UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Departamento de Química Fundamental

ESTUDOS DE EQUILÍBRIOS NOS SISTEMAS
COBALTO (II) / AZOTETO E NÍQUEL (II) / AZOTETO.
DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA
CÁLCULO DE CONSTANTES DE EQUILÍBRIO
PARA COMPLEXOS POLINUCLEARES.

MARIA ENCARNACIÓN VÁZQUEZ SUÁREZ
Tese de Doutorado

Orientador:
Prof. Dr. EDUARDO DE ALMEIDA NEVES

SÃO PAULO
1 9 8 3

*A meus pais, com todo
carinho e amor.*

Ao Prof. EDUARDO NEVES o meu
agradecimento pela acolhida
e orientação sãbia e segura
na realização desta tese. To
do meu reconhecimento pelo
apoio, confiança e amizade a
mim concedidos.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. ROBERTO TOKORO pela inestimável ajuda na fase inicial desta tese e pela amizade a nós dedicada.

Ao Prof. Dr. IVANO H. GUTZ pela elaboração dos diagramas de distribuição dos complexos polinucleares e mononucleares, além da amizade cultivada.

Ao LÚCIO pela leitura e correção dos originais desta tese e pela amizade com que nos brinda.

Ao Prof. Dr. PASCHOAL SENISE, pela confiança em nós depositada.

Especiais à GLENIRA pela alegria do convívio (pe na sua volta a Alfenas) e pela amizade em todos os momentos.

À Profa. Dra. AURORA ALBANESE pelo incentivo constante e amizade dedicada.

Aos amigos JOSÉ FERNANDO, RUTH, ZACHEU, SILVIA, GIGI, CARMEN e MAURA, pelo estímulo constante e companheirismo.

À Da. PALMIRA pelo esforço da datilografia inicial deste trabalho.

À EVA ZANELLATTO pela datilografia desta tese, executada com cuidado e esmero.

À Da. MEIRE que faz parte do dia a dia do Bloco-2 Superior, tratando-nos com muita atenção.

Aos demais Pós-Graduandos e Professores da Química Analítica, pela amizade.

Ao CNPq, pelo auxílio financeiro concedido.

Se reduzirmos toda a matéria a uma só classe, essa classe necessitará ser explicada. E assim eternamente iremos nos aprofundando no poço em cujo fundo se encontra a verdade, mas sem jamais chegar a ela. Porque o poço não tem fundo.

O. Heaviside

ÍNDICE

	pág.
INTRODUÇÃO	1
I. O PSEUDO-HALETO AZOTETO E OS ÍONS COBALTO(II) E NÍQUEL(II).	
I.1. Considerações gerais sobre o ácido azotídrico e seus compostos	6
I.2. Revisão da literatura sobre os sistemas níquel(II)/azoteto e cobalto(II)/azoteto .	12
II. ESTUDO POTENCIOMÉTRICO DO SISTEMA COBALTO(II)/AZOTETO.	
II.1. Generalidades	28
II.2. Número médio de ligantes, $\bar{n}$	33
II.3. Grau de complexação, $F_0(X)$	35
II.4. Grau de formação da espécie	38
II.5. O tratamento gráfico de $F_0(X)$, pelo método de Leden	40
II.6. Determinação das constantes de estabilidade para o sistema cobalto(II)/azoteto	42
II.6.1. Obtenção de concentração de ligante livre, pelo método competitivo, em sistemas do tipo X^-/HX , e cálculo de $\bar{n}$	47
II.6.2. Obtenção dos valores de $F_0(X)$ por integração da curva de formação .	58

II.6.3.	Obtenção das constantes de estabilidade pelo método de Leden e refinamento	61
II.6.4.	Obtenção dos valores de $F_0(X)$ por pesagem de papel e determinação das constantes de estabilidade ..	70
II.6.5.	Cálculo das constantes de equilíbrio a partir de equações simultâneas niveladas	77
II.6.6.	Cálculo de $\tilde{n}$ e do respectivo erro percentual a partir das constantes de estabilidade e composição do sistema cobalto(II)/azoteto ..	80
II.6.7.	Conclusões finais	88
III. FORMAÇÃO DE COMPLEXOS POLINUCLEARES - ESTUDO MONOGRÁFICO.		
III.1.	Considerações gerais	94
III.2.	Aspectos teóricos da formação de complexos polinucleares	94
III.3.	Importância cinética de complexos polinucleares	100
III.4.	Desenvolvimento dos estudos da formação e das estruturas dos complexos	103
III.5.	Composição dos sistemas envolvendo a formação de complexos mono e polinucleares ..	109
III.6.	Equações gerais que definem os equilíbrios de complexos polinucleares	111
III.7.	Fatores que afetam a determinação de constantes de estabilidade	113
III.8.	Métodos experimentais para determinação da formação de complexos polinucleares	117

	pág.
III.9. Determinação de constantes de estabilidade de complexos polinucleares	119
III.9.1. Considerações gerais	119
III.9.2. Métodos gráficos para obtenção de constantes de estabilidade	129
IV. ESTUDO POTENCIOMÉTRICO DO SISTEMA NÍQUEL(II)/AZOTETO.	
IV.1. Considerações preliminares	143
IV.2. Medidas experimentais preliminares e comportamento do sistema Ni(II)/N_3^-	145
IV.3. Obtenção dos valores experimentais de Z e cálculo da função $F_0(X)$	149
IV.4. Obtenção das constantes de estabilidade do sistema Ni(II)/N_3^- pelo método direto	166
IV.5. Obtenção das constantes de estabilidade para o sistema Ni(II)/N_3^- pelo método gráfico indireto	221
IV.5.1. Considerações gerais	221
IV.5.2. Obtenção das constantes de estabilidade dos complexos mononucleares $ \text{Ni(N}_3)_q ^{+2-q}$	226
IV.5.3. Obtenção das constantes de estabilidade dos complexos binucleares $ \text{Ni}_2(\text{N}_3)_q ^{+4-q}$	237
IV.5.4. Determinação das constantes de estabilidade dos complexos trinucleares $ \text{Ni}_3(\text{N}_3)_q ^{+6-q}$	251
IV.6. Resultados finais e discussão	257

V.	ESTUDO COMBINADO, CONDUTO, POTENCIO E ESPECTROFOTOMÉTRICO PARA O SISTEMA NÍQUEL(II)/AZOTETO.	
V.1.	Considerações gerais	274
V.2.	Estudo espectrofotométrico para determinação das constantes de estabilidade, em condições de excesso de níquel(II)	275
V.2.1.	Viabilidade da aplicação de método espectrofotométrico	275
V.2.2.	O método espectrofotométrico de McConnell e Davidson	277
V.2.3.	Determinação da constante de estabilidade, β_{11} , pelo método espectrofotométrico	280
V.3.	Estudo potenciométrico para determinação das constantes de estabilidade, em condições de excesso de níquel(II)	298
V.3.1.	Considerações gerais	298
V.3.2.	Obtenção da função y e determinação das constantes de formação, β_{11} e β_{21}	300
V.3.3.	Tentativas para obtenção de outras constantes de estabilidade .	305
V.3.4.	Correção das constantes de estabilidade β_{11} e β_{21}	309
V.4.	Obtenção das absorvidades molares das espécies NiN_3^+ e $\text{Ni}_2(\text{N}_3)^{3+}$	311
V.5.	Estudo condutométrico para identificação das espécies em equilíbrio no sistema Ni(II)/N_3^-	314

	pág.
VI. DETALHES EXPERIMENTAIS	
VI.1. Aparelhagem e Procedimentos	318
VI.1.1. Potenciometria	318
VI.1.2. Espectrofotometria	320
VI.1.3. Condutometria	322
VI.2. Soluções e reagentes	322
VI.2.1. Ácido perclórico	322
VI.2.2. Perclorato de sódio	322
VI.2.3. Azoteto de sódio	323
VI.2.4. Perclorato de cobalto	324
VI.2.5. Perclorato de níquel	324
VII. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES	327
RESUMO	333
ABSTRACT	337
GLOSSÁRIO DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	340
APÊNDICE	346
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	354

I N T R O D U Ç Ã O

I N T R O D U Ç Ã O

O estudo dos compostos de coordenação representa uma parcela significativa dentro da pesquisa em Química. De aplicação vasta, torna-se desnecessário ressaltar a importância dos complexos formados pelos metais de transição, principalmente os da primeira série de transição.

A coordenação dos íons metálicos é encontrada para uma grande série de ligantes, sejam orgânicos ou inorgânicos. Dentre os últimos destaca-se os haletos e pseudo-haletos pois despertaram um interesse maior dentro do grupo de pesquisa em Química Analítica, neste Instituto. Evidencia-se, neste caso, a grande diversidade de objetivos nos trabalhos realizados, tais como obtenção de dados de equilíbrio para caracterização das espécies em solução e determinação das respectivas constantes de estabilidade; desenvolvimento de instrumentação para obtenção de dados eletroquímicos e termodinâmicos; introdução de novos processos e aperfeiçoamento de outros já existentes para tratamento de dados experimentais assim como estudos que visam a aplicações analíticas.

Sobre a química de coordenação dos haletos e pseudo-haletos, os estudos iniciais no Instituto de Química foram realizados por SENISE¹ quando analisou o comportamento dos íons cobalto(II) em presença de azoteto de sódio, NaN_3 .

Nessa linha de pesquisa iniciada por SENISE² diversas publicações são encontradas entre as quais desta-

ca-se a colaboração de NEVES³⁻⁶.

NEVES⁷ estudou o comportamento de diversos cátions em soluções contendo azoteto, visando determinar as características eletroquímicas desses sistemas. Entre os íons considerados destaca-se a presença do cobalto(II) e níquel(II). Este extenso trabalho abriu perspectivas para novos estudos que se encontram publicados em teses ou artigos⁸⁻¹⁵.

Em relação aos sistemas Co(II)/N_3^- e Ni(II)/N_3^- , objetos do presente trabalho, diversos estudos foram realizados neste Instituto¹⁶⁻¹⁸. Diferentes objetivos delinearam estes trabalhos e como se observará na próxima parte desta tese, onde são discutidas e relacionadas as publicações existentes sobre esses sistemas, não se encontra um estudo completo visando a determinação da composição dos mesmos e as constantes de estabilidade dos complexos existentes em equilíbrio.

A realização deste trabalho tem como objetivo, então, dar continuidade aos estudos já realizados para os sistemas cobalto(II)/azoteto e níquel(II)/azoteto visando, especificamente, a identificação dos complexos formados e a determinação das respectivas constantes de estabilidade.

Um estudo potenciométrico para o sistema Co(II)/N_3^- é apresentado na parte II desta tese. Obtiveram-se três conjuntos de constantes de formação para os complexos $[\text{Co(N}_3)_n]^{+2-n}$ e a escolha de um destes, pelo melhor ajuste aos dados experimentais obtidos, permitiu calcular a composição percentual do sistema.

O mesmo estudo foi realizado para o sistema Ni(II)/N_3^- . Observou-se, no entanto, um comportamento diverso do apresentado pelo primeiro sistema estudado devido à formação de complexos polinucleares. Este fato conduziu à realização de um estudo monográfico (parte III) sobre a formação de complexos polinucleares, envolvendo aspectos estruturais e experimentais.

Finalmente, devido à complexidade do sistema Ni(II)/N_3^- , três estudos complementares (potencio, conduto e espectrofotométrico) foram realizados para verificar a formação de espécies polinucleares, em condições de excesso de metal em relação à concentração de azoteto.

P A R T E I

O PSEUDO-HALETO AZOTETO E OS ÍONS COBALTO(II) E NÍQUEL(II)

I.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O ÁCIDO AZOTÍDRICO E SEUS COMPOSTOS.

A química do grupo azido teve seu início em 1866 quando GRIESS¹⁹ preparou o composto fenil-azida, contendo o grupo - N₃.

Após duas décadas, foi sintetizado por THEODORE CURTIUS²⁰ o azoteto de sódio e a partir deste, por destilação com ácido sulfúrico, em solução aquosa, o ácido azotídrico. Sintetizou, também, a partir do ácido azotídrico os primeiros sais inorgânicos, obtendo os azotetos de bário, prata e mercúrio(I). Determinou algumas propriedades desses compostos, citando entre elas o caráter explosivo do Hg₂(N₃)₂.

A preparação e determinação das propriedades de compostos inorgânicos contendo o grupo azido teve um desenvolvimento muito grande e, em 1904, DENNIS e BROWNE²¹ publicaram uma revisão sobre o ácido azotídrico e seus sais inorgânicos. Fazem uma referência à nomenclatura diversificada do ácido e consideram mais apropriada a nomenclatura análoga à dos ácidos dos halogênios, já que apresentam algumas propriedades semelhantes.

O processo de redução química do ácido azotídrico foi analisado, sendo identificados como produtos da redução a amônia e o nitrogênio. O ácido azotídrico apresenta propriedades oxidantes semelhantes ao ácido nítrico^{22,23}.

O radical azoteto, entre outros, apresenta semelhanças com os íons halogênicos. Os radicais N₃⁻, SCN⁻,

CNO^- e outros receberam, por isso, a denominação geral de "halogenóides" dada por BROWNE e colaboradores²⁴ e mais tarde, de "pseudo-haletos" dada por BIRCKENBACH E KELLERMANN²⁵.

As propriedades de alguns halogenóides, entre eles o azoteto, são apresentadas por WALDEN e AUDRIETH²⁶. Verifica-se também a formação de compostos interhalogênio-halogenóides²⁷ incluindo o N_3^- .

Em 1934, AUDRIETH²⁸ publica uma revisão completa sobre o ácido azotídrico e seus derivados inorgânicos, relativa a aspectos de preparação, estrutura e propriedades desses compostos.

Uma excelente revisão sobre o ácido azotídrico e seus sais é dada por MELLOR²⁹, sobre as propriedades físicas e químicas desses compostos. Os efeitos tóxicos do ácido azotídrico são também mencionados.

Dois outros artigos de revisão, com o mesmo objetivo, foram publicados por EVANS, YOFFE e GRAY³⁰ e GRAY³¹. No primeiro são relacionadas também as propriedades físicas de azotetos inorgânicos, além das propriedades químicas.

Em 1971, PATAI³² editou um conjunto de trabalhos, de diversos autores, sobre a química do grupo azido, na forma de compostos orgânicos e inorgânicos. São abordados aspectos estruturais, de síntese e das propriedades químicas desses compostos.

Quanto à estrutura do ácido azotídrico e seus derivados, muitos estudos tem sido feitos desde a preparação da fenilazida, em 1866¹⁹. Este composto foi mais tarde pre-

parado por FISCHER³³, ao reagir bases diluídas com o composto correspondente nitrohidrazina:

e com base nessa reação estabeleceu a estrutura cíclica ou de anel do grupo azido. Esta estrutura foi mais tarde aceita por CURTIUS²⁰ também para o ácido azotídrico, por ele sintetizado.

Essa estrutura cíclica, no entanto, foi abandonada quando TURRENTINE²², ao comprovar as propriedades reativas similares dos ácidos azotídrico e nítrico, propôs a existência do nitrogênio pentavalente, como era considerado no nítrico, e como estrutura: $\text{H}-\text{N}=\text{N}=\text{N}$.

LANGMUIR³⁴ foi o primeiro a apontar a similaridade entre as propriedades químicas e físicas dos cianatos e azotetos. Baseado, então, num isomorfismo entre os dois considerou a fórmula estrutural do íon azoteto como $(\text{N}=\text{N}=\text{N})^-$.

A estrutura proposta por TURRENTINE foi definitivamente abandonada quando HENDRICKS e PAULING³⁵ estudaram a estrutura dos azotetos de sódio e de potássio, por métodos de raios-X, e decidiram pela estrutura colinear do íon azoteto. Descartaram, então, a idéia de uma dupla e uma tripla ligação para o nitrogênio central.

A unidade N_3 em azidas metálicas e no ácido azotídrico é, então, considerada linear. No íon azoteto (si

métrico) as distâncias de ligação são iguais a 1,16 Å³⁶. Isto sugere a existência de três formas canônicas, ou seja

No caso do ácido azotídrico e das azidas covalentes, a distância N-N interna se aproxima da ligação N=N (1,20 Å), que corresponde a um decréscimo na distância N-N terminal. Isso significa que há duas formas canônicas predominantes para as azidas ligadas por covalência^{37,38}:

Em contraste às azidas covalentes ou iônicas, as configurações de equilíbrio das azidas de coordenação não são previsíveis. Este aspecto da formação de complexos com azoteto foi apresentado numa revisão de DORI e ZIOLO³⁹ onde os complexos foram classificados em três grupos:

I) complexos contendo um grupo azido ligado a um íon metálico;

II) complexos contendo um grupo azido funcionando como ligante-ponte entre dois íons metálicos, através do mesmo nitrogênio

III) complexos onde o grupo azido age como ligante-ponte entre dois íons metálicos através dos dois nitrogênios extremos

BECK e colaboradores sintetizaram e determinaram as propriedades de alguns complexos com azoteto, em meio orgânico⁴⁰, e que caracterizam os três grupos citados. Alguns dos complexos estudados, entre eles o $|\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4|_2|\text{Pd}_2(\text{N}_3)_6|$, o $|(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PPd}(\text{N}_3)_2|_2$ e o $|(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{N}_3)|_2$, apresentam o azoteto como ligante-ponte e foram caracterizados, através da determinação de seus pesos moleculares, como espécies dímeras^{41,42}.

FEHLHAMMER e DAHL⁴³ analisaram por difração de raios-X a estrutura do composto $|\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4|_2|\text{Pd}_2(\text{N}_3)_6|$. O ânion $|\text{Pd}_2(\text{N}_3)_6|^{2-}$ apresenta os dois átomos de paládio simetricamente ligados ao átomo terminal do azoteto formando um anel, Pd_2N_2 , com quatro membros. O complexo é classificado então dentro do grupo II. O grupo Pd_2N_2 e os 4 ligantes N_3^- que não funcionam como ponte apresentam uma estrutura quase planar. Verifica-se uma similaridade nos comprimentos de ligação do azoteto funcionando ou não como ponte, o que indica uma equivalência estrutural entre o azoteto ponte e o terminal. Isto sugere não haver uma apreciável mudança no grau de assimetria devido à coordenação de um azoteto terminal com um segundo íon metálico, pelo uso de um par de elétrons livre do átomo de N do N_3^- fazendo com que este seja um

ligante-ponte.

A habilidade de o íon azoteto funcionar como ponte entre dois íons metálicos de transição através de dois átomos de nitrogênio terminais foi proposta pela primeira vez por SNELLGROVE e KING⁴⁴ e HAIM⁴⁵ através de estudos cinéticos. Um exemplo desse comportamento é o dímero do complexo $\text{Cu}(\text{N}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$, estudado por raios-X⁴⁶, que apresenta predominantemente a estrutura, não planar, de anel com oito membros:

Os fatores que determinam a forma de ligação do íon azoteto como ligante-ponte em complexos binucleares, ou seja se coordenado através de um nitrogênio formando um anel com 4 membros ou através dos nitrogênios terminais num anel com 8 membros, ainda não são conhecidos³⁸. A primeira estrutura, no entanto, representa uma distância pequena entre os íons metálicos o que, sem dúvida, aumenta as repulsões não ligantes. Assim, a segunda estrutura torna-se mais favorável quanto ao fator estérico³⁹.

Um estudo comparativo entre os íons cianato (NCO^-) e azoteto⁴⁷ mostra aspectos estruturais e espectrais semelhantes, na formação de complexos. Ambos funcionam como ligante-ponte e através de um único átomo em complexos de Ni(II) e Mn(II) com 4-cianopiridina. O azoteto, no entanto, é coordenado a íons de prata através dos dois nitrogênios terminais, ao contrário do NCO^- . Os cálculos de distribui-

ção de carga eletrônica para cada átomo nos íons NCO^- , N_3^- , NCS^- e NCSe^- (nxy) evidenciam o comportamento duplo do N_3^- , NCS^- e NCSe^- e mostram o NCO^- com a maior parte da carga localizada no átomo de nitrogênio indicando a coordenação apenas pelo nitrogênio⁴⁸:

	Q_n	Q_x	Q_y
N_3^-	- 0,806	+ 0,612	- 0,806
NCO^-	- 0,7712	- 0,0442	- 0,1846
NCS^-	- 0,4826	+ 0,1943	- 0,7108
NCSe^-	- 0,3941	+ 0,2345	- 0,4463

I.2 - REVISÃO DA LITERATURA SOBRE OS SISTEMAS NÍQUEL(II)/AZOTETO E COBALTO(II)/AZOTETO.

Diversos estudos tanto estruturais como de coordenação ou eletroquímicos tem sido realizados em relação aos íons Co(II) e Ni(II) .

Observa-se, no caso do cobalto(II), a existência de uma série muito grande de trabalhos determinando a formação de complexos com haletos e pseudo-haletos e a relação entre as espécies formadas, as suas estruturas e a coloração das respectivas soluções⁴⁹⁻⁵⁵.

Soluções de nitrato cobaltoso, em misturas de

álcool etílico e água, sofrem variação de cor rosa para azul quando a elas se adiciona ácido clorídrico⁵⁶. A estabilidade da coloração azul aumenta gradativamente com a concentração alcoólica e, ao mesmo tempo, a concentração necessária de HCl para tal estabilização diminui. Em soluções aquosas os complexos azuis são instáveis e formados apenas em alta concentração do íon haleto ($> 5 N$). Os complexos de Co(II) com Br^- , I^- e SCN^- apresentam comportamento análogo, verificando-se a formação de espécies $[CoX_4]^{2-}$.

As primeiras referências à preparação de compostos de Co(II) e Ni(II) com azoteto foram de CURTIUS e RISSOM⁵⁷ e CURTIUS e DARAPSKY⁵⁸. WÖHLER e MARTIN em 1917 sintetizaram e determinaram as propriedades dos compostos CoN_6 e NiN_6 ⁵⁹.

O comportamento de íons Co(II) em presença de N_3^- foi posteriormente estudado por SENISE, em 1957⁶⁰ que, observou a autooxidação de Co(II) em soluções contendo excesso de N_3^- e a formação de complexos de Co(III) com N_3^- numa razão de até 1:6. Essa autooxidação, que ocorre mesmo em meio levemente ácido, é um processo lento mas que pode ser consideravelmente acelerado pela presença de quantidades mínimas de sulfitos solúveis. Baseado nesse comportamento desenvolveu um método analítico para detecção de sulfitos.

SENISE^{61,1}, a seguir, estudou a formação de complexos em soluções de cobalto(II) e azoteto. Estas soluções sofrem mudança de cor, rosa a violeta, quando são a elas adicionados solventes orgânicos, mostrando um comportamento semelhante ao do tiocianato. Soluções contendo uma

relação alta entre as concentrações de azoteto e cobalto(II) mudam lentamente de cor, passando de vinho a amarelo-castanho. devido à oxidação do Co(II) a Co(III), o que não ocorre na presença de tiocianato. A espécie CoN_3^+ foi identificada e apresenta uma banda de absorção bem definida na região do ultravioleta, cujo máximo é em 290 nm. Em excesso de azoteto tem-se a formação da espécie $[\text{Co}(\text{N}_3)_4]^{2-}$, com estrutura tetraédrica.

Numa análise preliminar, SAINI e OSTACOLI⁶² estudaram a formação de complexos Co(II)/N_3^- e Ni(II)/N_3^- e comprovaram a formação das espécies CoN_3^+ e NiN_3^+ . Obtiveram também um valor aproximado ($\beta_1 \approx 10$) para a constante de formação dos complexos 1:1. Confirmaram a regra de IRVING-WILLIAMS⁶³ também para o caso do azoteto, encontrando um valor muito maior para a constante de formação de CuN_3^+ , em relação ao CoN_3^+ e NiN_3^+ .

Sob o aspecto estrutural verifica-se ser a configuração tetraédrica a mais favorável⁶⁴ para os complexos de Co(II). COTTON e GOODGAME⁶⁵ analisaram as características estruturais e eletrônicas das espécies $[\text{Co}(\text{N}_3)_4]^{2-}$ e $[\text{Co}(\text{NCO})_4]^{2-}$ confirmando a estrutura tetraédrica, sendo que os dois compostos apresentam ligações metal-ligante com significativo caráter covalente.

As características espectrais e estruturais de complexos de haletos e pseudo-haletos, e entre estes o azoteto, com íons Co(II) foram analisadas por diversos autores^{66,67}. As séries espectroquímica e nefelauxética foram, a partir daí, estabelecidas.

Os complexos de Co(II) e Ni(II) com azoteto foram também estudados por GUTMANN e LEITMANN⁶⁸, em diversos solventes orgânicos, através de medidas conduto, potencial e espectrofotométricas. No caso do cobalto, a espécie $[\text{Co}(\text{N}_3)_4]^{2-}$ foi identificada como a de número de coordenação mais alto e apresentando estrutura tetraédrica.

Quanto à coloração dos complexos de cobalto(II) observa-se que, geralmente, os complexos octaédricos são rosa, enquanto que os tetraédricos tem a cor azul⁶⁹. Os espectros de soluções de Co(II) e azoteto mostram uma banda de absorção a cerca de 500 nm, cuja intensidade é proporcional à concentração de íons Co(II), e é relacionada a uma transição no campo octaédrico. A banda que aparece em 290 nm torna-se mais intensa com adições crescentes de azoteto. A espécie predominante no sistema, em meio aquoso, é o complexo com a fórmula $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5\text{N}_3]^+$. A constante de formação desta espécie foi determinada em soluções contendo $[\text{N}_3^-] \gg [\text{Co}^{2+}]$ resultando um valor igual a 57,5 e, em soluções contendo $[\text{N}_3^-] = [\text{Co}^{2+}]$ uma constante igual a 3,0. O primeiro valor, muito alto, foi justificado em função da existência de outras espécies em equilíbrio, como 1:2, 1:3 e até 1:4. O valor muito baixo, três, para β_1 pode ter resultado da protonação do ligante para formar HN_3 .

