Não havendo

tal concordância, media-se o $E_{1/2}$ com uma terceira ou quarta série de medidas, até obter a concordância dentro de 0,5 mV.

O valor tabelado era a média de dois valores concordantes dentro de 0,5 mV.

4. Medidas Potenciométricas

Medidas potenciométricas foram efetuadas na própria cela polarográfica, para o sistema cobre(II)/cobre(I), a 25°C, contra o eletrodo de referência, ECS_{NaCl} .

Nas medidas no sistema $(SCN)_2/SCN^-$, quer por oxidação com cério (IV) ou permanganato, usou-se uma cela "H", bem maior que a cela polarográfica, podendo-se colocar no compartimento da solução em estudo até 100ml.

A Figura 30 mostra a cela com a montagem feita para a oxidação coulométrica do tiocianato.

O compartimento A é o ECS_{NaCl} . No B encontra-se a solução de trabalho de tiocianato 4,0 M. Neste compartimento A estão dois eletrodos: (1), eletrodo indicador de platina; (2), eletrodo de trabalho, ânodo de platina de 8,3 cm². No compartimento C tem-se um eletrodo auxiliar de platina, (3), imerso em solução de cloreto de sódio saturado.

É importante notar que os eletrodos 2 e 3 estão ligados ao coulômetro de corrente constante e constituem um circuito elétrico à parte, independente do circuito compreendido entre os eletrodos (1) e o de refe

FIGURA 30. Cella H (AeB) para medida potenciométrica no sistema $(\text{SCN})_2 / \text{SCN}^-$, com tiocianogênio gerado coulometricamente (montagem B e C).

Eletrodos de platina : 1, indicador ; 2, ânodo, eletrodo de trabalho ; 3, eletrodo auxiliar.

rência (em A), ligados ao potenciômetro. O potencial entre 1 e ECS_{NaCl} se refere ao sistema $(\text{SCN})_2/\text{SCN}^-$.

GLOSSÁRIO DE SÍMBOLOS E ABREVIações

[]	concentração molar de equilíbrio
A	absorbância
α_o	fração do cátion metálico no equilíbrio de formação de complexo
α_n	fração do complexo no equilíbrio
β_n	constante de formação de complexo de <u>n</u> ligante
C	concentração analítica em moles/litros
C_L	concentração analítica do ligante, em moles/l
C_M	concentração analítica do cátion metálico, em moles/l
c	sub-índice indicativo de meio complexante
d	coeficiente de difusão, em $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$
Δ	variação de
E^o	potencial normal de eletrodo, contra ENH
$E^{o'}$	potencial formal
ENH	eletrodo normal de hidrogênio
ECS_{NaCl}	eletrodo de calomelano saturado com NaCl
ϵ	absortividade molar, em $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\bar{\epsilon}$	absortividade molar média, referente a C_M ,

	distribuída em várias espécies, $\ell.\text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
ϵ_n	absortividade molar de complexo de $\underline{n}$ ligantes, $\ell.\text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$E_{\text{ref.}}$	potencial de eletrodo de referência, contra ENH
E_j	potencial de junção
E_c	potencial em meio complexante
E_s	potencial em meio não complexante
$E_{1/2}$	potencial de meia onda
$F_o(X)$	grau de complexação
$F_n(X)$	função de formação de complexos em meio homogêneo
$f.i$	força iônica
δ	coeficiente de atividade individual
$h_{\text{corr.}}$	altura da coluna de mercúrio, corrigida para (back pressure)
i_d	corrente de difusão
i_ℓ	corrente limite
j	número máximo de ligantes
K	constante de equilíbrio
K_s	produto de solubilidade

L	ligante
ℓ	litro
λ	comprimento de onda em nm
ML_n	complexo de cátion metálico com n ligantes L
M^{m+}	cátion metálico (forma de maior número de oxidação)
M^{n+}	cátion metálico (número normal de oxidação; forma reduzida)
m	fluxo de mercúrio do eletrodo gotejante ; $mg \cdot seg^{-1}$
m	número de ligante da forma oxidada
m_e	número de elétrons (referente a M^{m+})
mV	milivolts
n	número de ligantes
$\bar{n}$	número médio de ligantes
n_e	número de elétrons (referente a M^{n+})
nm	nanometro
Ω	ohms
ox	sub-índice referente a forma oxidada
red	sub-índice referente a forma reduzida
s	sub-índice indicativo de meio não complexante

S	solubilidade em moles ou milimoles por litro da solução
seg	segundo
T	transmitância
t	tempo
V	volts

RESUMO

Estudou-se o comportamento de íons de cobre (II) em soluções de tiocianato de sódio por via espectrofotométrica e polarográfica.