Em meio aquoso também, SENISE e GODINHO^{16,70} determinaram por método espectrofotométrico a constante de formação da espécie CoN_3^+ , obtendo um valor igual a $5,3 \pm 0,1$. E, mais recentemente, GODINHO e STEIN⁷¹ redeterminaram nas mesmas condições, por método potenciométrico, a constante de

estabilidade do CoN_3^+ . Encontraram um valor igual a $5,8 \pm 0,5$ concordante com o previamente obtido.

SENISE e NEVES^{72,7} iniciaram os estudos polarográficos e potenciométricos sobre a complexação de íons azoteto com uma série de cátions metálicos. Para o cobalto observaram que os polarogramas de soluções de íons cobaltosos em azoteto de sódio, utilizado como eletrólito suporte, mostravam um deslocamento a potenciais mais positivos, havendo uma diminuição da irreversibilidade do sistema. Por oxidação química, obtiveram Co(III) que, em presença de azoteto, mostrou uma tendência mais pronunciada à formação de complexos do que o Co(II) . NEVES⁷ observou ainda que soluções do Co(II) em azoteto e ácido azotídrico produzem uma onda catalítica de alta intensidade.

Um estudo bastante detalhado sobre o mecanismo de formação de onda catalítica de Co(II) em soluções de azoteto/ácido azotídrico foi realizado por TOKORO e NEVES⁷³. Observaram que o componente catalítico da onda polarográfica aumenta com a concentração do ácido presente na solução. Identificaram o processo de redução do Co(II) como ocorrendo em duas etapas. A primeira reação de eletrodo é rápida, Co(II) e Co(I) , enquanto que a segunda, Co(I) a (0) , a etapa determinante da velocidade do processo, é a responsável pela redução irreversível dos complexos de Co(II) .

O comportamento do cobalto nos seus diversos estados de oxidação (0, I, II, III e IV) pode finalmente, numa abordagem mais geral, ser avaliado em algumas revisões da literatura⁷⁴⁻⁷⁸.

Em relação aos íons Ni(II), o comportamento quanto a sua coordenação a diferentes ligantes, incluindo o azoteto, foi inicialmente citado por CSÁSZÁR e BALOG⁷⁹. Os espectros de absorção do níquel(II) são analisados em função da basicidade do ligante e da estabilidade de alguns complexos formados.

Utilizando método competitivo, MAGGIO, ROMANO e PELLERITO⁸⁰ determinaram potenciometricamente a formação de complexos de Ni(II) em presença de azoteto. Nas faixas de concentração de ligante e de metal utilizadas não observaram a formação de complexos polinucleares e consideraram a existência, apenas, da espécie NiN_3^+ , cuja constante de estabilidade foi por eles determinada.

GUTMANN e LEITMANN⁶⁸ estudaram a formação de complexos de Ni(II) e N_3^- em diversos solventes orgânicos, chegando a diferentes resultados. Em acetonitrila, dimetilsulfóxido e fosfato de trimetila identificaram as espécies 1:2 e 1:4 e, somente em fosfato de trimetila, a espécie 1:6, de estrutura octaédrica.

A formação de complexos de níquel(II) com isotiocianato, cianeto e azoteto foi estudada em diversos solventes orgânicos e os resultados foram utilizados para analisar as propriedades doadoras desses solventes⁸¹. Em PDC e DMA observaram a formação do complexo $[\text{Ni}(\text{N}_3)_4]^{2-}$ tetraédrico enquanto que em DMSO, TMP e AN verificaram a formação de tetraazido complexos de estrutura pseudo-octaédrica. Finalmente, classificaram os três ligantes na ordem de suas capacidades doadoras: $\text{CN}^- > \text{NCS}^- > \text{N}_3^-$.

Uma estrutura octaédrica foi encontrada para o composto $K_4Ni(N_3)_6$, sintetizado por FRITZER e TORKAR⁸³. Os elétrons dos orbitais d do íon metálico apresentam-se delocalizados, havendo também efeitos de polarização do ligante. Estes efeitos favorecem o aumento da sobreposição (overlapping) e da covalência dentro do íon $[Ni(N_3)_6]^{4-} \cdot H_2O$, F^- e N_3^- são comparados e entre eles o azoteto aparece com maior polarização em relação a $[NiF_6]^{4-}$ e $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$.

SENISE e GODINHO⁷⁰ estudaram espectrofotometricamente a formação de complexos $Ni(II)/N_3^-$, evidenciada na região do ultravioleta pelo aparecimento de uma banda de absorção⁸³, com máximo em 293 nm. Determinaram a formação das espécies NiN_3^+ e $Ni(N_3)_2$, e calcularam a constante de estabilidade da primeira. Caracterizaram também, através de titulação condutométrica em meio aquo-acetônico, as espécies $Ni(N_3)_2$ e $Ni(N_3)_4^{2-}$.

EGGHART⁸⁴ fez um estudo semelhante, confirmando a formação de complexos de níquel(II) com azoteto pelo aparecimento de uma banda de absorção em 292 nm. O espectro de absorção do hexaaquoníquel(II) na faixa do visível foi, comparativamente, pouco alterado pela adição de azoteto de sódio. Foi evidenciada a formação da espécie NiN_3^+ e sugerida a existência de complexos com uma razão $N_3^-/Ni(II)$ mais alta em soluções contendo excesso de azoteto.

A primeira referência à formação de complexos binucleares de $Ni(II)$ com azoteto é de WERNER e BECK⁸⁵. Sintetizaram o complexo $[(diphos)Ni(N_3)_2Ni(diphos)]^{2+}$ a partir da espécie monômera fazendo o mesmo em relação aos íons iso-

eletrônicos Ródio(I) e Irídio(I). Neste caso os dois íons metálicos estão coordenados através de um íon azoteto enquanto que no complexo de níquel(II) a coordenação é feita por dois íons azoteto, formando um anel com quatro membros. O mesmo comportamento foi observado para complexos de paládio com N_3^- ou NCO^- . Este último é ligado aos dois íons de Pd(II) através do nitrogênio.

Os espectros de absorção de soluções de Ni(II) com azoteto em solventes orgânicos foram também estudados por ABU-EITTAH e ELMAKABATY⁸⁶. Verificaram que o íon $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ apresenta configuração octaédrica mesmo quando dissolvido em algum solvente orgânico, podendo apresentar-se com moléculas de água substituídas pelas do solvente. Quando se adiciona N_3^- , o deslocamento das moléculas de solvatação depende do solvente usado, encontrando-se complexos com uma razão de Ni(II)/ N_3^- de até 1:4, mas no caso da água somente uma molécula é deslocada. As espécies $[Ni(N_3)_n]^{+2-n}$ em meio orgânico apresentam constantes de formação bastante altas ($> 10^6$, até 10^{14} para $n = 4$).

Os mesmos autores⁸⁷ verificaram a dependência da formação de complexos Ni(II)/ N_3^- com a acidez do meio. Determinaram a constante de formação da espécie 1:1 encontrando um valor igual a 42,6. Este valor não se mantém constante à medida que a razão N_3^- /Ni(II) se torna muito grande, evidenciando a existência de complexos com teor de azoteto mais alto. Indicam também a existência de um caráter covalente maior no monoazido do que no aquocomplexo.

Estudos potenciométricos e calorimétricos fo-

ram feitos por AHRLAND e AVSAR⁸⁸ para o sistema $\text{Ni(II)}/\text{N}_3^-$. Os primeiros permitiram determinar as constantes de formação das espécies 1:1; 1:2; 1:3. Para isto, o tratamento dos dados foi feito até uma concentração livre de azoteto igual a ~ 120 mM onde não há evidências da formação de complexos polinucleares. Observa-se no entanto que, mesmo nessa faixa, há uma definição inicial da existência de espécies polinucleares. Para $|\text{N}_3^-|$ mais altas são definidas curvas diferentes de $\bar{n}/|\text{N}_3^-|$ vs. $|\text{N}_3^-|$ para diversas $\text{C}_{\text{Ni}^{2+}}$ mas que, praticamente, não se diferenciam em função da concentração de ácido presente nas soluções de medida. Este fato confirma, então, a formação de complexos polinucleares. Medidas calorimétricas mostraram entalpias crescentes para os complexos formados com coordenação pelo azoteto, fato já esperado pelo sucessivo enfraquecimento da hidratação do níquel(II). Entropicamente há, portanto, uma estabilização crescente para os três complexos identificados.

Um estudo polarográfico inicial foi feito por SENISE e NEVES⁷² para os íons níquel(II) em presença de azoteto de sódio, quando observaram um deslocamento de potencial a valores mais positivos, assim como uma diminuição na irreversibilidade da redução do Ni(II). O fenômeno é mais pronunciado na onda polarográfica do níquel do que em relação ao sistema análogo do cobalto(II). Verificaram também, devido à presença do azoteto, um aumento na diferença dos $E_{1/2}$ do cobalto(II) e do níquel(II).

A formação de pré-ondas durante a redução polarográfica de Ni(II) foi observada na presença de p-feni-

lenodiamina, assim como em presença de naftalenodiaminas e azoteto, sendo por estes catalisada⁸⁹. DANDROY e GIERST⁹⁰ concluíram que na redução dos íons de níquel as espécies eletroativas são complexos formados pelo níquel(II). Neste caso o azoteto não é fortemente adsorvido na superfície do mercúrio. Entretanto, esta possibilidade, apesar de desfavorável, deve ser considerada já que a velocidade da reação é suficientemente grande. Mas consideram também os autores que a redução do íon níquel(II), em presença de azoteto, envolve a formação de complexos mistos água-azoteto, mais facilmente reduzidos.

A formação de complexos prévia ao processo de transferência de carga e também o mecanismo de reação de eletrodo no sistema níquel(II)/azoteto foram estudados por KUTNER e GALUS⁹¹. Em estudos espectrofotométricos preliminares comprovaram a formação da espécie NiN_3^+ , determinando a sua constante de estabilidade. Detectaram também a formação de complexos com números de coordenação mais altos, até $[\text{Ni}(\text{N}_3)_4]^{2-}$. Utilizando processos de troca iônica concluíram pela existência de complexos aniônicos, portanto, com alto teor de azoteto. Em medidas polarográficas confirmaram a irreversibilidade na redução do Ni(II), verificando a formação de uma pré-onda após a adição de azoteto. O aumento da altura da pré-onda foi observado em função da concentração de azoteto até 0,10 M. Em soluções diluídas de azoteto a pré-onda apresenta um caráter cinético que juntamente com a ordem da reação de eletrodo depende da formação do complexo NiN_3^+ . Com base na ordem da reação estabeleceram que esta é a espécie que reage diretamente com o eletrodo. Sugerem,

ainda, que a reação de eletrodo se processa em duas etapas sendo lenta a transferência do segundo elétron. Por experimentos diversos, entretanto, encontram resultados contraditórios quanto à espécie que participa da reação de eletrodo; NiN_3^+ , $\text{Ni}(\text{N}_3)_2$ ou $\text{Ni}(\text{N}_3)_3^-$.

Paralelamente ao trabalho de KUTNER e GALUS, TOKORO⁹² num estudo detalhado sobre a existência de onda catalítica em soluções de cobalto(II), azoteto e ácido azotídrico pesquisou, também, o comportamento do níquel(II). Verificou, então, o aparecimento de uma corrente catalítica de elevada intensidade e que na presença de cobalto(II) não permite a análise da onda catalítica deste último. Um estudo mais pormenorizado sobre a onda catalítica do $\text{Ni}(\text{II})/\text{N}_3^-/\text{HN}_3$ foi realizado, a seguir, por TOKORO⁹³, comprovando a existência de duas ondas catalíticas. A primeira muito pequena, e muitas vezes imperceptível, está relacionada com a deposição do níquel e pode estar diretamente ligada ao ataque do amálgama de níquel pelo HN_3 , enquanto que a segunda onda apresenta intensidade muito maior, envolvendo outro mecanismo.

Em relação à formação de compostos de coordenação observa-se ainda que o $\text{Ni}(\text{II})$ forma diversos complexos polinucleares com ligantes-ponte.

JONASSEN e DOUGLAS⁹⁴, em 1949, estudaram a formação de complexos de níquel(II) com trietilenotetraamina (trien) e as respectivas estruturas. Através de métodos espectrofotométricos identificaram a existência das espécies $[\text{Ni} \text{ trien}]^{2+}$ e $[\text{Ni}_2 \text{ trien}_3]^{4+}$. Foram sintetizados os cloreto, nitrato e tetracloroplatinato do íon $[\text{Ni}_2 \text{ trien}_3]^{4+}$ e dis

cutidas as respectivas estruturas octaédricas e possíveis isômeros formados. Medidas de susceptibilidade magnética deram resultados compatíveis com a existência de dois elétrons desemparelhados em íons de níquel(II) com coordenação octaédrica.

SACCONI⁹⁵, por sua vez, dá detalhes experimentais sobre a obtenção de complexos binucleares de níquel(II) com derivados de dihidrazina. Os compostos obtidos são diamagnéticos, indicando uma configuração quadrado planar.

GOODGAME e VENANZI⁹⁶ estudaram os complexos $\text{Ni}(\text{Et}_2\text{N} \cdot |\text{CH}_2|_2 \cdot \text{NH}_2)_2\text{X}_2$, com $\text{X} = \text{BPh}_4^-, \text{BF}_4^-, \text{ClO}_4^-, \text{I}^-, \text{Br}^-, \text{NO}_3^-, \text{NO}_2^-, 1/2 \text{SO}_4^{2-}$ e NCS^- . Com os três últimos o Ni(II) forma complexos paramagnéticos enquanto que com as demais espécies forma complexos diamagnéticos. No caso do NCS^- , observaram através de dados magnéticos e espectrais a formação de uma estrutura octaédrica distorcida. Sugerem, então, a polimerização dessa unidade, o que estaria de acordo com a insolubilidade do composto em solventes orgânicos comuns. A função do NCS^- como ponte foi indicada através do espectro infravermelho do sólido.

As propriedades magnéticas e espectrais de alguns complexos binucleares de Ni(II) foram estudadas por diversos autores^{97,98}. O níquel aparece coordenado a radicais orgânicos e inorgânicos formando complexos mistos e mono ou binucleares.

A formação de complexos polinucleares é também observada nos diversos estudos⁹⁹⁻¹⁰⁴ sobre a hidrólise do Ni(II). Em um trabalho recente¹⁰⁵ a hidrólise do Ni(II)

foi estudada na presença de D_2O e encontrada a espécie $Ni_4(OD)_4^{4+}$ como a predominante. Este resultado é coincidente com o de outro trabalho para verificação da hidrólise em água leve¹⁰⁶. Foram, nos dois casos, determinadas as respectivas constantes de formação.

Finalmente, o comportamento geral do $Ni(II)$ ou do Níquel em outros estados de oxidação (0, I, III e IV) pode ser avaliado através de diversas revisões da literatura.

NYHOLM¹⁰⁷, em 1953, publicou uma extensa revisão sobre a estereoquímica, os aspectos estruturais na formação de complexos e os estados de valência do níquel. O estado bivalente é o mais favorável à formação de complexos, apresentando uma grande variedade de configurações espaciais. São analisadas detalhadamente as propriedades dos complexos tetra, penta e hexacoordenados. Nota-se também um desenvolvimento muito grande no estudo do níquel com valências 0, I, III e IV.

As características espectrais de uma série de complexos de $Ni(II)$ são analisadas, permitindo uma correlação com as respectivas estruturas tetraédricas, quadrado planares e octaédricas. Um grande número de complexos com o níquel(II) hexacoordenado é citado, incluindo espécies monoméricas e poliméricas com ligantes ponte^{67,108}.

Os complexos penta-coordenados de metais da primeira série de transição tem sido largamente analisados. Excetuando-se o cobre(II), os íons mais estudados são o níquel(II) e o cobalto(II)^{75,76}. Nota-se que, com raras exce-

ções, os complexos de níquel(II), cujas estruturas tem sido determinadas por raios-X, são formados com ligantes polidentados ou, menos frequentemente, com ligantes monodentados volumosos (exceto no caso do $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$). Essas estruturas são, portanto, consideradas incomuns e favorecidas pelo uso de ligantes polidentados e volumosos que dificultam a configuração octaédrica. São citados também os complexos polinucleares $\text{Ni}_2(\text{dtpa})_4$ e $\text{Ni}_3(\text{dtb})_6$.

Numa revisão da literatura, apresentada por NISHIDA e KIDA⁷⁷, são analisados os desdobramentos dos orbitais d de complexos quadrado planares de cobre(II), níquel(II) e cobalto(II). As magnitudes do desdobramento de orbitais d para o níquel(II) e cobalto(II) são praticamente as mesmas para um mesmo ligante mas, consideravelmente maiores para os complexos de cobre(II). Na região do visível, complexos de Ni(II) e Co(II) apresentam, com o mesmo ligante, uma banda de absorção na mesma posição.

Os três estados de oxidação menos comuns do níquel (I, III e IV) são mostrados numa extensa e primeira revisão feita por NAG e CHAKRAVORTY¹⁰⁹. São considerados os métodos de síntese, as estruturas, assim como as propriedades químicas dos complexos formados por esses íons de níquel.

Com diferença de apenas um ano foi publicada uma outra revisão da literatura sobre o níquel 0, I, II e III, dando-se maior evidência ao Ni(II)¹¹⁰. Uma das áreas atuais de maior desenvolvimento é a cinética e, portanto, justifica-se o estudo de uma espécie como o níquel nos seus

diversos estados de oxidação e compostos. No caso do Ni(II) são analisados aspectos estruturais e de síntese de complexos formados por ligantes mono e polidentados coordenantes pelo N, S, P ou O. São dadas referências, também, a complexos polinucleares com ligantes macrocíclicos.

P A R T E I I

ESTUDO POTENCIOMÉTRICO DO SISTEMA COBALTO(II)/AZOTETO

II.1 - GENERALIDADES

Publicações como as de SILLÉN e MARTELL⁹⁹ e YATSIMIRSKII e VASIL'EV¹¹¹ mostram o grande interesse dos pesquisadores em determinar constantes de estabilidade de compostos de coordenação. Em 1902, BODLÄNDER e FITTIG¹¹² publicaram um estudo sobre a formação do complexo $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ de grande importância na química analítica. Observa-se, entretanto, que o desenvolvimento maior nessa área foi a partir da década de 1940, marcada pela publicação da tese de JANNIK BJERRUM sobre a formação de complexos com aminas e o cálculo das respectivas constantes de estabilidade.

Diversas razões justificam a determinação de constantes de estabilidade de complexos, não sendo, na maior parte das vezes, objetivo único estabelecer a composição dos complexos. A determinação de valores numéricos que correspondem à extensão da formação dos complexos permite uma série de aplicações; como o cálculo das concentrações de diversas espécies em equilíbrio, ou de outras constantes de estabilidade e funções termodinâmicas, obtenção de propriedades espectroscópicas, como absorvidades molares, ou dados cinéticos e discutir uma série de fatores que determinam a formação dos complexos. Permitem ainda, o que é de grande importância, elaborar novos processos analíticos de separação ou de identificação, "convencionais" ou instrumentais.

A formação de um complexo mononuclear, MX_n , é determinada pela interação entre um íon metálico, M, e um

ligante, X, que pode ser uma molécula ou um ânion e que se comporta como uma base de LEWIS, ou um "doador" de elétrons.

A formação de complexos é, normalmente, estudada em meio aquoso. Deve-se considerar, então, que o íon metálico encontra-se fortemente complexado por moléculas de água e a coordenação do cátion a um outro ligante vai acontecer somente se este formar uma ligação mais forte do que a água. Ocorrerá, assim, o deslocamento de uma ou mais moléculas de água da esfera de hidratação do íon metálico. O número de moléculas de água deslocadas por um ligante depende naturalmente de uma série de fatores como características eletrônicas do metal e do ligante, número de átomos doadores no ligante, fatores estéricos e termodinâmicos.

A formação de complexos depende ainda das atividades relativas do íon metálico e do ligante, bem como da probabilidade de colisão entre as partículas. Pode-se considerar que a substituição das moléculas do solvente pelo ligante ocorre em etapas sucessivas e que a extensão de cada etapa destas é dada pela relação entre as atividades das espécies envolvidas, ou seja, pela respectiva constante de equilíbrio termodinâmica¹¹³. As constantes de equilíbrio termodinâmicas podem ser obtidas somente em determinadas condições, de acordo com o sistema em análise:

a) em soluções muito diluídas - concentrações dos eletrólitos menores do que 10^{-3} M - nas quais as atividades são praticamente iguais às concentrações,

b) em soluções levemente diluídas onde os coeficientes de atividade podem ser teórica ou semi-empiricamente

te obtidas, ou

c) em soluções de diferentes forças iônicas fazendo-se a extrapolação das constantes de equilíbrio obtidas, a uma diluição infinita.

A primeira condição somente se aplica a complexos de alta estabilidade, podendo ser o sistema amplamente analisado. Nas segunda e terceira condições encontra-se uma série de dificuldades na obtenção dos coeficientes de atividade individuais das diversas espécies em equilíbrio. Este problema torna-se mais acentuado quando são analisados complexos fracos ou moderadamente estáveis, cuja formação depende de uma concentração alta de complexante.

Tornou-se frequente, então, utilizar soluções contendo um eletrólito inerte em alta concentração de maneira que a concentração total de eletrólitos presentes nas soluções permanece constante (força iônica constante). A base deste método, já utilizado por BODLÄNDER no início deste século, está no princípio de BRØNSTED e PEDERSEN¹¹⁴ que estabelece que os coeficientes de atividade de todas as espécies iônicas, presentes em pequenas frações em relação à concentração total do eletrólito, são constantes num meio de força iônica total constante. O assunto é amplamente discutido em diversos textos como de BIEDERMANN e SILLÉN¹¹⁵ e de ROSSOTTI e ROSSOTTI¹¹⁶.

Um estudo bastante detalhado é também apresentado por BECK¹¹⁷, incluindo as propriedades necessárias ao eletrólito adequado para manter constante a força iônica de uma solução. O perclorato de sódio é o sal mais frequen-

temente utilizado e a sua substituição pelo sal do ligante aniônico pode ocorrer em até 20% sem variações consideráveis nos coeficientes de atividade, se a concentração total de eletrólitos é mantida em 3 molar.

Um estudo realizado nestas condições permite considerar as concentrações das espécies em moles/litro, em equilíbrios de complexação, ao invés de atividades obtendo-se, então, as constantes de equilíbrio estequiométricas ou condicionais.

A extensão de cada etapa sucessiva de formação de complexos mononucleares é, então, avaliada através de uma constante de equilíbrio estequiométrica (*):

Os produtos sucessivos das constantes de estabilidade individuais (K_n) fornecem as constantes globais de formação que, muitas vezes, são mais adequadas aos métodos experimentais utilizados na determinação de complexos. Os equilíbrios e as respectivas constantes de estabilidade

*Para maior simplificação, as cargas e a presença do solvente serão omitidas.

(β_n) são, então:

A determinação de constantes de estabilidade depende de determinações experimentais que forneçam as concentrações livres de metal e/ou de complexante em equilíbrio, além das concentrações totais evidentemente conhecidas. Há diversos métodos, baseados nas mais diversas propriedades físicas e químicas, que permitem fazer tais determinações - solubilidade, interação com solventes, elétricas, ópticas, coligativas, calorimétricas, etc.

Observa-se de maneira geral que os métodos potenciométricos são os mais frequentemente utilizados por serem de maior versatilidade e precisão¹¹⁸.

Detalhes experimentais e os respectivos processos de cálculo aplicados a cada método são encontrados, com profundidade, em diversos textos clássicos como: ROSSOTTI e ROSSOTTI¹¹⁶, BECK¹¹⁷, ROSSOTTI¹¹⁸, CROW¹¹⁹ e JONES¹²⁰.

Basicamente, a formação de complexos pode ser avaliada através de duas funções simples - número médio de ligantes e grau de complexação - determinadas através de uma série de métodos experimentais.

A seguir, serão dadas algumas informações sobre as funções matemáticas utilizadas nesta parte do trabalho e aplicadas à formação de complexos mononucleares.