O estudo espectrofotométrico em força iônica 2,0M, a 25°C, levou à determinação da constante de formação da primeira espécie, Cu SCN^+ , com máximo de absorção a 342 nm, sendo $\beta_1 = 56 \text{ M}^{-1}$ e $\epsilon_{1,\text{max}} = 495 \text{ l.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Tentativas de estudar a formação sucessiva dos outros três complexos não levaram a resultado satisfatório devido à instabilidade de cor do sistema cobre(II)/ SCN^- .

Extenso estudo levou ao esclarecimento do comportamento polarográfico do cobre (II) em tiocianato, onde havia sérias discordâncias na literatura. Comprovou-se que parte do cobre (II) oxida o ligante, passando a cobre (I), havendo formação de SO_4^{2-} e HCN. Há três ondas polarográficas: a primeira, catódica, mas sem descontinuidade com o componente anódico de dissolução de mercúrio pelo eletrólito suporte, devido ao cobre (II) remanescente; a segunda trata da redução do cobre (I) ao amálgama de cobre; a terceira é a onda de redução dos íons de hidrogênio liberados pela oxidação do ligante.

Fizeram-se estudos de medidas de potencial no sistema $(\text{SCN})_2/\text{SCN}^-$ com tiocianogênio gerado coulometricamente, ou por agentes químicos oxidantes. Novas perspectivas de trabalho são discutidas.

Polarogramas no sistema cobre(I)/ SCN^- , em força iônica 4,0M, a 25°C, levaram ao primeiro estudo

completo de equilíbrio do sistema, caracterizado pelas seguintes constantes de equilíbrio:

$$K_s = [\text{Cu}^+] [\text{SCN}^-] = 1,7 \times 10^{-15} \text{ M}^{-2}$$

$$\beta_1 = \frac{[\text{CuSCN}]}{[\text{Cu}^+] [\text{SCN}^-]} = 3 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}$$

$$\beta_2 = \frac{[\text{Cu}(\text{SCN})_2^-]}{[\text{Cu}^+] [\text{SCN}^-]^2} = 2,2 \times 10^{11} \text{ M}^{-2}$$

$$\beta_3 = \frac{[\text{Cu}(\text{SCN})_3^{2-}]}{[\text{Cu}^+] [\text{SCN}^-]^3} = 5,5 \times 10^{11} \text{ M}^{-3}$$

$$\beta_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{SCN})_4^{3-}]}{[\text{Cu}^+] [\text{SCN}^-]^4} = 8,5 \times 10^{11} \text{ M}^{-4}$$

Para o cobre (II) foi estimado o seguinte valor de constante:

$$\beta_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{SCN})_4^{2-}]}{[\text{Cu}^{++}] [\text{SCN}^-]^4} \approx 2 \times 10^5 \text{ M}^{-4}$$

ABSTRACT

The behavior of copper (II) in sodium thiocyanate solutions was examined by polarography and spectrophotometry.

The spectrophotometric study performed in an ionic strength 2.0M at 25°C, lead to the determination of the formation constant $\beta_1 = 56 \text{ M}^{-1}$, referred to Cu SCN^+ specie. Its absorption maximum is 342 nm and $\epsilon_{1,\text{max}} = 495 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Attempts to study the formation of the others successive complexes were unsuccessful due to color instability in the copper(II)/ SCN^- system.

Extensive study lead to the elucidation of the polarographic behavior of copper (II) in thiocyanate supporting electrolyte. Severe disagreement was found in the literature about this subject. It has been found that copper (II) oxidises partially the ligand to $\text{SO}_4^{=}$ and HCN, with partial formation of copper (I). Three waves were well characterized: the first one is cathodic, but with no discontinuity with the anodic wave of mercury dissolution by thiocyanate, resulting from the presence of the remaining copper (II); the second one is referred to the reduction of copper (I) to copper amalgam; the third wave in the reduction of hydrogen ion released during the oxidation of the ligands.

Potential measurement were carried out in the $(\text{SCN})_2/\text{SCN}^-$ system, with thiocyanogen generated by coulometry, or by the action of chemical oxidising agents. New prospects and ideas to be worked were dis-

cussed.