II.2 - NÚMERO MÉDIO DE LIGANTES, $\bar{n}$

A concentração total ou analítica do íon metálico, C_M , é dada por:

$$C_M = |M| + |MX| + |MX_2| + \dots + |MX_n| = \sum_{i=0}^n |MX_i| \quad (4)$$

De forma análoga, a concentração analítica do ligante, C_X , é dada por:

$$C_X = |X| + |MX| + 2|MX_2| + \dots + n|MX_n| = |X| + \sum_{i=1}^n i|MX_i| \quad (5)$$

A relação de C_M e C_X com as constantes de equilíbrio é obtida utilizando-se $|MX_n| = \beta_n |M| |X|^n$ (da eq. 3), resultando:

$$C_M = |M| + \beta_1 |M| |X| + \beta_2 |M| |X|^2 + \dots + \beta_n |M| |X|^n \quad (6)$$

ou

$$C_M = |M| \sum_{i=0}^n \beta_i |X|^i$$

e

$$C_X = |X| + \beta_1 |M| |X| + 2\beta_2 |M| |X|^2 + \dots + n\beta_n |M| |X|^n \quad (7)$$

ou

$$C_X = |X| + |M| \sum_{i=1}^n i\beta_i |X|^i$$

A extensão da formação de complexos pode ser caracterizada, conforme descrito por BECK¹²¹ por uma função, introduzida por BJERRUM, chamada "função de formação" ou "número médio de ligantes", $\bar{n}$:

$$\bar{n} = \frac{C_X - |X|}{C_M} = \frac{|\text{ligante coordenado}|}{C_M} \quad (8)$$

Substituindo-se C_X e C_M através das equações (4) e (5), obtém-se:

$$\bar{n} = \frac{|MX| + 2|MX_2| + \dots + n|MX_n|}{|M| + |MX| + |MX_2| + \dots + |MX_n|}$$

que relacionada às constantes de estabilidade, através das equações (6) e (7), fornece:

$$\bar{n} = \frac{\beta_1 |X| + 2\beta_2 |X|^2 + \dots + n\beta_n |X|^n}{1 + \beta_1 |X| + \beta_2 |X|^2 + \dots + \beta_n |X|^n} \quad (9)$$

ou

$$\bar{n} = \frac{\sum_{i=1}^n i\beta_i |X|^i}{\sum_{i=0}^n \beta_i |X|^i}$$

Algumas observações podem ser feitas com relação ao número médio de ligantes na forma da equação (9). A determinação experimental da concentração de equilíbrio do ligante permite, sem o uso das concentrações analíticas de metal ou de ligante, o cálculo de $\bar{n}$ e este torna-se, então, uma função única da concentração de ligante livre. O conhecimento de pelo menos n diferentes concentrações de ligante livre permite calcular as constantes de estabilidade dos complexos em equilíbrio.

No caso de complexos mononucleares, pode-se observar graficamente a variação de $\bar{n}$ através de uma curva de formação única, $\bar{n}$ vs. $\log |X|$. O número médio de ligantes pode variar então de zero, quando não há complexação (onde $|X| = C_X$), a um número máximo que, em alguns casos, pode ser o próprio número máximo de coordenação do ligante ao íon metálico ou um número menor já que representa a existência de diversas espécies, MX_n , em equilíbrio e em concentrações diferentes.

II.3 - GRAU DE COMPLEXAÇÃO, $F_o(X)$

Além do número médio de ligantes uma outra função pode ser utilizada. O "grau de complexação" ou função de FRONAEUS¹²² que indica, também, a extensão da formação de complexos mas através de uma expressão mais simples que a de $\bar{n}$. É a relação entre a concentração analítica, C_M , do íon metálico e a sua concentração livre, $|M|$, em equilí-

brío:

$$F_o(X) = \frac{C_M}{|M|} \quad (10)$$

A relação de $F_o(X)$ com as concentrações das diversas espécies em equilíbrio pode ser obtida através da equação (4), resultando:

$$F_o(X) = \frac{|M| + |MX| + |MX|_2 + \dots + |MX_n|}{|M|} \quad (11)$$

e, a introdução das constantes de equilíbrio pode ser feita considerando-se $|MX_n| = \beta_n \cdot |M| \cdot |X|^n$ (eq. 3):

$$F_o(X) = 1 + \beta_1 |X| + \beta_2 |X|^2 + \dots + \beta_n |X|^n \quad (12)$$

Observa-se que o grau de complexação, $F_o(X)$, é, como o número médio de ligantes, função direta da concentração de ligante livre.

É natural que as características do sistema em estudo vão determinar o método experimental e o procedimento de cálculo a utilizar para determinar as respectivas constantes de estabilidade. A aplicação de uma ou outra função ($F_o(X)$ ou $\bar{n}$) pode ter vantagens diferentes. É interessante, então, conhecer a relação existente entre ambas e como a partir de uma delas se obtém a outra.

Na equação (9) observa-se que o denominador é igual à função $F_o(X)$, enquanto que o numerador pode ser re-

presentado pela derivada de $F_o(X)$ em relação a $|X|$ e multiplicada por $|X|$, ou seja:

$$\frac{\partial F_o(X)}{\partial |X|} \cdot |X| = \beta_1 |X| + 2\beta_2 |X|^2 + \dots + n\beta_n |X|^n \quad (13)$$

A equação (9) torna-se então:

$$\bar{n} = \frac{\frac{\partial F_o(X)}{\partial |X|} \cdot |X|}{F_o(X)}$$

ou, rearranjada, em:

$$\bar{n} = \frac{\partial F_o(X)}{F_o(X)} \cdot \frac{|X|}{\partial |X|} \quad (14)$$

Lembrando que $\partial Z/Z = \partial \ln Z$ e $\ln Z = 2,303 \log Z$ a eq. (14) é transformada em:

$$\bar{n} = \frac{\partial \log F_o(X)}{\partial \log |X|} \quad (15)$$

ou ainda,

$$\partial \log F_o(X) = \bar{n} \partial \log |X|$$

A integração da equação anterior no intervalo de concentração de ligante livre de 0 a $|X|$ resulta na função de FRO-NAEUS¹²²:

$$\log F_o(X) = \int_0^{|X|} \bar{n} \cdot d \log |X| \quad (16)$$

A mesma integração pode ser feita em intervalos menores de concentrações de ligante livre fornecendo:

$$\Delta \log F_0(X) = \int_{|X|_1}^{|X|_2} \bar{n} \cdot d \log |X| \quad (17)$$

Esta equação é muito importante pois permite obter valores de $\log F_0(X)$ por integração gráfica da curva de $\bar{n}$ vs. $\log |X|$.

II.4 - GRAU DE FORMAÇÃO DA ESPÉCIE

A interpretação de diversos fenômenos depende muitas vezes do conhecimento da proporção relativa das diversas espécies em equilíbrio num sistema. Uma outra variável denominada grau de formação foi, então, introduzida por BJERRUM, representando a fração de metal convertido em determinada espécie¹²¹:

$$\alpha_j = \frac{|MX_j|}{C_M} \quad (18)$$

ou, utilizando as equações (3) e (4):

$$\alpha_j = \frac{\beta_j |M| |X|^j}{|M| + |MX| + |MX_2| + \dots + |MX_n|} \quad (18a)$$

Portanto:

$$\alpha_j = \frac{\beta_j |X|^j}{1 + \beta_1 |X| + \beta_2 |X|^2 + \dots + \beta_n |X|^n} \quad (19)$$

Sendo o denominador desta equação igual a $F_o(X)$ pode-se considerar que:

$$\alpha_j = \frac{\beta_j |X|^j}{F_o(X)} \quad (20)$$

O somatório das diversas frações de metal representa a unidade:

$$\alpha_o + \alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_n = 1,$$

onde α_o é a fração de metal não complexado, ou seja:

$$\alpha_o = \frac{|M|}{C_M} \implies \alpha_o = \frac{1}{F_o(X)} \quad (21)$$

A equação (20) pode ser, então, reescrita como:

$$\alpha_j = \alpha_o \cdot \beta_j |X|^j \quad (22)$$

e através desta equação final pode-se chegar à composição percentual do sistema em análise.

Como se observa, então, as funções α_j , $F_o(X)$ e $\bar{n}$, relacionadas às constantes de equilíbrio dos diversos complexos existentes numa solução, são funções diretas da concentração de ligante livre.

II.5 - O TRATAMENTO GRÁFICO DE $F_0(X)$, PELO MÉTODO DE LEDEN

Diversos métodos tem sido propostos e utilizados para a obtenção de constantes de estabilidade de complexos mononucleares^{111,116-118}. A maior parte destes métodos está baseada no tratamento das funções de BJERRUM, LEDEN e FRONAEUS, sendo a escolha feita de acordo com as características do sistema e os dados experimentais disponíveis.

O método de LEDEN¹²³ baseia-se no tratamento da função $F_0(X)$, cujos valores podem ser diretamente obtidos quando se determina a concentração de metal livre ou indiretamente, a partir de $\bar{n}$, utilizando-se a equação de FRONAEUS (eq. 16).

A obtenção das constantes de equilíbrio, β_n , é feita através de extrapolações de funções sucessivas, $F_i(X)$, em curvas $F_i(X)$ vs. $|X|$, onde i varia de 1 a n ; já que $F_i(X)$, da mesma maneira que $F_0(X)$, é função direta da concentração de ligante livre. A partir de uma série de dados de $F_0(X)$ e as respectivas concentrações de ligante livre pode-se obter os valores correspondentes da primeira função sucessiva, $F_1(X)$. A primeira constante de estabilidade é, então, obtida graficamente através da extrapolação da curva $F_1(X)$ vs. $|X|$ a uma $|X|$ igual a zero.

Os valores de $F_1(X)$ são extraídos da equação (12), do seguinte modo:

$$F_1(X) = \frac{F_0(X) - 1}{|X|} = \beta_1 + \beta_2 |X| + \beta_3 |X|^2 + \dots + \beta_n |X|^{n-1} \quad (23)$$

Assim,

$$\lim_{|X| \rightarrow 0} F_1(X) = \beta_1$$

Conhecido o valor de β_1 , relativo à espécie MX, calcula-se os valores da função seguinte, $F_2(X)$:

$$F_2(X) = \frac{F_1(X) - \beta_1}{|X|} = \beta_2 + \beta_2 |X| + \dots + \beta_n |X|^{n-2} \quad (24)$$

com

$$\lim_{|X| \rightarrow 0} F_2(X) = \beta_2$$

Conhecido o valor de β_2 , repete-se o processo sucessivamente

Quando se chega ao penúltimo complexo existente em equilíbrio, MX_{n-1} , a respectiva função, $F_{n-1}(X)$, é linear em relação à $|X|$:

$$F_{n-1}(X) = \frac{F_{n-2}(X) - \beta_{n-2}}{|X|} = \beta_{n-1} + \beta_n |X| \quad (25)$$

Assim, o gráfico de $F_{n-1}(X)$ vs. $|X|$ é uma reta cujo coeficiente linear é igual a β_{n-1} e cuja inclinação representa β_n .

A última função, $F_n(X)$, é numericamente igual à constante β_n do último complexo, MX_n , e os seus valores representam uma reta paralela ao eixo das abscissas. O processo gráfico das extrapolações apresenta vantagens e desvantagens em relação aos métodos estatísticos, como foi observado por BOND¹²⁴ e TAVARES¹²⁵. Entre as suas vantagens podemos, no entanto, ressaltar que permite obter, principalmente, as informações preliminares sobre o número de espécies formadas e a ordem de grandeza das respectivas constantes; o que possibilita a aplicação posterior de métodos estatísticos.

Uma das preocupações no grupo de Química Analítica deste Instituto tem sido a de aprimorar os métodos de obtenção de constantes de estabilidade¹²⁶. O método de LEDEN tem sofrido algumas sofisticacões^{127,128}, assim como métodos estatísticos tem sido desenvolvidos¹²⁵⁻¹²⁹, para a minimização de erros e de tempo consumido no cálculo de constantes de formação de complexos.

II.6 - DETERMINAÇÃO DAS CONSTANTES DE ESTABILIDADE PARA O SISTEMA COBALTO(II)/AZOTETO.

A determinação de constantes de formação de complexos exige, como foi visto nos capítulos anteriores, a obtenção de algum parâmetro experimental; tal como a concentração de metal de equilíbrio ou a de ligante, que permita obter as funções auxiliares $F_0(X)$ ou $\bar{n}$.

Observa-se, entretanto, que a determinação experimental dessas concentrações de equilíbrio não pode, muitas vezes, ser feita de maneira direta, o que se aplica ao presente sistema. Isto ocorre devido à inexistência de eletrodos seletivos reversíveis e precisos que permitam um estudo potenciométrico direto da formação de complexos.

A formação de complexos MX_n pode, então, ser determinada por método indireto que se baseia na adição de uma terceira espécie (tal como H^+ , um segundo ligante L ou um segundo íon metálico M') que forme complexos ou espécies protonadas de composição e constantes de formação previamente estabelecidas.

A competição entre dois íons metálicos tem sido utilizada, neste Instituto, para estudar a formação de complexos¹³⁰. VELLOSO¹³¹ e MENDICELLI¹² analisaram a formação de complexos $Co(II)/SCN^-$ utilizando os sistemas $[Cd(SCN)_n]^{+2-n}/Cd(Hg)$ e $Hg(SCN)_4^{2-}/Hg$, respectivamente, como indicadores. As constantes dos complexos de Cádmio com tioscianato foram previamente determinadas nas condições experimentais estabelecidas para o estudo do sistema $Co(II)/SCN^-$. O consumo do ligante foi então analisado em soluções contendo os dois íons metálicos, o que permitiu obter as constantes de formação dos complexos de $Co(II)$.

No caso de dois ligantes diferentes em presença de um íon metálico, observa-se também uma competição mas que, em alguns casos, resulta na formação de complexos mistos do tipo MX_pL_q . GUTZ¹²⁹ e PETERS¹³² fizeram, respectivamente, estudos sobre os equilíbrios em sistemas mistos

Cd(II)/piridina/cloreto e Cu(II)/py/N₃⁻, Cu(II)/bipy/N₃⁻, obtendo as respectivas constantes de estabilidade. Detalhes maiores sobre diversos métodos competitivos podem ser encontrados em textos como os de JONES¹²⁰.

Na presença de íons H⁺ observa-se que uma grande parte dos ligantes constitui ácidos fracos e a complexação representa também uma competição, neste caso entre os prótons e o íon metálico em relação ao ligante. As constantes de estabilidade podem ser, então, obtidas através de medidas de pH, as quais constituem o método eletrométrico mais comum¹³³⁻¹³⁵. Um trabalho excelente foi apresentado por BATES¹³⁶ analisando os mais diversos aspectos envolvidos nas medidas de pH; desde considerações conceituais até fatores experimentais de fundamental importância.

Estudos potenciométricos sobre os equilíbrios químicos são feitos geralmente por meio de células do tipo:

Eletrodos metálicos e de amálgama podem ser utilizados como indicadores para uma série de íons metálicos. Os de amálgama são geralmente mais satisfatórios; são mais reversíveis e favoráveis desde que qualquer traço de oxigênio das soluções tenha sido eliminado. A concentração de uns poucos ligantes aniônicos, tais como haletos e sul-

fato, podem ser obtidas com eletrodos de segunda ordem tal como $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$. A utilização de eletrodos para íons metálicos e ânions simples tem aumentado sensivelmente pela introdução de eletrodos íon-específicos¹³⁷ mas, embora muitos deles funcionem satisfatoriamente, mesmo na presença de alta concentração de eletrólito suporte, torna-se necessário um desenvolvimento acentuado para que possam ser utilizados em trabalhos de precisão.

Eletrodos que respondem a íons hidrogênio são mais frequentemente usados do que aqueles que respondem a íons metálicos ou ligantes. A grande maioria dos estudos de equilíbrio em sistemas X, H^+ e $\text{M}, \text{X}, \text{H}^+$ tem sido realizada com eletrodo de vidro. O potencial da célula acima representada, que contém um eletrodo de vidro na semi-célula da direita, é dado por

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{F} \ln h + E_j$$

O termo $E^{0'}$, que inclui o potencial de referência da semi-célula, os potenciais padrão e assimétrico do eletrodo de vidro, e o termo considerado constante, $RTF^{-1} \cdot \ln \gamma_{\text{H}}$, mantém-se constante. O termo E_j representa o potencial total de difusão gerado em qualquer junção líquido-líquido dentro da célula; seu valor será mantido o mais baixo possível evitando-se grandes gradientes de concentração. O mesmo meio iônico deve então ser usado nas soluções das duas semi-células e na ponte-salina. Assim, quando somente uma pequena fração do cátion do eletrólito suporte é deslocado por H^+ ,

o valor de $(E^{O'} + E_j)$ apresenta-se frequentemente constante, indicando que E_j é desprezível. Entretanto, para um grau de deslocamento grande $(E^{O'} + E_j)$ varia com $|H^+|$.

No estudo de compostos de coordenação trabalha-se sempre em soluções de força iônica constante para determinar as constantes de estabilidade de complexos metal-ligante.

Se a complexação ocorre com competição entre o ligante e íons H^+ , o estudo pode ser efetuado através de medidas diretas de pH. Para esse fim, o sistema de medida deve ser calibrado com soluções de referência contendo uma concentração conhecida de íons H^+ em meio iônico constante e igual à solução de medida.

O eletrodo de vidro pode ser, então, satisfatoriamente utilizado - em condições experimentais adequadas - para acompanhar as variações de pH que ocorrem com a complexação. Atualmente existem eletrodos de alta precisão e sensibilidade e potenciômetros que permitem medidas com uma incerteza da ordem de 0,001 unidade de pH.

Em relação ao presente sistema, através de medidas de pH pode-se obter valores de $\bar{n}$ e concentrações de azoteto livre e, a partir destes, as constantes de estabilidade dos complexos $Co(N_3)_n^{+2-n}$, como será descrito adiante.

II.6.1 - Obtenção de concentração de ligante livre, pelo método competitivo, em sistemas do tipo X^-/HX , e cálculo de $\bar{n}$.

O íon azoteto, N_3^- , apresenta um comportamento que permite utilizar um método competitivo para verificar o seu grau de complexação com íons metálicos. Forma, na presença de íons H^+ , o ácido azotídrico, fraco, cuja constante de ionização é da ordem de 10^{-5} . O N_3^- age, então, como ligante em relação aos íons metálicos e como componente de uma solução tampão constituída pelo ácido fraco, HN_3 , e seu sal sódico, NaN_3 . Uma solução contendo NaN_3 e um ácido forte, este em concentração menor, constitui uma solução tampão cujas concentrações de equilíbrio podem ser obtidas através de balanços de massa¹³⁸ e da medida de pH. A relação entre as concentrações de equilíbrio, N_3^- e HN_3 , e o pH da solução é dada pela equação de HENDERSON-HASSELBALCH e permite obter o valor de pK ¹³⁹ do ácido azotídrico. Essa condição de equilíbrio pode ser alterada pela adição do íon metálico à solução tampão. A concentração de ligante diminui, devido à formação de complexos, e o pH da solução sofre uma alteração que representa a nova condição de equilíbrio.

No estudo do sistema $Co(II)/N_3^-$ efetuaram-se medidas de pH formal, ou condicional, em soluções contendo uma concentração analítica de azoteto variada e ácido perclórico (em concentração menor) para formar HN_3 . A estas soluções com força iônica 2,0 M, ajustada com perclorato de sódio, foram adicionados pequenos volumes de solução de co-

balto(II). A alteração do equilíbrio a cada adição do íon metálico permitia uma nova leitura de pH. Em suma, realizaram-se titulações de soluções tampões N_3^-/HN_3 com soluções de Co(II), mantendo a força iônica constante durante todo o processo e a temperatura em $(25,0 \pm 0,1)^\circ C$.

Utilizando as concentrações analíticas de trabalho, as medidas de pH (pH_1 e pH_2), os balanços de massa e a equação de HENDERSON-HASSELBALCH, pode-se fazer um tratamento rigoroso dos equilíbrios envolvidos e obter os valores de $\bar{n}$ e $|N_3^-|$.

Partiu-se sempre de um volume de solução contendo o íon N_3^- , $V_{N_3^-}$, de concentração analítica $C'_{N_3^-}$ e força iônica 2,0 M. Em seguida, adicionou-se um volume pequeno, V_H^+ , de solução padrão, C'_H^+ , de ácido perclórico, com a mesma força iônica, resultando a solução tampão e o primeiro valor de pH obtido (pH_1) que corresponde a:

$$pH_1 = pK_{HN_3} + \log \frac{|N_3^-|_1}{|HN_3|_1} \quad (26)$$

A seguir, adicionou-se um volume também pequeno, V_M , de solução de Co(II) de concentração C'_M ; resultando uma nova condição de equilíbrio e uma segunda medida de pH (pH_2) sendo:

$$pH_2 = pK_{HN_3} + \log \frac{|N_3^-|_2}{|HN_3|_2} \quad (27)$$

A concentração de ácido livre presente na solução estoque do íon metálico necessária para evitar hidrólise, $C'_{H^+,M}$, deve ser levada em conta na análise dos equilíbrios formados.

A comparação entre as duas condições de equilíbrio - antes e após a adição do íon metálico - deve levar em conta as diversas diluições provocadas pelas adições de ácido e de metal. Todos os cálculos devem referir-se, então, ao volume final:

$$V_T = V_{N_3^-} + V_{H^+} + V_M \quad (28)$$

e as concentrações analíticas iniciais devem ser corrigidas utilizando os respectivos fatores de diluição:

$$C_{N_3^-} = C'_{N_3^-} \cdot \frac{V_{N_3^-}}{V_T} \quad (29)$$

$$C_{H^+} = C'_{H^+} \cdot \frac{V_{H^+}}{V_T} \quad (30)$$

$$C_M = C'_M \cdot \frac{V_M}{V_T} \quad (31)$$

$$C_{H^+,M} = C'_{H^+,M} \cdot \frac{V_M}{V_T} \quad (32)$$

Cabe observar que a pequena diluição sobre a solução tampão inicial, provocada pela adição de metal, não afeta de maneir-

ra significativa o valor de pH_1 obtido já que este se refere ao logarítmo da razão das concentrações de N_3^- e HN_3 , e esta mantém-se constante, desde que se mantenha também a força iônica constante.

A solução tampão inicial formada com $\text{C}_{\text{N}_3^-}$ e C_{H^+} contém as espécies N_3^- , HN_3 e H^+ em equilíbrio. As respectivas concentrações podem, então, ser obtidas através de balanços de massa e do pH_1 medido:

$$|\text{H}^+|_1 = \text{antilog} (-\text{pH}_1) \quad (33)$$

$$|\text{N}_3^-|_1 = \text{C}_{\text{N}_3^-} - \text{C}_{\text{H}^+} + |\text{H}^+|_1 \quad (34)$$

$$|\text{HN}_3|_1 = \text{C}_{\text{H}^+} - |\text{H}^+|_1 \quad (35)$$

A equação (34) pode também ser escrita como:

$$|\text{N}_3^-|_1 = \text{C}_{\text{N}_3^-} - |\text{HN}_3|_1 \quad (36)$$

O valor de pK do HN_3 pode, então, ser obtido nessa primeira etapa já que:

$$\text{pK}_{\text{HN}_3} = \text{pH}_1 - \log \frac{|\text{N}_3^-|_1}{|\text{HN}_3|_1} \quad (37)$$

Essa condição de equilíbrio é deslocada quan-

$$|\text{HN}_3|_2 = |\text{HN}_3|_1 + C_{\text{H}^+,\text{M}} - \Delta|\text{H}^+| \quad (39)$$

sendo

$$\Delta|\text{H}^+| = |\text{H}^+|_2 - |\text{H}^+|_1 \quad (40)$$

Rearranjando a equação (27a) e substituindo a eq. (39), obtêm-se $|\text{N}_3^-|_2$:

$$\log |\text{N}_3^-|_2 = \text{pH}_2 - \text{pK}_{\text{HN}_3} + \log |\text{HN}_3|_2$$

ou

$$\log |\text{N}_3^-|_2 = \text{pH}_2 - \text{pK}_{\text{HN}_3} + \log (|\text{HN}_3|_1 + C_{\text{H}^+,\text{M}} - \Delta|\text{H}^+|) \quad (41)$$

e

$$|\text{N}_3^-|_2 = \text{antilog} \{ \text{pH}_2 - \text{pK}_{\text{HN}_3} + \log (|\text{HN}_3|_1 + C_{\text{H}^+,\text{M}} - \Delta|\text{H}^+|) \} \quad (42)$$

O número médio de ligantes dado pela equação (8):

$$\bar{n} = \frac{\text{ligante complexado}}{C_{\text{M}}} = \frac{|\text{N}_3^-|_{\text{cpx}}}{C_{\text{M}}}$$

pode ser obtido relacionando todas as concentrações obtidas e considerando os balanços de massa do ligante antes e após a adição de metal:

$$\text{sem metal: } C_{\text{N}_3^-} = |\text{N}_3^-|_1 + |\text{HN}_3|_1 \quad (43)$$

$$\text{com metal: } C_{\text{N}_3^-} = |\text{N}_3^-|_2 + |\text{HN}_3|_2 + |\text{N}_3^-|_{\text{cpx}} \quad (44)$$

Igualando (43) e (44) pode-se obter a $|N_3^-|$ consumida no processo de complexação:

$$|N_3^-|_1 + |HN_3|_1 = |N_3^-|_2 + |HN_3|_2 + |N_3^-|_{\text{cpx}} \quad (45)$$

Substituindo $|HN_3|_2$ da equação (45) pelo 2º termo da equação (39), tem-se:

$$|N_3^-|_1 + \cancel{|HN_3|_1} = |N_3^-|_2 + \cancel{|HN_3|_1} + C_{H^+,M} - \Delta|H^+| + |N_3^-|_{\text{cpx}} \quad (46)$$

e

$$|N_3^-|_{\text{cpx}} = |N_3^-|_1 - |N_3^-|_2 - C_{H^+,M} + \Delta|H^+| \quad (47)$$

Representando $(|N_3^-|_1 - |N_3^-|_2)$ por $\Delta|N_3^-|$ tem-se $|N_3^-|_{\text{cpx}} = \Delta|N_3^-| - C_{H^+,M} + \Delta|H^+|$ e a equação (8) torna-se:

$$\bar{n} = \frac{\Delta|N_3^-| - C_{H^+,M} + \Delta|H^+|}{C_M} \quad (48)$$

Os cálculos para obtenção de $|N_3^-|$ e $\bar{n}$, através dessa sequência de equações, foram efetuados com o auxílio de uma calculadora programável HP-97. Elaborou-se um programa (apêndice) para tratamento dos dados experimentais, utilizando-se os volumes de cada solução, as respectivas concentrações analíticas e os valores de pH medidos. O programa permite também avaliar a incerteza que ocorre nos valores de $\bar{n}$, $(s_{\bar{n}})$, resultante da incerteza atribuída às medidas de pH, ou seja; 0,002 unidades. O cálculo dessa in-

certeza é feito utilizando-se ($pH_2 + s_{pH}$) ao invés de pH_2 , na equação (42).