Polarograms from the copper(I)/SCN⁻ system, were obtained in 4,0M ionic strength and 25°C. They lead to the first complete equilibrium study of this system, with the determination of the following equilibrium constants:

$$K_s = [\text{Cu}^+] [\text{SCN}^-] = 1,7 \times 10^{-15} \text{ M}^{-2}$$

$$\beta_1 = \frac{[\text{CuSCN}]}{[\text{Cu}^+] [\text{SCN}^-]} = 3 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}$$

$$\beta_2 = \frac{[\text{Cu}(\text{SCN})_2^-]}{[\text{Cu}^+] [\text{SCN}^-]^2} = 2,2 \times 10^{11} \text{ M}^{-2}$$

$$\beta_3 = \frac{[\text{Cu}(\text{SCN})_3^{2-}]}{[\text{Cu}^+] [\text{SCN}^-]^3} = 5,5 \times 10^{11} \text{ M}^{-3}$$

$$\beta_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{SCN})_4^{3-}]}{[\text{Cu}^+] [\text{SCN}^-]^4} = 8,5 \times 10^{11} \text{ M}^{-4}$$

With regard to copper (II) the following formation constant was estimated:

$$\beta_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{SCN})_4^{2-}]}{[\text{Cu}^{++}] [\text{SCN}^-]^4} \approx 2 \times 10^5 \text{ M}^{-4}$$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 . MOELLER, T., "Inorganic Chemistry", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1963.
- 2 . SILLÉN, L. G., MARTELL, A. E., "Stability Constants of Metal-Ion Complexes. Section I: Inorganic Ligands, section II: Organic Ligands" , the Chemical Society, London, 1964, special publication, 17 pág. 161.
- 3 . YATSIMIRSKII, K. B., VASIL'EV, V. P., "Instability Constants of complex Compounds", Pergamos Press Ltd., London, 1960.
- 4 . NEVES, E. F. A., "Estudos sobre a reação de íons azoteto com cátions metálicos", Tese orientada por P. Senise, F.F.C.L., U.S.P., São Paulo , 1966.
- 5 . SENISE, P., NEVES, E. F. A., An. Acad. Brasil . Ciênc., 41, 333, (1969).
- 6 . SENISE, P., NEVES, E. F. A., Anal. Chim. Acta., 48, 177, (1969).
- 7 . NEVES, E. F. A., J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 571 , (1971)
- 8 . SENISE, P., NEVES, E. F. A., J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 351, (1971).
- 9 . NEVES, E. F. A., SENISE, P., J. Inorg. Nucl. Chem., 34, 1915, (1972).

10. SENISE, P., NEVES, E. F. A., J. Inorg. Nucl. Chem., 34, 1923, (1972).
11. SILVA, L. G., "Estudo de novas reações analíticas dos íons perronato e periodato". Tese orientada por P. Senise, Inst. Quím. da U.S.P., São Paulo, 1972.
12. OLIVEIRA, E., "Aproveitamento analítico da reação cobre(II)-azoteto, equilíbrios e dados termodinâmicos". Tese orientada por E. F. A. Neves, Inst. Quím., da U.S.P., São Paulo, 1974.
13. OUDINET, M., GALLAIS, F., Chem. Abst., 49, 13816, (1953).
14. TANAKA, M., TAKAMURA, T., J. Inorg. Nucl. Chem., 9, 15, (1959).
15. YATSIMIRSKII, K. B., VASIL'EV, V. P., ref. 3, pág. 52.
16. FRANCO, D. W., "Sobre a formação de complexos do pseudo-haleto 1,2,3,4-tiatriazol-5-tiolato, $CS_2N_3^-$, com íons metálicos em meio aquoso". Tese orientada por E. F. A. Neves, Inst. Quím., São Paulo, 1972.
17. NEVES, E. F. A., FRANCO, D. W., J. Inorg. Nucl. Chem., 37, 277, (1975).
18. MOELLER, T., ref. 1 pág. 467.
19. SÜDERBACK, E., Ann. 419, 217, (1919).