A TABELA I apresenta os valores de $\bar{n}$ e $|N_3^-|_2$, número médio de ligantes e concentração de equilíbrio do ligante respectivamente, obtidos experimentalmente e através da sistemática descrita. As concentrações de metal presentes nas soluções de medida foram 29,56; 48,78; 58,25 e 95,24 mM.

As soluções contendo concentrações de Co(II) maiores que 60 mM e concentrações elevadas de azoteto de sódio apresentavam uma turvação e mudança de coloração, de vinho para roxa. Essas alterações foram observadas em soluções contendo azoteto livre em concentrações maiores que 0,5 molar. Conforme o estudo realizado anteriormente por SENISE⁶¹ o precipitado formado pode ser $Co(N_3)_2$ (rosa) e $Na_2Co(N_3)_4$ (azul).

Através de borbulhamento de nitrogênio, o oxigênio foi cuidadosamente eliminado para evitar a oxidação de Co(II) a Co(III). Este forma complexos fortes com N_3^{-140} e a solução apresenta-se amarronzada com eventual formação de precipitado, em altas concentrações de azoteto.

Com a finalidade de obter valores de $\bar{n}$ mais exatos, utilizaram-se os valores de pK obtidos para cada solução de medida, ou seja, os valores individuais e não a média de todos os pK determinados. A principal razão desse procedimento é que a atividade da forma neutra (HN_3 , para este sistema) pode ser afetada pela presença de ligante livre, como foi discutido por BJERRUM¹⁴¹ para o sistema análogo da piridina, py/pyH^+ . Além disso, uma variação do po-

TABELA I - Valores experimentais obtidos para o sistema $\text{Co(II)}/\text{N}_3^-$, em $I = 2,0 \text{ M (NaClO}_4\text{)}$ e $T = (25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$.

Volume inicial = 20,0 ml contendo C'_{N_3} e C'_{H^+} = concentrações analíticas de N_3^- e H^+ .

$|\text{N}_3^-|_1$ e $|\text{N}_3^-|_2$ = concentração de ligante livre antes e após a adição de metal.

$C_{\text{H}^+, \text{M}}$ = concentração analítica de H^+ do metal, na solução de medida.

C_{M} = concentração analítica de Co(II) .

C'_{N_3} (M)	C'_{H^+} (M)	pH ₁	$ \text{N}_3^- _1$ (M)	pK	C_{M} (M)	$C_{\text{H}^+, \text{M}} \cdot 10^4$ (M)	pH ₂	$ \text{N}_3^- _2$ (M)	$\bar{n}$	$S_{\bar{n}}$
0,2000	0,1000	4,574	0,09524	4,574	0,09524	4,762	4,390	0,06265	0,3420	0,0030
0,2500	0,05000	5,188	0,1942	4,583	0,05825	2,913	5,074	0,1502	0,7540	0,012
0,3000	0,1000	4,895	0,1951	4,594	0,04878	2,439	4,801	0,1575	0,7705	0,0010
0,3000	0,1000	4,895	0,1905	4,594	0,09524	4,762	4,713	0,1259	0,6781	0,0015
0,4000	0,1000	5,095	0,2955	4,618	0,02956	1,478	5,041	0,2614	1,156	0,041
0,4000	0,1000	5,095	0,2912	4,618	0,05825	2,913	4,983	0,2257	1,125	0,018
0,4000	0,1000	5,048	0,2927	4,571	0,04878	2,439	4,961	0,2401	1,077	0,020
0,4000	0,1000	5,048	0,2857	4,571	0,09524	4,762	4,879	0,1946	0,9569	0,015
0,3500	0,05000	5,370	0,2912	4,588	0,05825	2,913	5,260	0,2274	1,096	0,019
0,6000	0,3000	4,596	0,2857	4,596	0,09524	4,762	4,422	0,1917	0,9870	0,009
0,4500	0,05000	5,498	0,3883	4,589	0,05825	2,913	5,399	0,3110	1,327	0,024
0,5000	0,1000	5,166	0,3902	4,564	0,04878	2,439	5,082	0,3224	1,390	0,019
0,5000	0,1000	5,166	0,3809	4,564	0,09524	4,762	4,999	0,2606	1,263	0,020
0,8000	0,4000	4,572	0,3810	4,572	0,09524	4,762	4,423	0,2707	1,158	0,013
0,5500	0,05000	5,589	0,4854	4,582	0,05825	2,913	5,489	0,3879	1,674	0,030
0,6000	0,1000	5,312	0,4854	4,613	0,05825	2,913	5,217	0,3912	1,617	0,031
0,6000	0,1000	5,253	0,4762	4,554	0,09524	4,762	5,098	0,3349	1,483	0,023
1,000	0,5000	4,565	0,4760	4,565	0,09524	4,762	4,411	0,3344	1,489	0,016
0,7500	0,05000	5,736	0,6796	4,580	0,05825	2,913	5,648	0,5583	2,083	0,044
1,000	0,1000	5,567	0,8737	4,613	0,05825	2,913	5,495	0,7425	2,254	0,059
1,050	0,05000	5,896	0,9709	4,582	0,05825	2,913	5,818	0,8161	2,656	0,064
1,100	0,1000	5,574	0,9524	4,574	0,09524	4,762	5,459	0,7345	2,288	0,051
1,250	0,05000	5,968	1,165	4,572	0,05825	2,913	5,899	0,9998	2,836	0,079
1,550	0,05000	6,064	1,456	4,568	0,05825	2,913	6,000	1,264	3,296	0,100
1,750	0,05000	6,118	1,650	4,565	0,05825	2,913	6,060	1,453	3,394	0,115
2,000	0,05000	6,178	1,893	4,562	0,05825	2,913	6,126	1,690	3,490	0,130

tencial de junção resultante da troca de íons perclorato por íons azoteto seria compensada usando-se esse pK condicional, calculado para cada solução tampão N_3^-/HN_3 .

Outras possíveis fontes de erro seriam a variação do potencial assimétrico do eletrodo de vidro e pequenos desvios da resposta NERNSTIANA, assim como pequenas quantidades de hidróxido residual nas soluções estoque de azoteto de sódio. A utilização do pK condicional permite compensar essas possíveis fontes de erro e a obtenção de resultados mais exatos.

As constantes de estabilidade dos complexos de cobre com piridina encontradas por BJERRUM foram por ele recalculadas¹⁴² considerando as variações da atividade da piridina. Este procedimento equivale então, ao da adoção de um pK condicional.

A FIGURA 1 apresenta a curva de formação, $\bar{n}$ vs. $|N_3^-|_2$, para o sistema. Como pode ser observado, os valores de $\bar{n}$ e $|N_3^-|_2$ obtidos para as diferentes concentrações de Co(II) representam uma única curva, evidenciando a inexistência de complexos polinucleares na faixa de concentração de metal empregada.

Obtidos os valores de $\bar{n}$ pode-se determinar as constantes de estabilidade dos complexos de Co(II)/ N_3^- . Sendo o número médio de ligantes máximo obtido igual a 3,4, pode-se concluir pela existência de pelo menos quatro espécies em equilíbrio e a determinação das respectivas constantes torna-se, então, mais apropriada se feita através da função $F_0(X)$.

FIGURA 1 - Curva de formação $\bar{n}$ vs. $[N_3^-]_2$ para o sistema Co(II)/ N_3^- . Temperatura = $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ e Força iônica = 2,0 M (NaClO_4). Concentração analítica de Ni(II) = 0 29,56; Δ 48,78; $\square$ 58,25 e $\bullet$ 95,24 mM.

Os valores de $F_0(X)$ podem ser obtidos pelo processo de integração da curva $\bar{n}$ vs. $\log |N_3^-|_2$. Esta integração pode ser feita utilizando-se a equação (17) ou por pesagem do papel milimetrado na área representada pela curva de formação.

As constantes de estabilidade podem, então, ser obtidas pelo método gráfico de LEDEN através das funções sucessivas $F_i(X)$. Pode-se, ainda, aplicar um outro método que consiste no tratamento dos diversos valores de $F_0(X)$ por cálculo matricial e foi desenvolvido, neste Instituto de Química, por MILCKEN¹²⁶.

II.6.2 - Obtenção dos valores de $F_0(X)$ por integração da curva de formação.

O processo de integração da curva de formação, $\bar{n}$ vs. $\log |N_3^-|_2$, baseia-se na equação (17) de FRO-NAEUS¹²² e deve ser iniciado com valores de $\bar{n}$ suficientemente baixos, que representem a predominância da primeira espécie e do cátion metálico não complexado. Esta condição é satisfeita quando o número médio de ligantes é inferior a 0,5. Neste caso a equação (9) fica reduzida a:

$$\bar{n} \cong \frac{\beta_1 |X|}{1 + \beta_1 |X|} \quad (49)$$

Relacionando-se a equação (12) com a anterior chega-se com facilidade à expressão que dá o valor integral residual¹⁴³ e que corresponde ao $F_0(X)$ inicial, $F_0(X)_i$, no processo de integração:

$$F_0(X)_i \cong \frac{1}{1 - \bar{n}} \quad (50)$$

Outros intervalos de integração, $\Delta \log F_0(X)$, são obtidos através da equação (17) e consecutivamente somados, partindo de $\log F_0(X)_i$.

Como pode ser observado na FIGURA 2, a integração de um pequeno intervalo da curva corresponde à soma das áreas de um retângulo e um triângulo sob o mesmo. Assim:

$$\Delta \log F_0(X) = \bar{n}_1 (\log |X|_2 - \log |X|_1) + \frac{(\bar{n}_2 - \bar{n}_1) (\log |X|_2 - \log |X|_1)}{2} \quad (51)$$

Para que se possa considerar como um triângulo a parte superior de cada incremento da curva (parte sombreada), é necessário tomar valores de $\Delta \bar{n}$ e $\Delta |X|$ pequenos, o que exige um grande número de valores de $\bar{n}$ e $|X|$. Estes podem ser obtidos por interpolação gráfica direta na curva de formação média, traçada com base nos pontos experimentais e em escala bastante ampliada para minimizar o erro do método.

Baseado nas equações (51) e (23) elaborou-se um programa para o cálculo dos valores de $F_0(X)$ sucessivos e os respectivos $F_1(X)$. Os valores de $\bar{n}$ e $|N_3|_2$ obtidos diretamente sobre a curva de formação, assim como os de $F_0(X)$

FIGURA 2 - Representação genérica da integração sucessiva de uma curva de formação ($\bar{n}$ vs. $\log |X|$), para obtenção de valores de $F_0(X)$.

e $F_1(X)$ calculados, são apresentados na TABELA II.

II.6.3 - Obtenção das constantes de estabilidade pelo método de LEDEN e refinamento.

O tratamento gráfico de LEDEN permite, como foi visto anteriormente, obter as constantes de estabilidade através das funções sucessivas $F_n(X)$, assim como conhecer o número de espécies em equilíbrio no sistema.

A principal crítica ao método de LEDEN refere-se ao erro cometido nas extrapolações gráficas; principalmente no caso das funções intermediárias que, frequentemente, apresentam uma dispersão alta em regiões de concentrações baixas de ligante, ou apresentam uma curvatura acentuada. Essa dificuldade encontrada nas extrapolações gráficas implica numa menor exatidão nos valores das constantes de estabilidade.

As constantes de estabilidade obtidas em primeira aproximação podem, no entanto, ser refinadas recorrendo-se a um processo de linearização das funções $F_n(X)$. Este consiste na subtração de alguns termos dessas funções reduzindo-as, então, a relações lineares cujo tratamento pode ser feito pelo método dos mínimos quadrados (regressão linear), conferido de uma alta exatidão.

Os dados de $F_n(X)$ que permitiram a primeira análise do sistema $\text{Co(II)}/\text{N}_3^-$ encontram-se na TABELA II.

TABELA II - Valores de $F_0(X)$ e das funções sucessivas $F_n(X)$, calculados para o sistema $\text{Co(II)}/\text{N}_3^-$.

$ \text{N}_3^- _2$ (M)	$\bar{n}$	$F_0(X)$ (**)	$F_1(X)$	$F_2(X)$	$F_3(X)$	$F_4(X)$	$F_5(X)$
0,01000	0,05560	1,059(*)	5,900				
0,02500	0,1396	1,158	6,320				
0,05000	0,2786	1,339	6,770				
0,07500	0,4170	1,541	7,216				
0,1000	0,5500	1,771	7,712				
0,1250	0,6700	2,030	8,236				
0,1500	0,7800	2,316	8,775				
0,1750	0,8850	2,634	9,334				
0,2000	0,9750	2,982	9,909	20,29			
0,2500	1,160	3,784	11,14	21,14			
0,3000	1,360	4,761	12,54	22,29			
0,3500	1,500	5,935	14,10	23,57	14,49		
0,4000	1,620	7,304	15,77	24,81	15,77		
0,5000	1,840	10,75	19,51	27,31	17,63		
0,6000	2,050	15,33	23,88	30,06	19,26		
0,7000	2,250	21,35	29,08	33,18	20,97	18,02	
0,8000	2,460	29,24	35,31	36,82	22,90	18,18	
0,9000	2,660	39,54	42,82	41,08	25,09	18,58	
1,000	2,870	52,91	51,91	46,06	27,56	19,20	
1,100	3,060	70,19	62,90	51,86	30,33	19,97	
1,200	3,190	92,11	75,93	58,40	33,25	20,74	4,740
1,250	3,260	105,1	83,30	61,96	34,77	21,13	4,841
1,300	3,300	119,4	91,08	65,56	36,20	21,42	4,875
1,400	3,380	153,0	108,6	73,39	39,21	22,04	4,944
1,500	3,420	193,3	128,2	81,55	42,03	22,45	4,915
1,600	3,460	241,5	150,3	90,28	44,86	22,81	4,814
1,700	3,500	298,0	174,7	99,33	47,55	23,05	4,679

(*) Valor inicial de $F_0(X)$ calculado através da equação 50.

(**) Valores obtidos a partir de $\Delta \log F_0(X)$ somados ao $\log F_0(X)$ inicial.

Como pode ser observado na FIGURA 3, a curva $F_1(X)$ vs. $|N_3^-|_2$ apresenta um trecho nitidamente linear, que corresponde ao intervalo de $\bar{n}$ de 0,14 a 0,67, onde há predominância da primeira espécie. Nesta região foi possível, então, obter o valor de β_1 aplicando o método dos mínimos quadrados para extrapolação da curva a $|N_3^-|_2$ igual a zero. O coeficiente angular obtido representa, neste caso, o valor β_2 . As duas constantes β_1 e β_2 , assim determinadas, correspondem a 5,85 e 18,5, respectivamente.

A FIGURA 4 mostra a variação de $F_2(X)$, calculado utilizando o β_1 encontrado, em função de $|N_3^-|_2$ e uma extrapolação incerta pois a curva apresenta uma curvatura acentuada, além de uma dispersão maior dos pontos na região próxima à origem.

Devido a essa incerteza, o valor de β_2 considerado para o cálculo de $F_3(X)$ será aquele obtido através da curva $F_1(X)$ vs. $|N_3^-|_2$, ou seja, o seu coeficiente angular e que, provavelmente é o que mais se aproxima do valor real.

A FIGURA 5 representa a função $F_3(X)$ vs. $|N_3^-|_2$. Evidencia-se nesta, também, um trecho linear, onde os valores de $\bar{n}$ variam de 1,5 a 2,46, e que pode ser tratado por mínimos quadrados obtendo-se coeficientes linear e angular iguais a 8,36 e 18,18 e, respectivamente, correspondentes a β_3 e β_4 .

A função $F_4(X)$, cujos valores foram obtidos a partir de β_3 e estão representados na FIGURA 6, mostra uma relação linear com $|N_3^-|_2$ indicando a existência de apenas mais duas espécies, ou seja, $|\text{Co}(N_3^-)_4|^{2-}$ e $|\text{Co}(N_3^-)_5|^{3-}$. Nes

FIGURA 3 - Extrapolação das funções $F_1(X)$ e $F_1'(X)$ vs. $[N_3^-]_2$ para obtenção de β_1 para o sis-
tema $Co(II)/N_3^-$.
(a) = $F_1(X)$ vs. $[N_3^-]_2$
(b) = $F_1'(X)$ vs. $[N_3^-]_2$

FIGURA 4 - Valores de $F_2(X)$ vs. $[N_3^-]_2$ para o sistema $Co(II)/N_3^-$.

FIGURA 5 - (a) Valores de $F_3(X)$ vs. $|N_3^-|_2$ para obtenção de β_3 para o sistema $Co(II)/N_3^-$.

(b) Valores de $F_3'(X)$, obtidos através da equação (56), vs. $|N_3^-|_2$.

FIGURA 6 - (a) Valores de $F_4(X)$ vs. $[N_3^-]_2$ utilizados para o cálculo de β_4 e β_5 para o sistema $Co(II)/N_3^-$.

(b) Valores finais de $F_5(X)$ cuja média fornece o valor de β_5 .

te caso, a função $F_4(X)$ pode ser diretamente tratada pelo método dos mínimos quadrados ou, considerando-se o valor de β_4 anteriormente obtido, pode-se calcular apenas o valor de β_5 já que as constantes β_1 , β_2 , β_3 e β_4 são, numa primeira aproximação, conhecidas. Adotou-se este último procedimento, calculando-se a função $F_5(X)$ a partir da equação (12), que se reduziu a:

$$F_0(X) = 1 + \beta_1 |N_3^-| + \beta_2 |N_3^-|^2 + \dots + \beta_5 |N_3^-|^5 \quad (52)$$

O valor de $F_5(X)$ pode ser obtido subtraindo-se alguns termos do respectivo $F_0(X)$ e dividindo-se por $|N_3^-|^5$, ou seja:

$$F_5(X) = \frac{F_0(X) - (1 + \beta_1 |N_3^-| + \beta_2 |N_3^-|^2 + \dots + \beta_4 |N_3^-|^4)}{|N_3^-|^5} = \beta_5 \quad (53)$$

Neste caso obtém-se diretamente a constante da espécie 1:5, em Co(II): N_3^- . O valor de β_5 médio resultou igual a 2,9. O tratamento da função $F_4(X)$ forneceria um valor mais baixo para β_4 (15,4) e um valor mais alto para β_5 (4,64), obtidos por regressão linear para $\bar{n} > 3,190$.

O refinamento das constantes foi, a seguir, efetuado utilizando-se as seguintes equações:

$$F'_1(X) = F_1(X) - (\beta_3 |N_3^-|^2 + \beta_4 |N_3^-|^3 + \beta_5 |N_3^-|^4) \quad (54)$$

onde

$$F_1(X) = \underbrace{\beta_1 + \beta_2 |N_3^-|}_{F'_1(X)} + \beta_3 |N_3^-|^2 + \beta_4 |N_3^-|^3 + \beta_5 |N_3^-|^4 \quad (55)$$

e

$$F'_3(X) = \frac{F_1(X) - (\beta_1 + \beta_2 |N_3^-| + \beta_5 |N_3^-|^4)}{|N_3^-|^2} \quad (56)$$

sendo

$$F'_3(X) = \beta_3 + \beta_4 |N_3^-| \quad (57)$$

O processo de refinamento consiste então no cálculo de $F'_1(X)$ com os valores iniciais de β_3 , β_4 e β_5 . Com os valores de $F'_1(X)$ recalcularam-se β_1 e β_2 , a seguir utilizados no cálculo de $F'_3(X)$, que permite obter, em segunda aproximação, os valores de β_3 e β_4 . Com as quatro constantes recalculadas obtém-se um novo β_5 . Repete-se o processo partindo de $F'_1(X)$ e até que os valores de β_n não mais variem.

A representação final das funções $F'_1(X)$ e $F'_3(X)$ e $F_5(X)$ está nas FIGURAS 3, 5 e 6, respectivamente.

O esquema abaixo mostra com maior clareza o procedimento utilizado:

Feito o refinamento, foram obtidos os seguintes valores finais das constantes para os complexos $[\text{Co}(\text{N}_3)_n]^{+2-n}$:

$$\beta_1 = 5,86 \text{ M}^{-1}$$

$$\beta_2 = 17,7 \text{ M}^{-2}$$

$$\beta_3 = 9,23 \text{ M}^{-3}$$

$$\beta_4 = 14,9 \text{ M}^{-4}$$

$$\beta_5 = 4,83 \text{ M}^{-5}$$

II.6.4 - Obtenção dos valores de $F_0(X)$ por pesagem de papel e determinação das constantes de estabilidade.

A integração da curva $\bar{n}$ vs. $\log|X|$ pode ser feita, de modo alternativo, através da pesagem do papel milimetrado¹⁴⁴ que corresponde à área representada pela curva. Essa integração feita também para trechos da curva permite obter os valores de $\Delta \log F_0(X)$.

Como pode ser visto na FIGURA 7 a curva de $\bar{n}$ vs. $\log|X|$ é dividida em trechos que são recortados e pesados. A massa de cada trecho é convertida em área (cm^2) através da pesagem de uma área conhecida de papel milimetrado considerada padrão. Por exemplo, se a massa de um padrão de 250 cm^2 é $1,78263 \text{ g}$; um cm^2 deste corresponde a $7,13052 \times 10^{-3} \text{ g}$. Se a massa do trecho A for, por exemplo; $0,42783 \text{ g}$, a área respectiva será de $60,00 \text{ cm}^2$. Esta área em cm^2 deve, então, ser convertida em $\Delta \log F_0(X)$, o que pode ser feito conside-

FIGURA 7 - Representação genérica da divisão da curva de formação em trechos que recortados e pesados fornecem, por comparação com padrão, os valores de $\Delta \log F_0(X)$.

rando a equação (51) aplicada a um trecho quadrado. Neste caso, a equação se reduz a:

$$\Delta \log F_0(X) = \bar{n} \cdot (\log |X|_2 - \log |X|_1) \quad (58)$$

A relação entre distância no papel e unidades de $\bar{n}$ e $\log |X|$ é dada pela escala em que a curva $\bar{n}$ vs. $\log |X|$ é feita. Por exemplo, se 5 cm no eixo das ordenadas correspondem a 1 unidade de $\bar{n}$, 1 cm corresponderá a 0,2 unidades de $\bar{n}$; enquanto que se 5 cm no eixo das abcissas correspondem a 0,05 unidade de $\log |X|$, 1 cm corresponderá a 0,01 unidade de $\log |X|$. A área de 1 cm² corresponderá, então, a 0,2 x 0,01, ou seja; 0,002 unidades de $\log F_0(X)$.

A massa de cada trecho pode então ser convertida diretamente em $\Delta \log F_0(X)$, através da seguinte relação obtida a partir do exemplo acima:

$$\begin{array}{lcl} 1 \text{ cm}^2 & \text{---} & 7,13052 \times 10^{-3} \text{ g} \text{ ---} 0,002 \text{ unidades de } \log F_0(X) \\ m_{\text{trecho}} & \text{---} & X \text{ unidades de } \log F_0(X) \end{array}$$

A TABELA III apresenta os valores das pesagens feitas para cada sub-área sob a curva $\bar{n}$ vs. $\log |N_3^-|_2$. Esta curva foi dividida em três trechos que foram representados em escalas diferentes, sendo, então obtidas referências de áreas diferentes ou, unidades padrão de $\log F_0(X)$ por cm² diferentes. Esses trechos compreendem as $|N_3^-|_2$ de 0,0100 a 0,200; de 0,200 a 1,00 e de 1,00 a 1,70. Cada trecho desses foi dividido em trechos menores cuja área foi obtida por pesagem e transformada nos respectivos $\Delta \log F_0(X)$. Os va-

TABELA III - Valores de $F_0(X)$, obtidos pelo método de pesagem, e das funções sucessivas $F_n(X)$ calculados para o sistema Co(II)/N_3^- .

$[\text{N}_3^-]_2$ (M)	peso (g)	$\Delta \log F_0(X)$	$F_0(X)$ (**)	$F_1(X)$	$F_2(X)$	$F_3(X)$	$F_4(X)$	$F_5(X)$
0,0100		0,024840	1,059(*)	5,900				
	0,13473	0,037031						
0,0250	0,22557	0,061998	1,153	6,120				
0,0500	0,22124	0,060808	1,330	6,600				
0,0750	0,21639	0,059475	1,530	7,067				
0,100	0,21247	0,058398	1,755	7,550				
0,125	0,20805	0,057183	2,007	8,056				
0,150	0,19590	0,053843	2,289	8,593				
0,175	0,19292	0,053243	2,592	9,097				
0,200	0,10603	0,10921	2,930	9,650	20,00			
0,250	0,09685	0,099759	3,767	11,07	21,68	10,59		
0,300	0,09171	0,094465	4,740	12,47	22,72	12,31		
0,350	0,08875	0,091416	5,892	13,98	23,79	13,60		
0,400	0,16491	0,16986	7,272	15,68	25,08	15,12	16,52	
0,500	0,14832	0,15277	10,75	19,51	27,71	17,36	17,71	
0,600	0,13807	0,14222	15,29	23,81	30,27	18,73	17,03	
0,700	0,13290	0,13689	21,21	28,87	33,17	20,20	16,70	
0,800	0,12542	0,12919	29,07	35,09	36,79	22,21	17,12	
0,900	0,12454	0,12828	39,14	42,38	40,81	24,20	17,43	
1,00	0,44003	0,12343	52,59	51,59	45,94	26,91	18,40	
1,10	0,41578	0,11662	69,87	62,61	51,78	29,77	19,33	
1,20	0,39728	0,11143	91,39	75,33	58,07	32,53	20,02	
1,30	0,38177	0,10708	118,8	90,62	65,36	35,64	20,87	2,987
1,40	0,35993	0,10096	152,1	107,9	73,04	38,58	21,48	3,205
1,50	0,34327	0,096282	191,9	127,3	81,10	41,38	21,91	3,266
1,60	0,32260	0,090484	239,5	149,1	89,66	44,14	22,27	3,288
1,70			294,8	172,8	98,32	46,64	22,43	3,195

(*) Valor inicial de $F_0(X)$ calculado através da equação 50.

(**) Valores obtidos a partir de $\Delta \log F_0(X)$ somados ao $\log F_0(X)$ inicial.

lores de $F_0(X)$ e $F_1(X)$ são também apresentados na TABELA III.

As constantes de estabilidade foram obtidas conforme a sequência já aplicada no capítulo anterior. Os dados de $F_n(X)$ que permitiram a primeira análise do sistema $\text{Co(II)}/N_3^-$ encontram-se na TABELA III.

As FIGURAS 8 e 9 mostram respectivamente as funções $F_1(X)$ e $F_3(X)$ vs. $|N_3^-|_2$. Os trechos lineares evidenciados nas mesmas foram tratados pelo método dos mínimos quadrados para obtenção de β_1 e β_2 e, a seguir, de β_3 e β_4 .

O valor de β_5 foi obtido, também neste caso através da equação (53).

O refinamento das constantes de estabilidade foi realizado da mesma maneira que no capítulo anterior, sendo as funções finais de $F'_1(X)$ e $F'_3(X)$ representadas, respectivamente, nas FIGURAS 8 e 9.

As constantes de estabilidade obtidas em primeira aproximação (conjunto A) e as constantes obtidas após o refinamento (conjunto B) são as seguintes:

	A	B
β_1	5,65	5,67
β_2	19,03	17,9
β_3	8,51	9,51
β_4	17,01	13,5
β_5	3,25	5,41

FIGURA 8 - (a) Valores de $F_1(X)$, calculados a partir de $F_0(X)$ obtido pelo método da pesagem, vs. $|N_3^-|_2$.
 (b) Valores de $F_1'(X)$, obtidos através da equação (54), vs. $|N_3^-|_2$ para o sistema $Co(II)/N_3^-$.

FIGURA 9 - (a) Valores de $F_3(X)$ vs. $|N_3^-|_2$ para obtenção do valor de β_3 para o sistema $Co(II)/N_3^-$.
 (b) Valores de $F'_3(X)$ vs. $|N_3^-|_2$.

II.6.5 - Cálculo das constantes de equilíbrio a partir de equações simultâneas niveladas.

Paralelamente aos métodos gráficos, imprescindíveis à detecção e exclusão de pontos experimentais afetados de grande erro, assim como à identificação do número de espécies em equilíbrio, os métodos que utilizam uma série de equações simultâneas tem sido amplamente utilizados. Estes métodos tem como principal vantagem minimizar os erros inerentes às extrapolações gráficas assim como o tempo consumido, fazendo uso de calculadoras programáveis.

Entre os diversos métodos de resolução de equações simultâneas obtidas a partir de dados potenciométricos, polarográficos ou espectrofotométricos¹⁴⁵ podemos destacar o método desenvolvido neste Instituto de Química, por MILCKEN¹²⁶, e que utiliza a função de LEDEN cujos valores nivelados representam um conjunto de equações simultâneas.

A utilização de um fator de nivelamento para as equações simultâneas é de extrema importância para que o sistema de equações seja compatível com as diversas constantes de equilíbrio. Na resolução de um sistema de equações com valores de $F_0(X)$ variando numa ampla faixa de ordem de grandeza, apenas os mais elevados se tornam significativos, afetando sensivelmente a obtenção das primeiras constantes de equilíbrio, como β_1 e β_2 , tendo em vista que para estas os valores de $F_0(X)$ mais baixos é que são representativos.

MILCKEN¹²⁶ propôs, então, um nivelamento de todos os valores de $F_o(X)$ através do fator:

$$f_i = \frac{F_o(X)_{\max}}{F_o(X)_i} \quad (59)$$

sendo $F_o(X)_{\max}$ o máximo valor que a função $F_o(X)$ adquire, correspondente também ao maior valor de $|X|$. Este valor nivela todos os valores de $F_o(X)$ ao valor máximo, conforme a equação abaixo:

$$F_o(X)_{\max} = F_o(X)_i \cdot f_i = f_i + \beta_1 |X| \cdot f_i + \dots + \beta_n |X|^n \cdot f_i \quad (60)$$

Este fator de nivelamento já foi aplicado com sucesso em diversos trabalhos, realizados no Instituto de Química além de já ter sido bem esclarecido e justificado^{125,127,130}.

O método de obtenção das constantes de estabilidade através do agrupamento de equações semelhantes à equação (60) consiste, essencialmente, das seguintes partes:

1. Obtenção de valores experimentais de $F_o(X)$, dentro de uma ampla faixa de concentração de ligante, e representativos para todos os complexos em equilíbrio.

2. Tratamento gráfico de LEDEN, para identificar o número de espécies presentes no sistema em estudo, assim como desprezar valores grosseiramente afetados por erros experimentais.

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

4. Resolução do sistema de equações através de cálculo matricial em calculadora programável, onde são obtidos os valores das constantes de estabilidade. Sistemas com até quatro equações podem ser facilmente obtidos e resolvidos utilizando uma calculadora HP-97.

O sistema Co(II)/N_3^- , nas condições em que foi analisado, apresenta a existência de cinco complexos em equilíbrio e a obtenção das respectivas constantes de formação, pelo método das soluções simultâneas, exigiria a elaboração de um sistema com cinco equações cuja resolução só pode ser feita com uma calculadora com mais recursos de programação. Considerou-se, então, conhecida a constante de formação do quinto complexo, $|\text{Co(N}_3)_5|^{3-}$, obtida no capítulo II.6.3, e fez-se a transformação da equação (60) a:

$$(F_0(X)_i \cdot f_i - f_i - \beta_5 |\text{N}_3^-|^5 \cdot f_i) = \beta_1 |\text{N}_3^-| \cdot f_i + \beta_2 |\text{N}_3^-|^2 \cdot f_i + \dots + \beta_4 |\text{N}_3^-|^4 \cdot f_i \quad (61)$$

Os valores de $F_0(X)$ disponíveis foram, então, divididos em quatro grupos, obtendo-se quatro equações semelhantes representando cada uma o somatório de cada grupo. Estas equações assim como os valores das constantes de

formação encontrados por resolução da matrix 4 x 4 encontram-se na TABELA IV.

II.6.6 - Cálculo de $\bar{n}$ e do respectivo erro percentual a partir das constantes de estabilidade e composição do sistema Cobalto(II)/Azoteto.

Os três métodos utilizados permitiram a obtenção de três conjuntos de constantes de formação, que se encontram reunidos no quadro abaixo.

	MÉTODO DE LEDEN (CÁLCULO)	MÉTODO DE LEDEN (PESAGEM)	MÉTODO MATRICIAL
β_1	5,86	5,67	5,67
β_2	17,7	17,9	19,5
β_3	9,23	9,51	6,52
β_4	14,9	13,5	15,8
β_5	4,83	5,41	4,83

O primeiro conjunto corresponde ao método de LEDEN aplicado aos valores de $F_0(X)$ obtidos por integração gráfica, enquanto que o segundo corresponde à aplicação do método de LEDEN usando os valores de $F_0(X)$ obtidos pelo método da pesagem. Devido aos erros inerentes ao segundo método, tais como diferenças de até 2% encontradas em diversas

TABELA IV - Matrix 4 x 4, para o sistema $\text{Co(II)}/N_3^-$, obtida com as equações simultâneas niveladas (eq. 61), para as quais usaram-se os valores de $F_0(N_3^-)$ e $|N_3^-|$ da tabela II e de β_5 igual a 4,83.

$7,39581 \cdot 10^2$	$= \beta_1 \cdot 8,87793 \cdot 10 + \beta_2 \cdot 1,14240 \cdot 10 + \beta_3 \cdot 1,57716 + \beta_4 \cdot 2,30033 \cdot 10^{-1}$		
$1,15319 \cdot 10^3$	$= \beta_1 \cdot 9,23459 \cdot 10 + \beta_2 \cdot 2,72314 \cdot 10 + \beta_3 \cdot 8,48391 + \beta_4 \cdot 2,77246$		
$1,35109 \cdot 10^3$	$= \beta_1 \cdot 5,02306 \cdot 10 + \beta_2 \cdot 3,33949 \cdot 10 + \beta_3 \cdot 2,31638 \cdot 10 + \beta_4 \cdot 1,67224 \cdot 10$		
$1,24898 \cdot 10^3$	$= \beta_1 \cdot 1,78603 \cdot 10 + \beta_2 \cdot 2,15602 \cdot 10 + \beta_3 \cdot 2,69398 \cdot 10 + \beta_4 \cdot 3,49313 \cdot 10$		
$\beta_1 = 5,67$	$\beta_2 = 19,5$	$\beta_3 = 6,52$	$\beta_4 = 15,8$

massas padrões utilizadas, erros nas massas de cada trecho de papel sob curva de formação e a soma de ambos fatores; as constantes a partir dele obtidas foram consideradas apenas para apresentar um modo alternativo de obtenção de valores de $F_0(X)$ por pesagem e de constantes de estabilidade dos complexos formados.

A escolha entre os dois conjuntos de constantes, provenientes dos métodos de LEDEN por cálculo e matricial, pode, então, ser feita através do cálculo inverso, ou seja; conhecidas as constantes calcula-se o número médio de ligantes através da equação (9) assim como o seu desvio relativo (E_0) em relação aos $\bar{n}$ experimentais, sendo:

$$E_0 = \frac{\bar{n}_{\text{exp.}} - \bar{n}_{\text{calc.}}}{\bar{n}_{\text{exp.}}} \times 100 \quad (62)$$

Os desvios dos valores de $\bar{n}$ calculados com os dois conjuntos de constantes e os desvios relativos percentuais assim como a média destes são apresentados na TABELA V. Os valores da média dos erros relativos (E_0) apresentam-se praticamente iguais (3,3%) para os dois conjuntos de constantes utilizados. Uma diferença maior pode, no entanto, ser observada quando se calculam os valores de $F_0(X)$, através da equação (52), e estes são comparados aos experimentais através do cálculo de seus erros relativos percentuais. Estes valores são apresentados na TABELA VI e conforme está indicado o método matricial apresenta como média dos erros relativos percentuais de $F_0(X)$ um valor menor (0,39)

TABELA V - Cálculo dos desvios ($\bar{n}_{\text{exp.}} - \bar{n}_{\text{calc.}}$) e dos erros relativos percentuais (E_g) dos valores de $\bar{n}_{\text{calc.}}$, considerando os valores das constantes obtidas pelo método matricial (*) e pelo método de Ledden (**).

$ N_3 _{\text{exp.}}$ (M)	$\bar{n}_{\text{exp.}}$	$(\bar{n}_{\text{exp.}} - \bar{n}_{\text{calc.}})$ (*)	E_g (*)	$(\bar{n}_{\text{exp.}} - \bar{n}_{\text{calc.}})$ (**)	E_g (**)
0,06265	0,3420	-0,016	-4,678	-0,017	-4,971
0,1259	0,6781	-0,002	-0,280	+0,003	+0,457
0,1502	0,7540	-0,035	+4,642	-0,028	-3,714
0,1575	0,7705	-0,050	-6,424	-0,043	-5,516
0,1917	0,9870	+0,030	+3,040	0,038	3,850
0,1946	0,9569	-0,011	-1,160	-0,004	-0,428
0,2257	1,125	+0,043	+3,822	+0,049	+4,356
0,2274	1,096	+0,008	+0,730	+0,014	+1,277
0,2401	1,077	-0,055	-5,107	-0,049	-4,550
0,2606	1,263	+0,063	+4,988	+0,068	+5,384
0,2614	1,156	-0,046	-3,979	-0,041	-3,547
0,2707	1,158	-0,074	-6,390	-0,070	-6,045
0,3110	1,327	-0,028	-2,110	-0,027	-2,035
0,3224	1,390	+0,001	+0,072	+0,002	+0,144
0,3349	1,483	+0,059	+3,978	+0,058	+3,911
0,3344	1,489	+0,066	+4,433	+0,066	+4,433
0,3912	1,617	+0,039	+2,412	+0,034	+2,103
0,3879	1,674	+0,104	+6,213	+0,100	+5,974
0,5583	2,083	+0,096	+4,609	+0,083	+3,985
0,7425	2,254	-0,126	-5,590	-0,141	-6,256
0,7345	2,288	-0,076	-3,322	-0,091	-3,977
0,8161	2,656	+0,133	+5,008	+0,120	+4,518
0,9998	2,836	-0,006	-0,212	-0,012	-0,423
1,259	3,205	0,000	0,000	+0,005	+0,156
1,264	3,296	+0,085	+2,579	+0,090	+2,731
1,453	3,394	-0,025	-0,737	-0,014	-0,412
1,690	3,490	-0,136	-3,897	-0,121	-3,467

$$\bar{d} = 1,556 \times 10^{-3} \quad \bar{E}_g = 3,34 \quad \bar{d} = 2,704 \times 10^{-3} \quad \bar{E}_g = 3,28$$

$$\pm 0,06715 \quad \pm 0,06577$$

TABELA VI - Cálculo dos erros relativos percentuais (E_g) dos valores de $F_0(X)$ calculados em relação aos de $F_0(X)$ experimentais. Utilizaram-se as constantes obtidas pelo método matricial (*) e pelo método de Leden (**).

$ N_3^- _2$ (M)	$F_0(X)_{exp.}$	E_g (*)	E_g (**)
0,01000	1,059	+0,032	-0,130
0,02500	1,158	+0,342	+0,025
0,05000	1,339	+0,436	+0,037
0,07500	1,541	+0,182	-0,158
0,1000	1,771	+0,048	-0,156
0,1250	2,030	-0,009	-0,043
0,1500	2,316	-0,156	-0,013
0,1750	2,634	-0,228	+0,084
0,2000	2,982	-0,368	+0,093
0,2500	3,784	-0,543	+0,148
0,3000	4,761	-0,226	+0,596
0,3500	5,935	+0,333	+1,197
0,4000	7,304	+0,613	+1,456
0,5000	10,75	+0,805	+1,480
0,6000	15,33	+0,499	+0,924
0,7000	21,35	-0,073	+0,093
0,8000	29,24	-0,577	-0,641
0,9000	39,54	-0,833	-1,082
1,000	52,91	-0,775	-1,153
1,100	70,19	-0,330	-0,786
1,250	105,1	+0,471	-0,024
1,500	193,2	+0,595	+0,168
1,700	298,0	-0,527	-0,835
		$\bar{E}_g = 0,39$	$\bar{E}_g = 0,49$

do que aquele apresentado pelo método de LEDEN (0,49). Isto permite considerar mais confiáveis, então, as constantes de formação obtidas pelo método matricial.

Uma outra avaliação dos dois grupos de constantes pode ser feita através da aplicação do teste "t" ou "Student" aos dois conjuntos de $\bar{n}$ calculados. A verificação se faz através da relação entre a média dos desvios ($\bar{d}$) apresentados em cada conjunto e o respectivo desvio padrão (s_d), sendo:

$$\bar{d} = \frac{\sum_i d_i}{N} = \frac{\sum_i (\bar{n}_{\text{exp.}} - \bar{n}_{\text{calc.}})}{N} \quad (63)$$

onde N é o número de valores considerados e

$$s_d = \sqrt{\frac{\sum_i (d_i - \bar{d})^2}{N - 1}} \quad (64)$$

O valor de "t" é, então, calculado a partir da seguinte equação:

$$t = \frac{\bar{d} \sqrt{N}}{s_d} \quad (65)$$

e comparado ao valor tabelado, em relação a N - 1 observações, para um nível de confiança previamente estabelecido¹⁴⁶. No presente trabalho estabeleceu-se um limite de confiança de 95% e para (N - 1) = 26 encontra-se um "t" teórico igual a 2,06. No quadro abaixo encontram-se os valores da média

dos desvios padrões assim como os valores de "t" calculados usando a equação (65) e os dados da TABELA V, para os dois conjuntos de constantes de estabilidade obtidos.

	$\bar{d}$	s_d	"t"
MATRICIAL	0,001556	0,06715	0,1204
LEDEN	0,002704	0,06577	0,2136

Neste caso também evidencia-se uma maior confiabilidade no método de obtenção de constantes de estabilidade por agrupamento de equações simultâneas niveladas, e resolução da matrix resultante, do que no método gráfico de LEDEN, visto que o valor de "t" encontrado é menor para o primeiro método. Serão adotadas então as constantes de estabilidade obtidas por este método.

A avaliação da incerteza no valor das constantes foi efetuada por cálculo direto de cada constante de estabilidade, a partir dos valores de $F_0(X)$, $F_n(X)$ e $|N_3^-|_2$. Os cálculos são efetuados, para cada constante, na região onde a respectiva espécie predomina e utilizando todas as outras obtidas pelo método matricial. O cálculo de, por exemplo, β_1 e β_2 é efetuado, respectivamente, através das seguintes equações:

$$\beta_1 = F_1(X) - \beta_2|X| - \beta_3|X|^2 - \beta_4|X|^3 - \beta_5|X|^4 \quad (66)$$

e

$$\beta_2 = F_2(X) - \beta_3|X| - \beta_4|X|^2 - \beta_5|X|^3 \quad (67)$$

Tomam-se então os valores de β_n calculados nas respectivas faixas de predominância e obtém-se a média de cada conjunto, $\bar{\beta}_n$. O mesmo cálculo pode ser efetuado partindo-se de valores de $F_0(X)$ recalculados a partir de valores de $\bar{n}$ (TABELA II) afetados de um erro de $\pm 3,3\%$ - erro percentual médio - (TABELA V). São obtidas então as funções $F_n(X)$ afetadas de erro, $F_n(X)_{af}$, e a partir destas uma série de valores de $\beta_{n(af)}$ obtidos em cada região de predominância dos complexos e, finalmente, a média de $\beta_{n(af)}$, $\bar{\beta}_{n(af)}$.

O erro percentual é obtido para cada constante $\bar{\beta}_n$ através da equação:

$$E_{\%} = \frac{\beta_n - \beta_{n(af)}}{\beta_n} \times 100 \quad (68)$$

e aplicado às constantes obtidas pelo método matricial.

Assim, os valores finais das constantes de estabilidade dos complexos $[\text{Co}(\text{N}_3)]^{+2-n}$, com os respectivos desvios, são:

$$\beta_1 = 5,67 \pm 0,20$$

$$\beta_2 = 19,5 \pm 2,1$$

$$\beta_3 = 6,52 \pm 4,66$$

$$\beta_4 = 15,8 \pm 2,0$$

$$\beta_5 = 4,83 \pm 0,31$$

Finalmente, a existência de diversas espécies em equilíbrio, assim como a composição percentual do sistema, pode ser verificada através do diagrama de distribuição na FIGURA 10 e construído com os valores de $\alpha_j \times 100$, obtidos utilizando-se a equação (22).

II.6.7 - Conclusões finais.

A constante de estabilidade obtida para a espécie CoN_3^+ , no presente trabalho, apresenta-se razoavelmente concordante com os outros valores encontrados na literatura provenientes de outros métodos e conforme pode ser observado analisando-se a TABELA VII. Em relação às constantes de estabilidade das outras espécies em equilíbrio, não foram encontrados dados na literatura para se fazer uma comparação. Há no entanto evidências da formação de outras espécies como $\text{Co}(\text{N}_3)_2$ e $\text{Co}(\text{N}_3)_4^{2-}$ 61,69.

A análise das constantes de formação encontradas mostra uma variação irregular. As duas primeiras evidenciam que as coordenações dos primeiro e segundo ligantes são favorecidas. Este comportamento sugere que um grande

FIGURA 10 - Diagrama de distribuição das espécies em equilíbrio no sistema $\text{Co(II)}/\text{N}_3^-$, calculado através das constantes de estabilidade da pág. 10.

TABELA VII - Valores de β_1 para o sistema $\text{Co(II)}/\text{N}_3^-$ obtidos por diferentes autores.

Método	I (M)	Meio	Temp. (°C)	β_1	Ref.
Espectrofotométrico	?	KClO_4	?	3,0	69
Espectrofotométrico	1,0	NaClO_4	25,0	$5,3 \pm 0,1$	70
Potenciométrico	1,0	NaClO_4	25,0	$5,8 \pm 0,5$	71
Potenciométrico	2,0	NaClO_4	25,0	$5,7 \pm 0,2$	(*)

(*) presente trabalho

fator entrópico está afetando a reação, o que realmente ocorre na formação da espécie neutra, menos hidratada, a partir de íons metálicos altamente hidratados. Em relação aos íons de Co(II) uma variação na hidratação pode envolver um mecanismo de esfera interna e externa, com um possível decréscimo no número de coordenação seis do $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ para quatro pela coordenação dos dois primeiros íons azoteto. Com base neste comportamento, a formação da terceira espécie não seria favorecida, o que é confirmado pelo baixo valor de β_3 encontrado.

O valor maior encontrado para β_4 está em concordância com o fato de a configuração tetraédrica conferir uma estabilização maior a complexos de Co(II) com quatro moléculas de ligante coordenado⁶⁷. Enquanto que o valor baixo de β_5 seria explicado em função da necessária mudança de configuração pela entrada do quinto ligante.

As soluções contendo Co(II) e N_3^- em concentrações maiores que 60 mM e 0,5 Molar, respectivamente, apresentavam uma turvação e mudança de coloração, de vinho para roxa. A alteração de cor deve-se à formação do complexo $\text{Co}(\text{N}_3)_4^{=}$ tetraédrico e de coloração azul⁶⁷. Esta variação já havia sido observada, por SENISE, para soluções em meio aquoso e, mais intensamente, em meio orgânico⁶¹.

Em relação à formação de onda catalítica do Co(II) em soluções de azoteto/ácido azotídrico, TOKORO e NEVES⁷³ observaram um aumento acentuado da corrente quando $\bar{n}$ tende a um valor próximo de 1. Para valores de $\bar{n}$ maiores a corrente catalítica segue aumentando mas, o faz com veloci-

dade menor. Observando-se, então, a curva de formação (FIGURA 1), traçada com base em valores de $\bar{n}$ calculados com as constantes de estabilidade obtidas, verifica-se que para $\bar{n} \approx 1$ tem-se uma concentração de azoteto livre aproximadamente igual a 0,2 M, que no diagrama de distribuição das espécies em equilíbrio, representado na FIGURA 10, corresponde a uma faixa de predominância das espécies $\text{Co}(\text{N}_3)^+$ e $\text{Co}(\text{N}_3)_2$.

Conforme observação feita também por TOKORO e NEVES⁷³ a diminuição da irreversibilidade na redução de íons $\text{Co}(\text{II})$ em presença de azoteto de sódio é mais acentuada quando se tem uma concentração de azoteto igual a 0,10 M. O diagrama de distribuição, FIGURA 10, mostra que nessa região tem-se uma contribuição máxima da primeira espécie, CoN_3^+ , que por ser catiônica deve ser mais fortemente absorvida na superfície do eletrodo, na região catódica de trabalho.

P A R T E I I I

FORMAÇÃO DE COMPLEXOS POLINUCLEARES - ESTUDO MONOGRÁFICO

III.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS

A formação de complexos dá-se pela reação entre duas ou mais espécies classificadas como átomos centrais ou núcleos e ligantes. Um complexo polinuclear apresenta mais do que um átomo central (núcleo) e um ou mais átomos ou grupos ligantes.

Considera-se, usualmente, o elemento mais eletropositivo como o átomo central de um complexo. Assim, em exemplos como Ag_2I^+ ou Ag_3I^{2+} e H_3PO_4 a prata e os íons H^+ são considerados átomos centrais enquanto I^- e PO_4^{3-} são os ligantes e os compostos de Ag^+ e H^+ citados são classificados como polinucleares.

Em relação à formação dos complexos polinucleares verifica-se que, de maneira geral, entre dois íons metálicos encontra-se um ligante que age como ponte. Há, entretanto, algumas exceções de complexos que contêm ligações metal-metal^{147,148}, podendo citar-se como exemplo mais comum o íon Hg_2^{2+} . Entretanto, devido à não dissociação do Hg(I) em solução, os complexos por êle formados são tratados como complexos mononucleares.

III.2 - ASPECTOS TEÓRICOS DA FORMAÇÃO DE COMPLEXOS POLINUCLEARES

A formação de complexos polinucleares deve-se

ao fato de um ligante coordenado a um íon metálico ter a habilidade de "doar" um segundo par de elétrons. Isto ocorre quando o átomo doador coordenado tem ainda um par de elétrons disponível, quando o número de grupos doadores no ligante excede o número máximo de coordenação do íon central, ou ainda quando o arranjo estérico dos átomos doadores de um ligante polidentado não permite que todos os átomos doadores sejam coordenados ao mesmo íon central.