20. KAUFMANN, H. P., KLOGER, F., Ber., 58, 1553 ,
(1925).
21. PAULING, L., BROCKWAY, L. O., J. Amer. Chem. Soc.,
59, 13, (1937).
22. GARDNER, W. H., WEINBERGER, H., "Inorganic Syntheses". Mc Graw-Hill Book Co., New York, (1936)
vol. 1.
23. WALDEN, P., AUDRIETH, L. F., Chem. Revs., 5, 339,
(1928).
24. KAUFMANN, H. P., LIEPE, J., Ber., 56, 2514, (1923).
25. NICHOLSON, M. M., Anal. Chem. 31, 128, (1959).
26. SENISE, P., J. Phys. Chem., 55, 1151, (1951).
27. ELUARD, A., TRÉMILLON, B., J. Eletroanal. Chem. ,
13, 208, (1967).
28. CALANDRA, A. J., MARTINS, M. E., e ARVIA, A. J. ,
Eletrochim. Acta., 16, 2057, (1971).
29. ARVIA, A. J., CALANDRA, A. J., e MARTINS, M. E. ,
Eletrochim., Acta., 17, 741, (1972).
30. PEREIRO, R., ARVIA, A. J., e CALANDRA, A. J., Ele-
trochim. Acta., 17, 1723, (1972).
31. CAUQUIS, G., PIERRE, G., Bull. Soc. Chim.Fr., 2244,
(1972).
32. CLEAVER, B., DAVIES, A. J., e SCHIFFRIN, D. J. ,
Electrochim. Acta., 18, 747, (1973).

33. CESCO, P., PUCCIARELLI, F., e BARTOCCI, V., Talanta, 21, 783, (1974).
34. CESCO, P., PUCCIARELLI, F., e MARASSI, R., Talanta, 17, 647, (1970).
35. PANZER, R. E., SCHAEER, M. J., J. Electrochim. Soc., 112, 1136, (1965).
36. CESCO, P., MARASSI, R., BARTOCCI, V., e FIOLANI, M., J. Electroanal. Chem., 23, 225, (1969).
37. GAUGUIN, R., Anal. Chim. Acta., 5, 200, (1951).
38. SWIFT, E., BEAVON, D., e HAMMOCK, E.W., Anal. Chem., 21, 970, (1949).
39. PLOWMAN, R. A., WILSON, J. R., Analyst, 85, 222, (1960).
40. HUGHES, M. N., "Inorg. Rese. Mechanisms", MTP Séries, M. Tobe Editor, London, (1974), pág. 32.
41. BAXENDALE, J. H., STOTT, D. A., Chem. Commun., 699, (1967).
42. BEHAR, D., BEVAN, P. L. T., e SCHOLE, G., Chem. Commun., 1486, (1971).
43. BEHAR, D., BEVAN, P. L. T., e SCHOLE, G., J. Phys. Chem., 76, 1537, (1972).
44. ZHESTKOVA, T. P., PIKAEV, A. K., e SPITSYN, V. N., Dokl. Akad. Nauk SSSR, 204, 1147, (1972).
45. SCHÖNESHÖFER, M., BECK, G., e HENGLEIN, A., Chem. Ber., 74, 1011, (1970).

46. PHILIPS, J. C., BRAMLEY, A., J. Chem. Soc. London,
109, 597, (1916).
47. KITSON, R. G., Anal. Chem., 22, 664, (1950).
48. PODCHINOVA, V. N., ONOSOVA, S. P., Zhur. Anal .
Khim., 13, 538, (1958).
49. KOLTHOFF, I. M., OKINAKA, Y., J. Amer. Chem. Soc.,
82, 3528, (1960).
50. MEITES, L., J. Amer. Chem. Soc., 73, 4479, (1951).
51. KORSHUNOV, I.A., MALYUGINA, N. I., Zhur. Obshchei
Khim., 20, 1399, (1951).
52. COLICHMAN, E. L., J. Amer. Chem. Soc., 72, 4036 ,
(1950).
53. KOHLRAUSCH, F., ROSE, F., Z. Phys. Chem., 12, 234,
(1893).
54. GOLUB, A. M., Zhur. Neorg. Khim., 1, 2517, (1956).
55. FRIDMAN, D., SARBAEV, V., Zhur Neorg. Khim., 4 ,
1849, (1959).
56. STABROVSKII, A.I., Zhur fiz Khim., 26, 949,(1952).
57. STREL'TSOVA, E. M., PETRASHEN, V. I., Chem. Abst.,
54, 6382, (1951).
58. MC CONNELL, H., DAVIDSON, N., J. Amer. Chem. Soc.,
74, 966, (1950).
59. EWING, G. W., "Instrumental Methods of Chemical A-
nalysis". Mc Graw-Hill Book Company. New York ,

1969, pág. 69.