O ligante ponte pode apresentar-se com diferentes características sendo classificado, segundo BECK¹¹⁷, como monoatômico ou poliatômico. Em complexos contendo um ligante ponte monoatômico o mesmo átomo doador é coordenado a dois íons centrais, por exemplo; $|\text{Ag} - \text{I} - \text{Ag}|^+$ ou $|\text{Zn} - \overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{O}}} - \text{Zn}|^{3+}$. Neste caso, somente átomos doadores contendo mais do que um par de elétrons disponível podem funcionar como ligantes ponte monoatômicos. Podem ser citados como exemplos os haletos, $\text{PtCl}_2 \cdot \text{NH}_3$ ou os ânions contendo os elementos dos grupos V (elementos N, P) e VI (elementos O, S). Oxigênio (OH^-) e nitrogênio (NH_2^-) também agem como ligante ponte em complexos formados em soluções aquosa e de amônia líquida¹⁴⁹⁻¹⁵¹.

No caso de ligantes ponte poliatômicos pode-se citar dois tipos. O primeiro em que os átomos doadores coordenados aos íons metálicos são vizinhos ou separados por um único átomo¹⁵²⁻¹⁵⁴. Por exemplo: $\text{Me} - \text{CN} \rightarrow \text{Me}$, $\text{Me} - \text{O} - \text{O} - \text{Me}$ ou $\text{Me} - \text{SCN} \rightarrow \text{Me}$. Os ligantes ponte poliatômicos podem, constituindo o segundo tipo, ser extremamente variados¹⁵⁵⁻¹⁶² apresentando os átomos doadores, coordenados aos diferentes íons

metálicos, separados por alguns, em certos casos por muitos, outros átomos. Neste caso a maioria dos trabalhos refere-se ao estudo de complexos polinucleares formados por ligantes como os ácidos poliaminopolicarboxílicos. A existência de tais complexos foi demonstrada por diversos métodos^{155-160,163}. A nuclearidade dos complexos (número de íons metálicos que os formam) é diferente mas, usualmente, formam-se somente complexos bi e trinucleares. Com etileno-diaminotetraacetato alguns íons metálicos e oxi-ânions formam complexos binucleares, por exemplo; U(IV), Tl(III), Sn(II) e Mo(VI). Em alguns casos a formação de complexos heterobinucleares foi também observada. Alguns exemplos foram dados por SCHMID e REILLEY¹⁶² ao demonstrarem por experimentos potenciométricos a interação do complexo Hg(II)-EDTA com vários íons metálicos bivalentes como Cu(II), Cd(II), Mn(II) e Ca(II). Para este tipo de ligantes, observa-se ainda que a estabilidade dos complexos polinucleares aumenta com o aumento do número de grupos funcionais¹⁶³.

Pode-se ainda classificar os complexos polinucleares como homopolinucleares ou heteropolinucleares. No primeiro os dois íons metálicos são idênticos enquanto que no segundo caso os complexos contêm dois ou mais íons metálicos diferentes.

Em relação aos complexos heteropolinucleares, conforme citado por BECK¹⁶⁴, WERNER já havia observado, em 1896, que a cor de complexos contendo Pt(II) e Pt(IV) é muito mais escura do que os correspondentes complexos mononucleares desses íons metálicos. O exemplo mais comum, no

entanto, é dado pelos hidróxidos de ferro. Hidróxido de ferro(II) é branco esverdeado e hidróxido de ferro(III) é vermelho amarronzado; hidróxido de ferro(II) - ferro(III) é preto. A condição de mesmo número atômico apresentada aqui não é, no entanto, necessária para que a formação de um complexo polinuclear seja acompanhada pelo aparecimento de uma cor escura. O complexo $\text{Cs}_2\text{Ag(I)Au(III)Cl}_6$ é muito mais escuro do que se esperaria sem a interação apresentada. Uma interação desse tipo é possível devido à estreita similaridade na configuração eletrônica dos dois íons metálicos envolvidos.

DAVIDSON e colaboradores¹⁶⁵⁻¹⁶⁸ analisaram as interações acima citadas encontrando uma tendência maior à formação de complexos binucleares intervalentes e, embora estes apresentem altas absortividades, suas estabilidades termodinâmicas são preferencialmente baixas e, até o momento, suas constantes de estabilidade não foram determinadas. Interações entre os íons Sb(III)-Sb(V) , Sn(II)-Sn(IV) , Cu(I)-Cu(II) e Fe(II)-Fe(III) foram encontradas em soluções aquosas de ácido clorídrico. Cabe observar que no último caso nenhuma interação foi observada entre os correspondentes aquo-complexos, isto é; a formação desses complexos só ocorre na presença de íons Cl^- ou de outros ligantes ponte. Da mesma maneira, nenhuma interação se observa entre os íons Fe(CN)_6^{4-} e Fe(CN)_6^{3-} ou entre os complexos tris-(fenantroli-na) ferro(II) e tris(fenantrolina) ferro(III).

A formação de complexos polinucleares envolve sempre reações de deslocamento e (ou) de condensação. Rea

ções características são as de formação de complexos polinucleares envolvendo hidróxido como ligante ponte. O átomo de oxigênio do grupo OH^- coordenado ainda é nucleofílico e é capaz de deslocar grupos lábeis, tais como a água de aquo-complexos. A interação mútua de dois hidroxoaquo-complexos pode resultar na formação de um di-ol complexo¹⁶⁹:

A facilidade com que esses processos ocorrem assim como as concentrações de equilíbrio das espécies condensadas dependem da concentração dos hidroxoaquo-complexos.

Este fator é particularmente importante no caso de cátions tetravalentes como Ti(IV), Th(IV), etc..

Se algumas posições de coordenação apresentam-se ocupadas por ligantes fortemente coordenados, por exemplo NH_3 , os produtos de condensação são complexos binucleares. Nestas reações, verifica-se que a etapa crítica é a perda de uma molécula de água do hidroxoaquo-complexo:

Se as posições de coordenação são ocupadas por moléculas de água, as etapas de ionização (dissociação ácida) e condensação podem se repetir, havendo formação de outras espécies além das binucleares. Se os equilíbrios são dinâmicos e as constantes de acidez são apropriadas, a formação de pontes de OH^- pode se repetir indefinidamente. A nuclearidade do sistema pode então variar continuamente, em função da concentração de íons H^+ em solução, desde aquo-complexos mononucleares em soluções ácidas até complexos polinucleares com número crescente de unidades repetidas, "links", até o estágio de agregação infinita representada pela deposição de um hidróxido ou de um sal básico.

As consequências desse conceito de condensa-

ção em soluções foram desenvolvidas e relacionadas a evidências experimentais numa série importante de trabalhos realizados por SILLÉN e colaboradores¹⁷⁰⁻¹⁷³.

GRANÉR e SILLÉN¹⁷⁴ mostraram que o equilíbrio envolvendo os íons de hidrogênio durante a deposição de óxidos de bismuto a partir de soluções de sais de bismuto poderia ser analisado permitindo obter uma idéia quantitativa das reações sucessivas envolvidas. Os resultados evidenciaram que quanto menor é a concentração de íons H^+ maior é a formação de cátions polinucleares, produtos da hidrólise, através da formação de pontes de oxigênio entre íons Bi^{3+} ; $|Bi_{n+1}O_n|^{(n+3)+}$ ou $|Bi(BiO)_n|^{(n+3)+}$. Outros exemplos de formação de hidroxocomplexos polinucleares mostram também a existência de reações de condensação¹⁷⁵⁻¹⁷⁹, tais como:

III.3 - IMPORTÂNCIA CINÉTICA DE COMPLEXOS POLINUCLEARES

Em muitas reações se o ligante é favorável, pode haver formação de um complexo ou série de complexos binucleares intermediários de reação. A existência destes complexos binucleares pode ser importante em reações catalíticas.

cas, como se observa em diversos processos principalmente de polimerização e de óxido-redução. Observa-se em todos os casos a participação de ligantes-pontes como o OH^- ou O^{2-} ou ainda ânions de diferentes tamanhos ou estados de oxidação.

A hidratação de complexos de haletos muitas vezes é catalisada por íons metálicos que mostram afinidade por haletos coordenados. Os íons Al(III) , Th(IV) e Fe(III) aceleram a hidratação de flúor-complexos^{180,181}, enquanto Tl(I) , Hg(II) e Ag(I) catalisam a reação dos complexos de haletos mais pesados¹⁸². Os mecanismos desses processos envolvem a formação de complexos binucleares como intermediários onde os haletos agem como ligante ponte.

Nos processos de polimerização observa-se também a formação de complexos polinucleares como intermediários. Alguns exemplos são os complexos de aminas polidentadas que agem como catalisadores em polimerizações envolvendo radicais livres de butadieno e estireno, em solução básica. Esses catalisadores desenvolvem colorações muito intensas que tem sido atribuídas a complexos binucleares com os metais em diferentes estados de oxidação e coordenados através de um ligante-ponte. A aplicação de complexos binucleares como catalisadores em reações de polimerização tornou-se, então, uma área muito ampla em estudos cinéticos¹⁸³.

Em relação às reações de óxido-redução envolvendo complexos, incluindo obviamente os aquo-complexos, observa-se de forma acentuada a formação de intermediários, geralmente binucleares e que catalisam o processo de troca de elétrons. Diversos estudos tem sido realizados e mecanis-

mos propostos, principalmente para os cátions Co(II e III) , Cr(II e III) , Fe(II e III) e Ru(II e III) ¹⁸⁴. Muitas dessas reações apresentam um mecanismo de esfera-interna como o clássico exemplo dos complexos de Co(III) e Cr(II) estudados por TAUBE¹⁸⁵. As espécies $\text{Co(III)(NH}_3)_5\text{L}$ agindo como oxidantes e contendo L, um ligante capaz de coordenar-se como ponte, ao reagir com aquo-complexos redutores, $\text{M}_{\text{aq}}^{2+}$ (onde $\text{M} = \text{Cr, V, Ru, Fe}$), provocam a formação de intermediários binucleares como $|(\text{NH}_3)_5 \overset{\text{III}}{\text{Co}} \dots \text{L} \dots \overset{\text{II}}{\text{Cr}}(\text{H}_2\text{O})_5|^{4+}$ e, além da troca de elétrons, permitem a coordenação do ligante somente ao outro íon metálico, já que os produtos obtidos são Co(II)(aq) e $\text{Cr(III)(H}_2\text{O)}_5\text{L}$.

Diversos outros estudos foram realizados em relação às reações de óxido-redução assim como ao comportamento de ligantes-ponte^{183,186-188}. BALL e KING¹⁸⁹ analisaram a influência de diferentes ligantes nas reações dos complexos de Cr(III) - fluoreto, cloreto, brometo, tiocianato e azoteto com Cr(II) . Estabeleceram, então, a ordem da eficiência desses ligantes em facilitar o processo de troca de elétrons: Br^- , $\text{N}_3^- > \text{Cl}^- > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{NCS}^- > \text{H}_2\text{O}$.

Segundo JONASSEN e RAMANUJAM¹⁸³ a formação de complexos binucleares é responsável por efeitos catalíticos em muitos sistemas, entretanto, não existe uma regra geral para explicar esse comportamento. A identificação de qual espécie - mono ou binuclear - é responsável por uma catálise efetiva é muito difícil, exigindo experimentos extremamente cuidadosos.

III.4 - DESENVOLVIMENTO DOS ESTUDOS DA FORMAÇÃO E DAS ESTRUTURAS DOS COMPLEXOS

Os primeiros trabalhos sobre complexos polinucleares catiônicos ou aniônicos, muitos dos quais de caráter preparativo e qualitativo, são apresentados em alguns textos^{190,191}. Mesmo antes de ALFRED WERNER, algumas fórmulas estruturais de compostos polinucleares foram sugeridas. Entretanto, as fórmulas de WERNER foram as primeiras explicadas com base numa interpretação correta sobre a estereoquímica desses compostos inorgânicos. Por exemplo, sua sugestão¹⁹²⁻¹⁹⁴, em 1907, que muitos sais "básicos" contêm pontes M-OH-M foi confirmada por estudos feitos posteriormente.

Através de estudos feitos por WERNER, PFEIFFER, JØRGENSEN e outros, foram conhecidos diversos compostos com átomos que funcionam como ponte, usualmente grupos OH^- , mas algumas vezes por outros grupos como NH_2^- , O^{2-} ou O_2^{2-} .

O primeiro a considerar o equilíbrio de formação de complexos polinucleares catiônicos, em solução, foi NIELS BJERRUM, em 1908, ao estudar a hidrólise de íons Cr^{3+} , especialmente através de medidas de condutância e com eletrodo de hidrogênio. Determinou as constantes de equilíbrio para a formação de CrOH^{2+} e $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, mas em algumas faixas de concentração observou que os dados experimentais somente seriam explicados pela existência de complexos de $\text{Cr}^{3+}/\text{OH}^-$ polinucleares. Em sua dissertação, apresenta as

constantes de equilíbrio das espécies $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Cr}_6(\text{OH})_{12}^{6+}$ e $\text{Cr}_{12}(\text{OH})_{30}^{6+}$.

Até 1947, somente quatro pesquisadores (três da Escandinávia) dedicaram sua atenção à determinação de constantes de equilíbrio na formação de hidroxocomplexos polinucleares, através da hidrólise de cátions:

- M. PRYTZ, 1928-1931 - $\text{Sn}_2(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Be}_2(\text{OH})_2^{2+}$
- A. HOLMQUIST, 1936 - $\text{Bi}_2(\text{OH})_4^{2+}$, $\text{Bi}_2(\text{OH})_5^+$
- H. HAGISAWA, 1939 - $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$
- K.J. PEDERSEN, 1943-1945 - $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Cu}_2\text{OH}^{3+}$, PbOH^+ , $\text{Pb}_2\text{OH}^{3+}$,
 $\text{Pb}_4(\text{OH})_4^{4+}$.

Um interesse maior sobre o estudo de equilíbrios de complexos polinucleares surgiu, somente, a partir de 1947, como pode ser observado numa revisão feita por SILLEN¹⁹⁵.

O primeiro estudo de um equilíbrio de um polianion foi feito por SPITALSKY¹⁹⁶, em 1907, para o cromato. Seus dados cinéticos somente poderiam ser explicados assumindo a presença das espécies CrO_4^{2-} , HCrO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Posteriormente, em 1962, estudos muito mais exatos¹⁹⁷ indicaram ser realmente aquelas as únicas espécies a predominar numa grande faixa de concentrações. A fórmula $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ foi também evidenciada pelas estruturas de compostos sólidos como $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Amplas evidências qualitativas têm sido encontradas sobre a formação de complexos polinucleares em so-

lução, até para elementos como V, Nb, Mo, W, B, mas a composição dos complexos tem sido até recentemente uma questão de muita incerteza e qualquer análise dos dados é difícil pelo fato de muitos complexos polinucleares serem formados simultaneamente. Para alguns heteropoli-íons estáveis, como $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, há evidências de estrutura obtidas por raios-X assim como métodos de preparação, desde 1930¹⁹⁸.

Principalmente nas últimas três décadas, numerosos exemplos de complexos polinucleares foram já identificados assim como diversos tipos tiveram suas estruturas determinadas por difração de raios-X. Pode-se classificá-los, então, em algumas classes:

- Complexos com ligantes ponte -OH ou -O-; os quais são bastante comuns em sistemas onde o solvente é a água. Um exemplo típico é o complexo de Th^{4+} , $\text{Th}_2(\text{OH})_2^{6+}$, determinado por HIETANEN e SILLÉN¹⁹⁹.

- Complexos com ligantes ponte do tipo: -NH₂- ou -NH-. São especialmente comuns nos complexos polinucleares de Co(III). Como exemplo pode-se considerar a mistura de complexos designada de sulfato de VORTMANN²⁰⁰.

- Complexos com ligantes ponte -O-O-. Constituem uma parte predominante em oxidações catalisadas por complexos metálicos, envolvendo oxigênio molecular. O exemplo mais fácil de se preparar é o pentaaminocobalto(III)-μ-peroxopentaaminocobalto(III), formado pela ação de oxigênio em soluções amoniacas de sais de Co(II): $2\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+} + \text{O}_2 \longrightarrow |(\text{NH}_3)_5\text{Co}-\text{O}-\text{O}-\text{Co}(\text{NH}_3)_5|^{4+} + 2\text{NH}_3$.

- Complexos com ligantes polidentados tais

como proteínas, polímeros sintéticos ou estruturais tais como as encontradas na hemoglobina. Qualquer espécie orgânica que contenha um grande número de grupos ligantes pode formar complexos polinucleares com íon metálicos. As propriedades gerais dessa espécie de complexos polinucleares são determinadas principalmente pela estrutura do agente coordenante. Exemplos típicos incluem complexos com ácidos poliméricos, aminas, etc.. Esses complexos, especialmente os complexos de cálcio, são de considerável importância sob o ponto de vista biológico assim como na verificação do papel do cálcio nos fluidos de um organismo.

- Complexos nos quais os íons haletos ou outros ânions como sulfato, acetato ou cianeto agem como ligantes ponte. Complexos nos quais os íons haletos agem como grupos ligantes são conhecidos no estado sólido mas tais pontes são destruídas por dissolução em água. Acetato, sulfato e cianeto funcionam também como ligantes ponte em muitos complexos mas apresentam-se estáveis mesmo em solução aquosa. Alguns cloretos, brometos e iodetos anidros apresentam-se na forma de complexos polinucleares. Como exemplo, tem-se as formas dímeras $(\text{FeCl}_3)_2$ e $(\text{AlCl}_3)_2$ ¹⁹¹, no estado gasoso, em que cada íon metálico é o centro de um tetraedro, e o PdCl_2 que no estado sólido consiste de infinitas cadeias de grupos PdCl_4 de estrutura quadrado planar²⁰¹. Complexos contendo grupos acetato como ligantes ponte foram também estudados. Sais férricos de ácidos monocarboxílicos geralmente não são simples. No acetato férrico a composição corresponde a $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$, mas as propriedades correspondem a

$|\text{Fe}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6|(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$, onde os acetatos ionizáveis podem ser deslocados sem haver destruição do íon complexo polinuclear²⁰². WEINLAND e HOLTMEIR²⁰³ encontraram três tipos de cátions nessa espécie de complexos polinucleares de Fe(III):

Um comportamento análogo foi observado para o crômio(III), encontrando-se complexos do tipo $|\text{Cr}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6\text{XY}|^{2+}$ onde X e Y são -OH ou H₂O.

Complexos onde o grupo cianeto age como ligante ponte são também encontrados. No azul da Prússia ou de Turnbull supõe-se esse comportamento do CN⁻ sendo as respectivas estruturas bastante semelhantes. O complexo de níquel $\text{K}_2|\text{Ni}(\text{CN})_3|$ é provavelmente constituído por espécies $\text{K}_4|\text{Ni}_2(\text{CN})_6|$ contendo o grupo CN⁻ agindo como ligante ponte. Um outro exemplo pode ser visto na estrutura do radical R_2AuCN , possivelmente tetramera:

Comportamento semelhante se observa para os complexos de Pd(II), Pt(II), Ni(II) e Cu(I) com cianeto^{191,204}.

O ligante azoteto também se apresenta como

ligante ponte em diversos complexos, cujas estruturas foram já determinadas. Alguns exemplos podem ser dados com os íons de Pd(II) ⁴¹⁻⁴³, Cu(I) ^{46,205}, Ni(II) ⁴⁷ e Mn(II) ^{47,206}.

Finalmente, complexos polinucleares são formados também com ligações metal-metal. Tais ligações são formadas por elementos que se encontram em estados de oxidação menos estáveis e podem representar uma interação fraca, como a encontrada entre átomos de níquel no composto sólido com dimetilglioxima, ou uma interação forte como no $\text{Mo}_6\text{Cl}_4^{4+}$ mantida mesmo em solução aquosa. Pode-se citar como exemplos também os complexos $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ e $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ^{191,201,207}.

A formação de complexos polinucleares não representa, no entanto, um interesse igual ao da formação de espécies mononucleares. Ao contrário, são considerados como um impedimento à determinação dos últimos. Algumas vezes, como na hidrólise do Cr^{3+} estudada por N. BJERRUM, os complexos polinucleares são formados em reações muito lentas enquanto que em outras, tais como para os complexos de cobre estudados por FRONAEUS, em sua dissertação, os complexos polinucleares são rapidamente formados. FRONAEUS eliminou essa "interferência" extrapolando seus dados a baixas concentrações, onde os complexos mononucleares predominam. Um procedimento similar foi seguido por AHRLAND¹⁷⁹ para a hidrólise do íon uranilo, embora os principais produtos de reação nesse caso sejam complexos polinucleares.

Em relação ao aspecto quantitativo da formação de complexos polinucleares, acredita-se que o primeiro

trabalho a desenvolver um mecanismo quantitativo foi o de GRANÉR e SILLÉN¹⁷⁴ em 1947, ao estudar a hidrólise de Bi^{3+} , explicada pela formação de complexos polinucleares $\text{Bi}_{n+1}\text{O}_n^{(n+3)+}$, numa série ilimitada. Posteriormente, BROSSET²⁰⁸ sugeriu para o íon alumínio a formação de complexos $\text{Al}_n(\text{OH})_{3(n-1)}^{3+}$ numa faixa ácida e $\text{Al}_n(\text{OH})_{3n+1}^-$ numa faixa alcalina de concentração. Observa-se, a partir destes, que o maior número de trabalhos dedica-se ao estudo de espécies polinucleares produzidos da hidrólise de íons metálicos²⁰⁹⁻²¹⁷. Em relação a estes íons, verifica-se que apresentam todos os tipos de estrutura eletrônica: s^2p^6 no Sc^{3+} , Th^{4+} e Al^{3+} ; $s^2p^6d^{10}$ no In^{3+} ; $s^2p^6d^{10}s^2$ no Bi^{3+} ; $s^2p^6d^{10-x}$ no Fe^{3+} e Cu^{2+} ; (f,d) s^2p^6 no U^{4+} e, finalmente os oxoíons UO_2^{2+} e VO^{2+} . Parece, então, que a formação de complexos polinucleares é uma propriedade melhor atribuída à água do que à estrutura eletrônica do cátion²¹⁸.

III.5 - COMPOSIÇÃO DOS SISTEMAS ENVOLVENDO A FORMAÇÃO DE COMPLEXOS MONO E POLINUCLEARES

Ao se estudar um equilíbrio entre dois ou três componentes e os complexos por eles formados tem-se como um dos objetivos identificar as espécies presentes na solução. Esse estudo é facilitado quando os complexos reagem muito lentamente, de maneira que eles podem ser separados e cada espécie estudada individualmente ou, num caso mais favorável, quando um complexo predomina numa certa faixa de con-

centração, não sendo consideradas as outras espécies.

É mais comum, entretanto, que diversos complexos polinucleares sejam formados e existam simultaneamente e com concentrações comparáveis, em equilíbrio. A análise deste equilíbrio é muito mais complicada para sistemas com espécies polinucleares do que para complexos mononucleares. Com uma série de complexos, ML_n (com $n = 0-N$), o número de complexos possível é usualmente pequeno, 5 ou 6 no máximo. Suas constantes de formação podem ser determinadas com um número relativamente pequeno de dados experimentais, já que em princípio somente a concentração analítica de ligante necessita ser variada. Naturalmente, duas ou três concentrações analíticas de metal seriam usadas na obtenção desses dados, para confirmar a inexistência de espécies polinucleares.

Mesmo com dois ligantes, o número de espécies possíveis, $ML_nL'_n$, não é muito maior: por exemplo, 5 para um número de coordenação máximo igual a 2, ou 14 para $N = 4$. Em tal caso os dois ligantes podem ser estudados separadamente e em outro experimento os dois ligantes misturados. Pode-se, também, fazer uma primeira estimativa para os valores de β (constantes de estabilidade) mistos por alguma fórmula aproximada, assumindo uma distribuição estatística¹³².

Com complexos polinucleares, M_pX_q , há muito mais possibilidades e menos indicações para calcular os valores das respectivas constantes de formação. Há 120 fórmulas possíveis (p,q) mesmo que nem p nem q sejam maiores que 10. Certamente, todas as combinações (p,q) não parecem

igualmente favorecidas mas não há, a priori, uma maneira de separar as predominantes ou prever a relação entre as várias constantes de formação. Assim, para se tomar uma decisão razoavelmente correta entre vários modelos, uma grande quantidade de dados experimentais e um tratamento mais apurado são necessários do que para um sistema estritamente mononuclear.

III.6 - EQUAÇÕES GERAIS QUE DEFINEM OS EQUILÍBRIOS DE COMPLEXOS POLINUCLEARES

A formação de complexos pode ser genericamente representada através do equilíbrio

onde, para simplificação foram omitidas as cargas das espécies envolvidas.

A constante de equilíbrio nesse caso é dada pela expressão abaixo:

$$\beta_{pq} = \frac{|M_p X_q|}{|M|^p \cdot |X|^q} \quad (70)$$

e a composição do sistema pode ser representada através dos balanços de massa aplicados ao metal e ao ligante envolvidos, ou seja:

$$C_M = |M| + \sum_{p=1}^P \sum_{q=1}^Q p |M_p X_q| \quad (71)$$

e

$$C_X = |X| + \sum_{p=1}^P \sum_{q=1}^Q q |M_p X_q| \quad (72)$$

onde C_M e C_X são as concentrações analíticas e $|M|$ e $|X|$ as concentrações de metal e ligante livres, respectivamente. O somatório que aparece nas equações (71) e (72) engloba todos os pares (p,q) possíveis excluindo (1,0) e (0,1) que correspondem a $|M|$ e $|X|$, respectivamente.

Utilizando-se a equação (70) pode-se substituir o termo $|M_p X_q|$ das equações (71) e (72) e introduzir as constantes de formação, resultando:

$$C_M = |M| + \sum_{p=1}^P \sum_{q=1}^Q p \cdot \beta_{pq} \cdot |M|^p \cdot |X|^q \quad (73)$$

e

$$C_X = |X| + \sum_{p=1}^P \sum_{q=1}^Q q \cdot \beta_{pq} \cdot |M|^p \cdot |X|^q \quad (74)$$

A extensão da formação de complexos pode ser evidenciada através da clássica função de BJERRUM "número médio de ligantes" que relaciona a concentração de ligante coordenado e a concentração analítica de metal¹²¹ e, no caso de complexos polinucleares, é representada por Z - denominação atribuída por SILLÉN²¹⁸ - e dada pela expressão:

$$Z = \frac{C_X - |X|}{C_M} = \frac{|X|_{\text{coordenado}}}{C_M} \quad (75)$$

Se somente complexos mononucleares são formados, $p = 1$ então, de acordo com a definição, Z representa o valor médio de q , $\bar{q}$. Se os complexos são representados por $M_m X_n$ e $m = 1$, então $Z = \bar{n}$.

No caso da existência, também, de complexos polinucleares, Z não é mais a média de qualquer coeficiente e o símbolo $\bar{n}$ ao invés de Z não é justificado. Por exemplo, se M e X formam apenas complexos mononucleares, MX_n , e o sistema apresenta predominância da espécie MX_2 , $Z = \bar{n} = 2$. Se, entretanto, existem complexos polinucleares escritos como $M_m X_n$ e uma solução contém principalmente $M_2 X_3$, então, nessa solução $Z = 1,5$ enquanto $\bar{n} = 3$.

III.7 - FATORES QUE AFETAM A DETERMINAÇÃO DE CONSTANTES DE ESTABILIDADE

A extensão da formação de cada complexo é dada pela equação (70) que deve relacionar as atividades das espécies envolvidas, ou seja, pela respectiva constante de equilíbrio termodinâmica¹¹³.

Tornou-se frequente, no entanto, analisar a formação de complexos em soluções contendo um eletrólito inerte em alta concentração de maneira que a concentração total iônica permanece constante (força iônica constante). As concentrações dos reagentes são mantidas suficientemente baixas quando comparadas às dos íons que compõe o meio iônico e as escalas de atividade são definidas de modo que, pa-

ra cada espécie, a razão atividade/concentração se aproxima da unidade. Neste caso a extensão da formação de cada complexo é dada pela relação entre as concentrações das espécies em equilíbrio, ou seja, pela constante estequiométrica ou de concentração. O assunto é amplamente discutido por BIEDERMANN e SILLEN¹¹⁵ e BECK¹¹⁷.

Os valores de constantes de equilíbrio termodinâmicas podem ser obtidos a partir de constantes estequiométricas fazendo-se a correção destas através da determinação dos coeficientes de atividades envolvidos, o que apresenta muitas dificuldades, ou extrapolando-se as constantes estequiométricas, obtidas em diversas forças iônicas, à diluição infinita. Entretanto, o mais comum é expressar as constantes de equilíbrio obtidas em determinadas condições, incluindo uma única força iônica.

Especialmente para sistemas que envolvem a formação de complexos polinucleares, a determinação de constantes de equilíbrio é bastante facilitada quando se trabalha num meio iônico constante, já que uma extrapolação à diluição infinita exigiria diversos conjuntos muito grandes de dados experimentais. Mesmo que o objetivo de um experimento fosse somente identificar as espécies formadas, os complexos polinucleares geralmente apresentam cargas elevadas e isto exigiria sensíveis correções nas respectivas atividades das espécies em equilíbrio em relação a um meio aquoso altamente diluído.

A grande vantagem do meio iônico constante é evitar, praticamente na totalidade, as variações nos coefi-

cientes de atividade. É, então, possível obter dados de equilíbrio tão bem definidos que permitem distinguir diferentes modelos de sistemas contendo complexos polinucleares.

Pode haver, no entanto, limitações no uso de um meio com força iônica ajustada, devidas à interação entre as espécies formadas e o eletrólito utilizado, e a não distinção entre diferentes espécies em equilíbrio. Estas interações e (ou) identificação podem em alguns casos ser evidenciadas por determinação de estruturas cristalinas por raios-X ou espectros moleculares. Pode-se citar como exemplo alguns produtos de hidrólise de íons metálicos que são usualmente representados como hidroxocomplexos, não havendo nada a respeito de suas estruturas, como no caso de $\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}^{6+}$, cujos dados experimentais são também compatíveis com os oxocomplexos como $\text{Bi}_6\text{O}_6^{6+}$ ou $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4^{6+}$. Já em meio iônico ajustado com NaClO_4 a concentração das espécies $\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}^{6+}$ é melhor representada pela soma das concentrações das espécies $|\text{Bi}_6\text{H}_{12}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{Na}^+)_y(\text{ClO}_4^-)_z|^{(6+y-z)+}$, evidenciadas em experimentos baseados em ultracentrifugação e difração de luz. A verificação da existência de tal interação pode ser feita através de estudos em diferentes meios iônicos e, quando possível, utilizando métodos que permitam obter as estruturas das espécies formadas.

Em estudos de equilíbrios hidrolíticos é frequente a mesma composição, mesmo em diferentes eletrólitos. INGRI^{219,220}, por exemplo encontrou as mesmas espécies - polímeros - e constantes de equilíbrio bastante similares,

em meios de NaClO_4 , LiBr , NaBr e KBr , 3 M. Por outro lado, os produtos indicados na hidrólise de UO_2^{2+} em meio de perclorato, nitrato e cloreto²²¹, apresentam alguma interação com o meio iônico e esta, em alguma extensão, influi nas estabilidades relativas dos complexos. Entretanto, parece não haver alteração das fórmulas das espécies predominantes, $(\text{UO}_2)_p(\text{OH})_q$.

Essa limitação do meio iônico pode, no entanto, ser transformada numa vantagem, aplicando-se o método do meio iônico próprio^{222,196} se uma das espécies reativas, por exemplo o íon metálico M, for utilizada para ajustar o meio. Neste caso, é impossível distinguir entre espécies contendo diferentes quantidades de M mas possível a distinção do número de ligantes, L. O método foi aplicado na determinação da hidrólise de Th^{4+} e UO_2^{2+} em soluções contendo uma concentração elevada do metal. Em ambos os casos, os dados foram explicados em termos de espécies H^+ , $(\text{H}^+)_{-1}$ e $(\text{H}^+)_{-2}$, ou seja; H^+ e espécies hidrolíticas com 1 e 2 OH^- . Da comparação de soluções com diferentes concentrações de M resultou que os hidroxocomplexos são provavelmente binucleares.

BURKOV e colaboradores²²³ estudaram a hidrólise do Ni^{2+} em meio iônico ajustado com NaClO_4 , mantendo $|\text{Ni}^{2+}|$ em diferentes valores fixados. Para cada $|\text{Ni}^{2+}|_{\text{total}}$, as soluções poderiam ser hidrolisadas com cerca de 0,01 OH^- por Ni^{2+} antes de ocorrer precipitação. A variação na composição geral da solução foi tão pequena que o método do meio iônico próprio poderia ser aplicado e os dados experimentais explicados pela existência de duas espécies H^+ e

$(H^+)_{-4}$. Isso indica a predominância do complexo com 4 OH^- . A comparação de diferentes curvas para diferentes $|Ni^{2+}|$ indicaram que o complexo predominante contém 4Ni, na fórmula $Ni_4(OH)_4^{4+}$. Existe talvez a dúvida sobre os coeficientes de atividade, se permanecem constantes quando as concentrações de Ni são variadas numa grande faixa. Isto pode, é claro, tornar suspeito o primeiro 4 na fórmula mas raramente o 4 relativo aos OH^- .

III.8 - MÉTODOS EXPERIMENTAIS PARA DETERMINAÇÃO DA FORMAÇÃO DE COMPLEXOS POLINUCLEARES

O objetivo da análise de um equilíbrio é, através de medidas experimentais adequadas, determinar a composição do sistema em estudo, conhecendo os valores de (p,q) , assim como as constantes de equilíbrio, β_{pq} , das espécies M_pX_q formadas numa quantidade significativa. Através de um "modelo" poder-se-ia chegar a um número de complexos e às constantes de estabilidade, através de um conjunto de valores (p,q,β_{pq}) . Deve-se, então, selecionar métodos experimentais que permitam distinguir entre vários modelos, ou seja, que forneçam dados adequados numa faixa, tanto quanto possível, grande de concentração para encontrar um modelo que apresente a melhor concordância com esses dados experimentais. Especialmente quando se trabalha com complexos polinucleares, é importante não conceber qualquer idéia prévia sobre as fórmulas dos complexos, para minimizar a in-

fluência de erros experimentais e trabalhar numa ampla faixa de concentração.

Em geral, prepara-se uma série de soluções para as quais são conhecidas as concentrações totais do metal, M, e do ligante, X. Os métodos experimentais são basicamente os mesmos utilizados para o estudo dos complexos mononucleares, mas somente os métodos de alta precisão podem ser empregados para distinguir entre diferentes modelos. Textos excelentes como ROSSOTTI e ROSSOTTI¹¹⁶, BECK¹¹⁷, ROSSOTTI¹¹⁸ e JONES¹²⁰ apresentam diversos métodos e de forma bastante detalhada.

A determinação da composição de um equilíbrio e de constantes de estabilidade é possível a partir de dados experimentais relacionados às concentrações livres de metal, $|M|$, e (ou) de complexante, $|X|$, em equilíbrio. Tal como para os complexos mononucleares, diversos métodos podem ser utilizados; potenciométricos, de distribuição em solventes, de solubilidade e ópticos, sendo competitivos ou não. Observa-se no entanto, que de maneira geral os métodos potenciométricos são os mais frequentemente utilizados por apresentarem maior versatilidade e precisão¹¹⁸. Além disso, o estudo envolvendo a formação de complexos polinucleares exige um grande número de dados experimentais que pelo método da titulação pode ser facilmente obtido.

Alguns métodos experimentais envolvem medidas de valores de $y = \sum y_{pq} \cdot C_{pq}$, onde y_{pq} é uma constante, característica do complexo (p,q) correspondente. Tais métodos envolvem medidas de susceptibilidade magnética, condu-

tividade elétrica, calor de reação e espectrais. Cada um deles tem sido usado para determinar constantes de equilíbrio, inclusive de complexos polinucleares, mas o uso desses métodos só é possível quando as fórmulas dos complexos podem ser previamente obtidas através de outros métodos. Esses métodos não são, até o momento, suficientes para determinações independentes de valores (p,q) a não ser alguma possível exceção onde o espectro é suficientemente detalhado e característico para ser usado como uma "impressão digital".

Uma revisão geral sobre equilíbrios hidrolíticos, envolvendo métodos experimentais, foi apresentada por SILLÉN²²⁴, em 1959. O mesmo autor apresentou em 1971 uma excelente monografia sobre complexos polinucleares, dando diversos detalhes sobre os principais métodos experimentais adequados ao estudo de tais complexos²²⁵. Métodos potencio e espectrofotométricos mais específicos foram apresentados por diversos autores²²⁶⁻²³¹, permitindo a identificação dos complexos M_pX_q em equilíbrio, assim como o cálculo das respectivas constantes de estabilidade.

III.9 - DETERMINAÇÃO DE CONSTANTES DE ESTABILIDADE DE COMPLEXOS POLINUCLEARES

III.9.1 - Considerações gerais

Conforme se observa no capítulo anterior, os

métodos potenciométricos são, também, os mais adequados ao estudo de complexos polinucleares hidrolíticos ou não. Através destes métodos podem ser obtidas as variáveis - concentrações livres de ligante e (ou) de metal em equilíbrio - que permitem, como no estudo de complexos mononucleares, determinar as constantes de estabilidade dos complexos que compõe o sistema em análise ou, mais especificamente, que permitem chegar às funções que definem a composição e as constantes de formação dos complexos.

De forma similar aos complexos mononucleares, o conhecimento das concentrações de ligante livre em equilíbrio permite obter com facilidade diversos valores para a função de BJERRUM, "número médio de ligantes", que no caso da existência de complexos polinucleares é representada por Z e dada pela equação (75). Utilizando-se as equações (73) e (74) chega-se a uma expressão que relaciona a variável Z às constantes de formação, ou seja:

$$Z = \frac{\sum_{p=1}^P \sum_{q=1}^Q q \cdot \beta_{pq} \cdot |M|^p \cdot |X|^q}{|M| + \sum_{p=1}^P \sum_{q=1}^Q p \cdot \beta_{pq} \cdot |M|^p \cdot |X|^q} \quad (76)$$

Verifica-se, então, que nos casos onde há formação de complexos polinucleares a variável Z é função também da concentração de metal livre, $|M|$, e não somente da concentração de ligante livre, $|X|$, como acontece para a função $\bar{n}$ definida para sistemas onde são formados apenas complexos mononucleares (eq. (9), pág. 34). Este comportamen-

to permite verificar a existência de complexos polinucleares ou de somente mononucleares num determinado sistema. Para este fim, basta determinar os valores de $\bar{n}$ ou Z relativos a soluções cuja concentração analítica de ligante varia numa ampla faixa e para pelo menos duas concentrações diferentes do íon metálico. A representação gráfica de valores de $\bar{n}$ ou Z em função de $\log |X|$ fornecerá, então, uma única curva quando, em equilíbrio, existirem somente complexos mononucleares. Entretanto, nos casos em que ocorre a formação de complexos polinucleares as curvas de formação, ou seja Z vs. $\log |X|$, não serão coincidentes em função das diversas concentrações analíticas do íon metálico, conforme se verifica na FIGURA 11.

Para sistemas extremamente favoráveis em que é possível determinar experimentalmente as concentrações de metal, $|M|$, e de ligante, $|X|$, livres a obtenção das constantes de estabilidade dos complexos em equilíbrio pode, em princípio, ser feita através da equação (76), que pode ser simplificada dividindo todos os termos por $|M|$. Obtem-se, então:

$$Z = \frac{\sum_{p=1}^P \sum_{q=1}^Q q \cdot \beta_{pq} \cdot |M|^{p-1} \cdot |X|^q}{1 + \sum_{p=1}^P \sum_{q=1}^Q p \cdot \beta_{pq} \cdot |M|^{p-1} \cdot |X|^q} \quad (77)$$

Entretanto, as constantes de estabilidade podem ser obtidas de forma mais simples através da função de FRONAEUS¹²², equação (10) da pág. 36, "grau de complexação", ou seja:

FIGURA 11 - Representação genérica do comportamento da função Z (número médio de ligantes) para um sistema com formação de complexos polinucleares.

$$F_o(X) = \frac{C_M}{|M|}$$

Utilizando, então, a eq. (73) e substituindo-se em $F_o(X)$ obtem-se

$$F_o(X) = \frac{C_M}{|M|} = \frac{|M| + \sum_{p=1}^P \sum_{q=1}^Q p \cdot \beta_{pq} \cdot |M|^p \cdot |X|^q}{|M|} \quad (78)$$

ou

$$F_o(X) = 1 + \sum_{p=1}^P \sum_{q=1}^Q p \cdot \beta_{pq} \cdot |M|^{p-1} \cdot |X|^q \quad (79)$$

Da mesma maneira que a função Z , os valores de $F_o(X)$ são relacionados às constantes de estabilidade através das duas concentrações de equilíbrio, ou seja; do metal e do ligante, comportamento diverso do encontrado para os complexos mononucleares (comparar com eq. (12) da pág. 36) em que $F_o(X)$ é função única da concentração de equilíbrio do ligante.

Os tratamentos da função de BJERRUM, Z , ou da função de FRONAEUS, $F_o(X)$, exigem, então, o conhecimento das concentrações de equilíbrio do íon metálico e do ligante, assim como as respectivas concentrações analíticas. Isto pode representar uma dificuldade inicial na obtenção das constantes de formação de complexos polinucleares. Em relação às determinações experimentais observa-se que, via de

regra, não é possível obter as duas variáveis $|M|$ e $|X|$ para um mesmo sistema. Neste caso, uma das concentrações é determinada experimentalmente enquanto a outra pode ser obtida através de métodos gráficos ou métodos mais sofisticados envolvendo o uso de computadores, exigindo, ambos, um grande número de dados experimentais da mais alta precisão.

HEDSTRÖM²³² desenvolveu um método para calcular concentrações de equilíbrio de uma espécie a partir de concentrações experimentalmente obtidas para uma segunda espécie. Demonstrou as relações que existem entre as concentrações de equilíbrio das duas espécies envolvidas na formação de complexos, mostrando como a concentração de equilíbrio de uma delas é determinada pela concentração da outra, em quaisquer circunstâncias. Uma relação universal entre $|M|$ e $|X|$ foi obtida a partir da função "soma de complexidade", S , definida por SILLÉN¹⁷⁰. Esta função representa o somatório das concentrações de todos os complexos que existem em equilíbrio, ou seja:

$$S = \sum_{p=1}^P \sum_{q=1}^Q |M_p X_q| \quad (80)$$

Utilizando a equação (70), onde $|M_p X_q| = \beta_{pq} \cdot |M|^P \cdot |X|^Q$, a equação (80) é transformada em:

$$S = \sum_{p=1}^P \sum_{q=1}^Q \beta_{pq} \cdot |M|^P \cdot |X|^Q \quad (81)$$

Esta função sofreu sucessivas derivações parciais em relação a $|M|$ e a $|X|$, chegando-se a uma equação geral, onde C_M e C_X são as variáveis independentes:

$$\left(\frac{\partial \ln |M|}{\partial C_X} \right)_{C_M} = \left(\frac{\partial \ln |X|}{\partial C_M} \right)_{C_X} \quad (82)$$

A equação anterior pode ainda ser modificada pela introdução de duas outras variáveis, $\alpha = |X|/C_X$ e $\beta = |M|/C_M$, substituindo, respectivamente, $|X|$ e $|M|$; resultando numa equação mais adequada:

$$\left(\frac{\partial \ln \beta}{\partial C_X} \right)_{C_M} = \left(\frac{\partial \ln \alpha}{\partial C_M} \right)_{C_X} \quad (83)$$

Dependendo das medidas experimentais realizadas tem-se duas variações de cálculo, obtidas através da integração da equação (83). Supondo que, experimentalmente, a concentração de equilíbrio obtida seja a de metal, ou seja, $|M|$, o valor de $|X|$ pode ser obtido por meio da equação:

$$\log \frac{|X|}{C_X} = \left| \int_0^{C_M} \left(\frac{\partial \log |M|/C_M}{\partial C_X} \right)_{C_M} dC_M \right|_{C_X}$$

ou

$$\log \alpha = \left| \int_0^{C_M} \left(\frac{\partial \log \beta}{\partial C_X} \right)_{C_M} dC_M \right|_{C_X} \quad (84)$$

No caso contrário, considera-se $|X|$ como a variável independente e a integração da eq. (83) conduz a:

$$-\log F_O(X) = \log \frac{|M|}{C_M} = \left| \int_0^{C_X} \left(\frac{\partial \log |X|/C_X}{\partial C_M} \right)_{C_X} dC_X \right|_{C_M}$$

ou

$$-\log F_O(X) = \log \beta = \left| \int_0^{C_X} \left(\frac{\partial \log \alpha}{\partial C_M} \right)_{C_X} dC_X \right|_{C_M} \quad (85)$$

Essas relações sugerem um método relativamente simples e direto para calcular os valores de $\log \alpha$ ou $\log \beta$. No primeiro caso, para cada série de experimentos, realizada com a mesma concentração analítica de metal, deve-se representar os valores de $\log \beta$ obtidos experimentalmente em função de C_X e determinar as respectivas derivadas. Finalmente, o valor de $\log \alpha$ pode ser obtido através da integração da curva representada por $(\partial \log \beta / \partial C_X)_{C_M}$ em função das diferentes C_M . Para obtenção de $\log \beta$ procede-se de modo inverso.

Um exemplo de aplicação e comprovação do método foi dado por HEDSTRÖM¹⁷⁵ ao utilizar a equação (84) pa-

ra calcular os valores da concentração de íons H^+ , através de valores de C_M , $C_H(=C_X)$ e $|M|$, em soluções contendo íons $Fe(III)$, com a finalidade de determinar as constantes de estabilidade dos hidroxocomplexos formados. Comparando os valores dessa maneira calculados com os respectivos valores determinados diretamente utilizando eletrodo de vidro, o autor encontrou uma concordância relativamente boa, representada por erros na faixa de 1 a 5 por cento, variáveis conforme a concentração de metal utilizada.

Este método, no entanto, apresenta um inconveniente representado pela necessidade de um número muito grande de combinações de C_X e C_M , para tornar possível a utilização das equações (84) ou (85).

Uma alternativa de cálculo foi dada por SILLEN²³³, ao desenvolver um método mais conveniente para calcular valores de $|M|$ a partir de um número menor de dados experimentais C_M , C_X e $|X|$.

A equação (82) pode ser rearranjada em:

$$\left(\frac{\partial \ln |M|}{\partial \ln |X|} \right)_{C_M} = - \left(\frac{\partial C_X}{\partial C_M} \right)_{|X|} \quad (86)$$

e, utilizando-se as equações (77), (79) e (81), transformada com relativa facilidade na expressão (*):

$$\log F_0(X) = \log \frac{C_M}{|M|} = \left\{ \int_0^{|X|} \left[Z + \left(\frac{\partial Z}{\partial \ln C_M} \right)_{|X|} \right] d \log |X| \right\}_{C_M} \quad (87)$$

(*) A dedução detalhada da eq. (87) foi elaborada por SILLEN²³³.

Os valores de $(\partial Z / \partial \ln C_M)_{|X|}$ são obtidos através da diferencial gráfica de Z vs. $\ln C_M$. Para isso, medidas experimentais devem ser obtidas numa ampla faixa de concentração de ligante e para diversas concentrações de metal.

A determinação experimental da concentração de equilíbrio do ligante permite a obtenção dos respectivos valores de Z (eq. 75), através dos quais se obtém, em função de $\log |X|$, tantas curvas de formação quantas sejam as diferentes concentrações de metal utilizadas, devido à formação de complexos polinucleares. Portanto, uma mesma concentração de equilíbrio de ligante representa diversos valores de Z que permitem calcular o termo $(\partial Z / \partial \ln C_M)_{C_X}$ ou na realidade, a inclinação das curvas Z vs. $\ln C_M$.

A aplicação deste método pode ser encontrada em diversos trabalhos sobre o estudo da hidrólise de íons metálicos^{209,212,215,234}. Os valores de Z são, então, corrigidos através da equação (87), para cada $|X|$ e, através da integração gráfica das curvas de $|Z + (\frac{\partial Z}{\partial \ln C_M})_{|X|}|$ em função de $\log |X|$, para cada concentração analítica de metal, obtém-se os valores de $\log F_o(X)$ diretamente relacionados à concentração de equilíbrio do íon metálico permitindo o seu cálculo já que $F_o(X) = C_M / |M|$.

Outros métodos para calcular uma das concentrações de equilíbrio foram também elaborados por SILLÉN entretanto é mais adequada a aplicação do método acima citado apesar de mais trabalhoso¹¹⁹.

O uso de computadores foi também desenvolvido

para a obtenção de uma ou outra variável necessária à determinação de constantes de estabilidade²³⁵. A determinação experimental da concentração de equilíbrio do ligante é, de maneira geral, mais favorável que a do cátion envolvido na formação de complexos. Assim, a maior parte dos métodos de cálculo envolve os dados de C_M , C_X e $|X|$ e são baseados em processos de aproximações sucessivas, que fornecem ao mesmo tempo a concentração de equilíbrio do cátion metálico e as constantes de estabilidade. Entretanto, para sistemas que envolvem complexos polinucleares, ou seja, com um grande número de espécies, os programas necessários são bastante complexos e, portanto, de difícil aplicação e adaptação já que devem ser genéricos.

III.9.2 - Métodos gráficos para obtenção de constantes de estabilidade.

Diversos métodos gráficos para determinação de constantes de estabilidade foram desenvolvidos principalmente na década de 1950. ROSSOTTI e ROSSOTTI¹¹⁶ apresentam os vários métodos desenvolvidos para o estudo geral dos complexos polinucleares. De acordo com os dados experimentais obtidos muitas aproximações são feitas para primeiramente identificar as espécies formadas e, a seguir, calcular as constantes de formação.

Como já foi citado anteriormente, o maior desenvolvimento inicial deveu-se aos estudos das reações de

hidrólise envolvendo a formação de complexos polinucleares. Nesse sentido deve-se considerar a importante contribuição dada por SILLÉN^{170,171} ao desenvolver a hipótese dos complexos "core + links". Nesses dois trabalhos clássicos, diversos exemplos são analisados em função das possíveis composições dos complexos, assim como dos dados experimentais disponíveis.