60. CILENTO, E., SANIOTO, D. L., Zeit. F. Physikal . Khemic., 223, 333, (1963).
61. CALDIN, E. F., "Fast reactions in Solution". John Wiley & Sonsine, New York, London, 19,(1964).
62. NEVES, E. F. A., TOMA, H. E., SHIH, M. L., Trabalhos em andamento.
63. HEYROVSKÝ, J., KUTA, J., "Principles of Polarography", Academic Press, New Iork, 1966, pág. 167.
64. MOELLER, T., ref. 1, pág. 465.
65. LINGANE, J. J., KERLINGER, H., Ind. Eng. Chem. Anal., 13, 77, (1941).
66. ORLEMANN, E. F., KOLTHOFF, I. M., J. Amer. Chem . Soc., 64, 833, (1942).
67. MEITES, L., J. Chem. Ed., 27, 458, (1950).
68. NYMAN, C. J., ALBERTS, G. S., Anal. Chem. 32, 207, (1960).
69. VOGEL, A. I., "Quantitative Inorganic Analysis" . Longmans, Green and Co., London, 1955, 2 ed. , pág. 431.
70. DEMMERLE, R. L., TAEBEL, W. A., e ANDERSON, W. F., Industrial and Engineering Chem., 42, 2, (1950).
71. HEYROWSKY, J., KUTA, J., Ref. 63, pág. 86.
72. EWING, G. W., ref. 59, pág. 323.

73. SILLÉN, L. G., J. Inorg. Nucl. Chem. 8, 182, (1958).
74. LEWIS, G., RANDALL, M., J. Amer. Chem. Soc. 43, 1112, (1921).
75. ROSSOTTI, F. J. C., ROSSOTTI, H., "The Determination of Stability Constants". Mc Graw-Hill, New York, 1961.
76. YATSIMIRSKII, K. B., VASIL'EV, V. P., ref. 3, pág. 8.
77. SULLIVAN, J., HINDMAN, J. C., J. Amer. Chem. Soc., 74, 6091, (1952).
78. JONES, M. M., "Elementary Coordination Chemistry" . Prentice Hall Inc. New York, 1964, pág. 318.
79. NEVES, E. F. A., SANT'AGOSTINO, L., Anal. Chim. Acta., 49, 519, (1970).
80. JONES, M. M., ref. 78, pág. 298.
81. ERICKSSON, L., RINGBON, A., Acta. Chem. Scand., 7, 1105, (1953).
82. ERICKSSON, L., Acta Chem. Scand., 7, 1146, (1953).
83. DeFORD, D. D., HUME, D. N., J. Amer. Chem. Soc., 73, 5321, (1951).
84. DeFORD, D. D., HUME, D. N., e CAVE, G. C., J. Amer. Chem. Soc., 73, 5323, (1951).
85. MARTELL, A. E., CALVIN, M., "Chemistry of the Metal Chelate Compounds", Prentice-Hall Inc., New

York, 1956, 3 ed., pág. 79.

86. BJERRUM, J., Chem. Rev., 46, 381, (1950).
87. KOLTHOFF, I. M., LINGANE, J. J., "Polarography", Interscience Publishers, New York, 19, vol. I, 2 ed., pág. 213.
88. MEITES, L., "Polarographic Techniques". Interscience Publishers, New York, 1965, 2 ed., pág. 217.
89. NEVES, E. F. A., Trabalho não publicado.
90. COTTON, F. A., WILKINSON, F. R. S. G., "Advanced Inorganic Chemistry". Interscience Publishers, U.S.A., 1972, 3 ed., pág. 905.
91. TREINDL, L., DUBRAVOVÁ, H., Collect. Czech. Chem. Commun, 36, 2022, (1971).
92. LAITINEN, H. A., "Chemical Analysis". Mc Graw-Hill Book Company, Inc. New York, 1960, pág. 295.
93. GLASSTONE, S., "An Introduction to Electrochemistry", D. Van Nostrand. Company, New York, 1956, pág. 275.
94. ANTROPOV, L. I., "Theoretical Electrochemistry". Mir. Publishers, Moscow, 1972, pág. 181.
95. LATIMER, W. M., "Oxidation Potentials". Prentice-Hall, Inc. U.S.A., 1952, 2 ed., pág. 138.
96. PECSOK, R. L., JUVET, R. S., Anal. Chem., 27, 165, (1955).

97. NEVES, E. F. A., ref. 4, pág. 220.
98. TOKORO, R., "A Existência de ondas catalítica no sistema cobalto(II)/azoteto/ácido azotídrico" . Tese orientada por E. F. A. Neves, Inst.Quím. da U.S.P., São Paulo, 1974.
99. BRYANT, J. I., KEMP, M. D., U.S. Army Engineer Research and Development Laboratories, Fort Belvoir, Va., Anal. Chem., 32, 758, (1960).
100. NEVES, E. F. A., ref. 4, pág. 223.
101. MEITES, L., J. Amer. Chem. Soc., 72, 2293, (1950).