As curvas de Z (número médio de ligantes) ou η (definida como $\log C_M/|M|$, portanto igual a $\log F_0(X)$), em função de $\log|X|$, para diversas concentrações do íon metálico, representadas por $Z(\log|X|)_{C_M}$ e $\eta(\log|X|)_{C_M}$ respectivamente, apresentam-se frequentemente paralelas numa faixa determinada de ligante. SILLÉN demonstrou que, se as curvas são exatamente paralelas, os complexos predominantes em solução podem ser escritos na forma de "core + links", $M(X_t M)_n$, ou seja; contendo uma parte fixa (core) e uma unidade que se repete n vezes (links). Nesta formulação, t é um valor constante e não necessariamente inteiro, enquanto que n é um número inteiro e tal que multiplicado por t fornece um número inteiro. De acordo com essa hipótese "core + links", nem todos os complexos $M_p X_q$ podem existir em equilíbrio, mas somente espécies contendo um "core" e um certo número de "links".

Se as curvas de Z vs. $\log|X|$, para diferentes concentrações analíticas do íon metálico, C_M , são paralelas e o espaçamento horizontal entre duas curvas, $\Delta \log|X|$, é proporcional à diferença entre os dois valores de $\log C_M$ correspondentes, $\Delta \log C_M$, pode-se considerar a formação de

uma série de complexos do tipo "core + links". O valor de t pode ser obtido através da relação dos diversos espaçamentos, relativos a cada valor de Z , através da equação:

$$\left(\frac{\Delta \log C_M}{\Delta \log |X|} \right)_Z = \text{constante} = -t \quad (87)$$

Na formulação dos complexos $M_p X_q$ como $M(X_t M)_n$ obtêm-se uma relação entre os valores de t , p e q . Comparando, então, as duas formulações tem-se que $p = n+1$ e $q = nt$ e pode-se facilmente chegar à expressão:

$$t = \frac{q}{p - 1} \quad (88)$$

O valor de t já determinado através da eq. (87) permite a obtenção de uma única curva a partir dos dados de $Z (\log X)_{C_M}$ utilizando duas funções também definidas por SILLÉN. A primeira é diretamente relacionada ao $\log |X|$ na forma de:

$$x = t \log |X| + \log C_M \quad (89)$$

e, a segunda relativa aos valores de Z é representada por y :

$$y = \frac{Z}{t} \quad (90)$$

A representação gráfica de y vs. x fornece, então, uma única curva para todos os dados experimentais, ob-

tidos para diferentes valores de C_M , e semelhante à curva formada para sistemas envolvendo apenas complexos mononucleares. O tratamento dessa curva y vs. x permite, então, a obtenção das constantes de equilíbrio, β_n , das espécies "core + links" formadas.

O equilíbrio geral de formação de complexos "core + links" pode ser representado da seguinte maneira:

sendo a respectiva constante de formação dada por:

$$\beta_n = \frac{|M(X_tM)_n|}{|M|^{n+1} \cdot |X|^{nt}} \quad (92)$$

O valor de t é facilmente obtido, na região onde as diversas curvas Z ou η vs. $\log|X|$ são paralelas, através da equação (87). Torna-se, agora, necessário introduzir a função "soma de complexidade" definida por LEDEN¹⁷⁰ na equação (80) e que no caso dos complexos "core + links" transforma-se em:

$$S = \sum_{n=1}^N |M(X_tM)_n| \quad (80a)$$

Da equação (92) obtém-se:

$$|M(X_tM)_n| = \beta_n \cdot |M|^{(n+1)} \cdot |X|^{nt} \quad (93)$$

Substituindo-se a eq. (93) em (80a) chega-se a uma função que envolve as constantes de estabilidade das diversas espécies em equilíbrio:

$$S = \sum_{n=1}^N |M| \cdot \beta_n \cdot (|M| \cdot |X|^t)^n \quad (94)$$

Para simplificar essa equação SILLÉN¹⁷¹ utilizou uma função auxiliar representando o termo $|M| \cdot |X|^t$ por u e transformando a equação (94) em:

$$S = |M| \cdot \sum_{n=1}^N \beta_n \cdot u^n \quad (95)$$

onde

$$\sum_{n=1}^N \beta_n \cdot u^n = f(u) = g \quad (96)$$

A equação (95) pode, agora, ser reescrita como:

$$S = |M| \cdot f(u) \quad (95a)$$

Os valores de u da equação (95) podem, então, ser obtidos a partir da integração da curva y vs. x , através da equação:

$$\log u = x - y \cdot \log e - \int_{-\infty}^x y \, dx \quad (97)$$

Calculados os valores de u , o tratamento da função S permite, finalmente, a obtenção das constantes de estabilidade. Para isto, duas possibilidades existem em função dos dados experimentais disponíveis. No caso mais favorável em que são conhecidos os valores de $|X|$, $|M|$, C_X e C_M a determinação de u permite diretamente chegar-se a $f(u)$ através da integração representada na equação:

$$1 + g = 1 + f(u) = \frac{1}{u} \int_0^u \frac{C_M}{|M|} du \quad (98)$$

onde $g = f(u)$.

Conhecidos os valores de $f(u)$ e $|M|$, a função S é diretamente calculada através da equação (95a). As constantes de estabilidade podem, então, ser obtidas diretamente utilizando-se a equação (95).

No caso mais comum em que são determinados experimentalmente os valores de $|X|$, C_M e C_X e não se obtém $|M|$, torna-se necessário utilizar a função g cujos valores podem ser obtidos através da equação:

$$\log (1 + g) = \int_{-\infty}^X y dx + \log (1 - y) + y \log e \quad (99)$$

Sendo $g = f(u)$ (eq. (98)), os valores de $f(u)$ são então indiretamente calculados através da eq. (99) e sem o conhecimento de $|M|$ obtém-se, utilizando a equação (95a),

o valor de $S \cdot |M|^{-1}$, ou seja:

$$S \cdot |M|^{-1} = f(u) \quad (95b)$$

Finalmente através das equações (95b) e (95); obtêm-se as constantes de equilíbrio já que:

$$S \cdot |M|^{-1} = f(u) = \sum_{n=1}^N \beta_n \cdot u^n \quad (100)$$

Os valores de β_n assim como a composição dos complexos "core + links" podem, então, ser determinados através do método gráfico das extrapolações sucessivas utilizando a equação (95) ou a equação (100) de acordo com os dados experimentais disponíveis.

Diversos exemplos de aplicação da hipótese "core + links" são encontrados na literatura, tanto para complexos de composição geral como para produtos de hidrólise de íons metálicos^{172,209,211,213,218,224,236,237}. A beleza desse modelo foi que, quantitativamente, a sua descrição poderia ser feita por somente dois ou três parâmetros e que os complexos poderiam ser considerados como fragmentos de cadeias infinitas como aparecem nas estruturas cristalinas de sais básicos ou hidróxidos. Este modelo, no entanto, não concorda satisfatoriamente com os fatos^{238,239}. Tanto nos estudos de hidrólise como na análise de outros complexos, um número limitado de complexos parece fornecer uma melhor concordância com os dados experimentais do que uma série infinita de complexos. Essa conclusão foi registrada pelo pro-

prio SILLÉN²⁴⁰, autor do modelo; "... um conjunto limitado de complexos core-links tem frequentemente fornecido uma aproximação útil, mas casos com um considerável número de complexos core-links não parece ser tão frequente como eu havia pensado ...".

Outros métodos gráficos foram reunidos por ROSSOTTI e ROSSOTTI¹¹⁶, e SILLÉN²²⁵ mas estes apresentam aplicações restritas, ajustando-se apenas a alguns sistemas e, portanto, não serão aqui discutidos.

Um método gráfico geral para determinação de constantes de formação foi apresentado por HEDSTRÖM²³². Este método baseia-se, na realidade, numa adaptação feita ao método das extrapolações sucessivas das funções $F_n(X)$ desenvolvido por LEDEN¹²³. O tratamento dos dados consiste na obtenção de valores de $F_0(X)$, conforme procedimentos já descritos para complexos mononucleares (eq. 10 ou 16). Esta função é relacionada às constantes de estabilidade através da equação (78) e pode ser transformada numa função sucessiva, F_1 , obtendo-se:

$$F_1 = \frac{C_M - |M|}{|X| |M|} \quad (101)$$

ou

$$F_1 = \sum_{p=1}^P \sum_{q=1}^Q p \cdot \beta_{pq} \cdot |M|^{p-1} \cdot |X|^{q-1} \quad (102)$$

Para utilizar a equação acima, com a finalidade de avaliar a formação de complexos polinucleares, ou

seja, os valores de p e q assim como as constantes de estabilidade, é fundamental, ao contrário dos complexos mononucleares, que as duas concentrações de equilíbrio, do metal e do ligante, sejam conhecidas. A nuclearidade dos complexos pode, então, ser facilmente obtida representando graficamente os valores de F_1 vs. $|M|$ para um certo valor de $|X|$. A obtenção de uma reta, com intersecção denominada por I_1 , indica a presença de somente complexos mono e binucleares. Se, por outro lado, uma parábola for representada estão presentes também complexos trinucleares e, assim por diante. A resolução de curvas de polinômios de alto grau pode ser difícil mas alcançada através de um método gráfico relativamente simples.

Através dos gráficos de F_1 vs. $|M|$ obtém-se a intersecção para $|M|$ tendendo a zero, I_1 , que representa apenas a contribuição dos complexos mononucleares, ou seja; a equação (102) fica reduzida a:

$$I_1 = \sum_q \beta_{1q} |X|^{q-1} \quad (103)$$

Para cada $|X|$ disponível obtém-se, então, o respectivo valor de I_1 que permite calcular a função sucessiva F_2 relativa às diversas concentrações de metal livre, ou seja; desconta-se os termos relativos aos complexos mononucleares, I_1 , da função total F_1 , obtendo-se:

$$F_2 = \frac{F_1 - I_1}{|M| \cdot |X|} \quad (104)$$

Novamente, os valores de F_2 são representados graficamente vs. $|M|$ para cada $|X|$, o que permite obter, através do limite de F_2 para $|M| \rightarrow 0$, a função I_2 que representa somente a contribuição dos complexos binucleares, ou seja:

$$I_2 = 2 \sum_q \beta_{2q} \cdot |X|^{q-2} \quad (105)$$

Esse processo é, então, repetido até que se obtenha uma relação linear entre F_p e $|M|$. As "etapas" ($p=1, 2, 3 \dots$) do processo serão sucessivamente evidenciadas através das intersecções:

$$I_p = p \cdot \sum_q \beta_{pq} |X|^{q-p} \quad (106)$$

e

$$F_{p+1} = \frac{F_p - I_p}{|M| |X|} \quad (107)$$

As constantes de estabilidade são, então, obtidas através das funções F_p em relação às diversas concentrações de ligante livre. Assim, F_1 vs. $|X|$ permite obter as constantes dos complexos mononucleares, F_2 vs. $|X|$ as dos complexos binucleares, e sucessivamente as de outros complexos polinucleares.

O método apresenta-se trabalhoso mas de aplicação geral e não envolve qualquer consideração prévia sobre as espécies formadas assim como não se baseia em um me-

canismo pré-estabelecido. Muitas vezes este método torna-se rápido quando a resolução das constantes de estabilidade é bastante simplificada devido à existência de poucas espécies em equilíbrio^{175,211}.

Todos os processos gráficos disponíveis para obtenção de constantes de estabilidade baseiam-se em algumas extrapolações, que em alguns casos são difíceis de realizar implicando em erro, como já foi ressaltado por diversos autores^{124,125,129}. Observa-se, então, uma tendência crescente a desenvolver métodos para efetuar o cálculo de constantes de estabilidade com computadores digitais, o que reduz sensivelmente o tempo consumido e elimina também a incidência de erros subjetivos.

A partir da década de 1960, uma grande variedade de programas de computador foi elaborada, alguns incluindo, também, o tratamento dos erros relativos à obtenção de constantes de estabilidade. Os programas nessa década, envolvendo desde tratamentos não estatísticos até aqueles mais sofisticados por mínimos quadrados ou até aqueles baseados em técnicas altamente complexas de busca não linear, foram discutidos numa revisão de ROSSOTI et al.²⁴¹. Mais recentemente, FIELD e McBRYDE²⁴² analisaram diversos processos numéricos para determinação de constantes de estabilidade a partir de dados obtidos através de medidas de pH. A dissertação de MILCKEN¹²⁶, apresentada neste Instituto, trata também da aplicação de computadores digitais na determinação de constantes de estabilidade, apresentando uma nova sistemática de cálculo com os respectivos programas utili-

zados. Neste Instituto também, mais recentemente, TAVARES¹²⁵ apresentou uma análise crítica sobre os diversos métodos computacionais, assim como vantagens e desvantagens.

E, mais uma vez, deve-se salientar a importante participação de SILLÉN e colaboradores^{235,243-245} ao elaborar métodos computacionais altamente sofisticados para a determinação de constantes de estabilidade de complexos polinucleares assim como dos respectivos limites de erro.

A análise destes trabalhos permite chegar-se a algumas conclusões. As vantagens apresentadas por esses métodos computacionais, tais como rapidez, precisão e obtenção dos limites de erro inerentes às constantes de estabilidade, dependem de determinadas condições que algumas vezes são de difícil alcance. No tratamento dos dados algumas dificuldades podem, então, ser encontradas, tornando, em alguns casos, desvantajoso o uso de programas computacionais:

- a obtenção de bons resultados exige dados experimentais de alta precisão e adequadamente distribuídos;

- erros sistemáticos não podem ser detectados, tornando-se necessária, então, uma análise gráfica prévia;

- os dados devem ser corretamente nivelados, considerando a distribuição dos erros experimentais, para que cada constante de estabilidade seja determinada na região de predominância da respectiva espécie¹²⁵.

- diferentes constantes de estabilidade podem ser encontradas através de programas diferentes²⁴², ou até

mesmo constantes com valores ambíguos¹²⁴;

- finalmente, a resolução de sistemas mais complicados, como aqueles que envolvem a formação de complexos polinucleares, exige programas mais complexos e que, portanto, são de difícil implantação.

A seleção e a implantação de um programa adequado podem exigir um grande consumo de tempo, já que não são tarefas fáceis quando o sistema em estudo apresenta muitas espécies em equilíbrio. Deve-se estar familiarizado e ter acesso a computadores com alta capacidade de programação e memória. A utilização de métodos gráficos, de qualquer maneira conveniente como preliminar à aplicação de métodos computacionais, é então recomendada à determinação de constantes de estabilidade para sistemas de alta complexidade como é o caso da formação de complexos polinucleares.

P A R T E I V

ESTUDO POTENCIOMÉTRICO DO SISTEMA NÍQUEL(II)/AZOTETO

IV.1 - CONSIDERAÇÕES PRELIMINARES

Como se pode observar das informações encontradas nos trabalhos publicados por diversos autores e relatados na PARTE I desta tese, o sistema Ni(II)/N_3^- tem sido analisado sob os mais variados aspectos e em diferentes meios.

Em relação à formação de complexos em meio aquoso, observa-se que os estudos realizados, com diferentes objetivos, restringem-se a condições que não permitem uma análise completa dos complexos de Ni(II) com N_3^- . Na maior parte desses estudos foi identificada apenas a formação de NiN_3^+ e determinada a sua constante de estabilidade; em outros foi apenas evidenciada a existência da espécie NiN_3^+ e (ou) de complexos com número maior de azotetos coordenados. Além disso, como se pode observar na TABELA VIII, que reúne em ordem cronológica as constantes de estabilidade encontradas na literatura, as determinações da constante de formação da primeira espécie levaram a alguns valores com certa concordância enquanto que outras apresentaram valores discrepantes entre si.

Assim, o objetivo desta parte da tese é fazer uma análise mais detalhada da formação de complexos, ou seja em condições que permitam a existência de um número maior de complexos Ni(II)/N_3^- , assim como a determinação das respectivas constantes de estabilidade. Isto permitirá, então, a comparação direta com a formação de complexos

TABELA VIII - Valores das constantes de formação (principalmente β_1) para o sistema $\text{Ni(II)}/\text{N}_3^-$, obtidos por diversos autores.

Método	Força Iônica	Meio	Temperatura (°C)	Constantes β_1	de formação β_2	β_3	Referência
Espectrofotométrico	-	NaClO_4	20 ± 1	≈ 10	-	-	62
Potenciométrico	3 M	NaClO_4	25	11 ± 1	-	-	80
Espectrofotométrico	1,0 M	NaClO_4	25,0	$6,9 \pm 0,1$	-	-	70
Espectrofotométrico	-	-	-	42,6	-	-	87
Espectrofotométrico	2 M	NaClO_4	20	6 ± 1	-	-	91
Potenciométrico	1,00 M	NaClO_4	25,00	$7,4 \pm 0,4$	18 ± 6	20 ± 10	88

$|\text{Co}(\text{N}_3)_n|^{+2-n}$ (onde n varia de 1 a 5) cujas constantes de formação foram determinadas na PARTE II desta tese e, principalmente, será possível uma futura interpretação da formação de ondas catalíticas no sistema $\text{Ni(II)}/\text{N}_3^-/\text{HN}_3$, observadas por outros autores e apresentadas em trabalhos⁹¹⁻⁹³ citados na Revisão Bibliográfica sobre o comportamento do níquel(II) em presença de azoteto (PARTE I).

As condições para realização deste estudo serão, portanto, as mesmas utilizadas nos trabalhos acima citados, ou seja, as soluções contendo N_3^- , HN_3 e Ni(II) terão a força iônica ajustada a 2,0 M com NaClO_4 e a temperatura mantida em $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

IV.2 - MEDIDAS EXPERIMENTAIS PRELIMINARES E COMPORTAMENTO DO SISTEMA $\text{Ni(II)}/\text{N}_3^-$

A determinação de constantes de formação exige, como foi visto na PARTE II, a obtenção de algum parâmetro experimental, tal como a concentração de metal de equilíbrio e (ou) a de ligante, que permita obter os valores das funções auxiliares $F_0(X)$ ou $\bar{n}$.

Para o presente sistema a determinação experimental dessas concentrações de equilíbrio não pode, entretanto, ser feita de maneira direta. Isto ocorre devido à inexistência de eletrodos seletivos reversíveis e precisos que permitam um estudo potenciométrico direto da forma-

ção de complexos, além de a redução do Ni(II) ser irreversível, conforme já foi verificado por diversos autores^{72,91} em estudos polarográficos. Utilizou-se, então, um método in direto para a obtenção da concentração de ligante em equilíbrio, método este idêntico ao aplicado para o sistema Co(II)/ N_3^- e explicado no capítulo II.6.1.

Medidas preliminares foram realizadas com três concentrações diferentes de níquel: 29,74, 58,46 e 86,22 mM (utilizou-se nesta parte uma solução de metanosulfonato de níquel - $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$), ou seja; realizaram-se titulações de soluções tampão N_3^-/HN_3 cuja concentração analítica de azoteto variou de 0,1500 a 2,000 M e com uma concentração constante de HClO_4 igual a 52,83 mM. A cada solução assim preparada foram feitas três adições da solução de metanosulfonato de níquel e os respectivos valores de pH foram medidos.

A determinação experimental da concentração de azoteto livre antes e após a adição de Ni(II) ($|\text{N}_3^-|_1$ e $|\text{N}_3^-|_2$, respectivamente) permitiu, então, o cálculo dos valores da função $\bar{n}$ através da equação (48) da pág. 53. As sistemáticas experimental e de cálculo utilizadas para esse fim foram as mesmas aplicadas no estudo dos complexos de cobalto(II) com azoteto.

A representação gráfica dos valores experimentais de $\bar{n}$ em função de $|\text{N}_3^-|_2$, na FIGURA 12, mostra a formação de três curvas diferentes e relativas às três concentrações analíticas de Ni(II) utilizadas. Isto, conforme foi apresentado no capítulo III.9.1, indica a formação de com-

FIGURA 12 - Valores experimentais preliminares de $\bar{n}$ (número médio de ligantes) vs. $|N_3^-|_2$ para o sistema $Ni(II)/N_3^-$. Concentração analítica de $Ni(CH_3SO_3)_2 =$
 o 29,74 mM Δ 58,46 mM $\square$ 86,22 mM
 T = 25,0 $\pm$ 0,1 $^{\circ}C$ I = 2,0 M ($NaClO_4$)

plexos polinucleares no sistema Ni(II)/N_3^- , num comportamento diverso daquele apresentado pelos complexos de Co(II) com azoteto. Pode-se notar também que para uma concentração de N_3^- de equilíbrio maior que 0,7 molar os valores de $\bar{n}$ apresentam uma tendência a decrescer e uma dispersão muito grande devida, talvez, à alteração das características do meio provocada pela troca sensível do ânion perclorato por azoteto.

A obtenção das constantes de estabilidade dos complexos formados neste sistema pode, como no caso de complexos mononucleares, ser alcançada através de valores de $\bar{n}$ ou Z , conforme denominação dada por SILLÉN²¹⁸ à função que representa o número médio de ligantes e, a partir de agora, adotada para o sistema Ni(II)/N_3^- . Entretanto, o que se exige no caso da formação de complexos polinucleares é um número significativamente maior de dados disponíveis, ou seja, medidas experimentais que representam uma ampla faixa de concentração de ligante e relativas a diversas concentrações analíticas do íon metálico cobrindo cada uma toda a faixa de concentração de ligante utilizada, de modo que para cada concentração do cátion metálico uma curva de Z vs. $|\text{N}_3^-|_2$ possa ser representada.

Desde que, mesmo para os complexos polinucleares, pode-se utilizar a função $F_0(X)$ para mais facilmente chegar às constantes de estabilidade, a sistemática para obtenção de dados experimentais será mantida, ou seja, através de medidas de pH das soluções tampão N_3^-/HN_3 com e sem a presença de íons de Ni(II) e a consequente obtenção das respectivas concentrações de azoteto em equilíbrio, os valores

de Z experimentais podem ser calculados e a partir destes, por integração gráfica, pode-se chegar aos valores da função $F_0(X)$.

O tratamento da função $F_0(X)$ será realizado, a seguir, por dois processos diferentes e representados por:

- método direto
- método indireto

O primeiro baseia-se no tratamento direto da função $F_0(X)$ para obtenção das constantes de estabilidade. O segundo exige um desdobramento da função $F_0(X)$ em funções que representem os complexos mono, bi, trinucleares, etc.

IV.3 - OBTENÇÃO DOS VALORES EXPERIMENTAIS DE Z E CÁLCULO DA FUNÇÃO $F_0(X)$

Soluções tampão N_3^-/HN_3 contendo azoteto em concentrações analíticas que variaram de 0,1000 a 1,950 M e $HClO_4$ 0,05000 M foram tituladas com solução de $Ni(ClO_4)_2$. Adotou-se o sistema de titulação e injeção das soluções de $HClO_4$ e $Ni(ClO_4)_2$ através de buretas de pistão, o que permitiu um número maior de medidas num tempo reduzido e com uma maior exatidão. A cada solução tampão N_3^-/HN_3 foram feitas 11 injeções de solução de $Ni(II)$ variando de 4,963 a 112,5 mM. Entretanto, as cinco primeiras adições de metal (4,963; 7,583; 10,18; 14,99 e 20,05 mM) não foram consideradas para a obtenção das constantes de estabilidade já que, como se pode

observar nas TABELAS IX a XIII, as variações de pH provocadas pela adição de metal não foram maiores que 0,041 unidades, mesmo na faixa de azoteto mais favorável ou seja a de menor concentração. Isto provoca uma incerteza muito grande nos valores de Z a partir daí calculados e, portanto, estes não serão utilizados.

As medidas experimentais utilizadas foram, então, relativas às seis concentrações de Ni(II) mais altas, ou seja; 29,93; 39,51; 59,51; 78,26; 95,90 e 112,5 mM e constam das TABELAS XIV a XIX que contém também os respectivos valores de Z .

Dos valores experimentais encontrados resultaram seis curvas de formação (Z vs. $|N_3^-|_2$) que estão representadas na FIGURA 13. Como se pode observar as curvas sofrem um deslocamento para a esquerda em função do aumento da concentração analítica de Ni(II). Este deslocamento é mais acentuado na faixa de 0,1 a 0,4 M de $|N_3^-|_2$. Enquanto que para $|N_3^-|_2$ maior que 0,5 molar verifica-se uma sensível dispersão dos dados além de uma nítida diminuição nos valores de Z . Este decréscimo dos valores de Z pode, talvez, ser explicado através da definição do número médio de ligantes, dada no capítulo III.6, para um sistema que envolve a formação de complexos polinucleares.

Conhecidos os valores de Z que definem as seis curvas de formação do sistema Ni(II)/ N_3^- , para as seis concentrações analíticas do íon metálico, pode-se então determinar a composição dos complexos formados assim como as respectivas constantes de estabilidade. Entretanto, tor-

TABELA IX - Valores experimentais de Z obtidos para o sistema Ni(II)/N_3^- , em $I = 2,0 \text{ M}$ (NaClO_4) e $T = (25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$.

Volume inicial = 20,0 ml, contendo $C'_{\text{N}_3^-}$ (concentração analítica de N_3^-).

$|\text{N}_3^-|_1$ e $|\text{N}_3^-|_2$ = concentração de ligante livre antes e após a adição de metal.

$C_{\text{H}^+,\text{M}}$ = concentração analítica de H^+ do metal na solução de medida igual a $1,682 \times 10^{-5} \text{ M}$.

C_{H^+} = concentração analítica de HClO_4 na solução de medida igual a 50,00 mM.

C_{M} = concentração analítica de $\text{Ni}^{2+} = 4,963 \text{ mM}$.

$C'_{\text{N}_3^-} (\text{M})$	pH_1	$ \text{N}_3^- _1 (\text{M})$	pK	pH_2	$ \text{N}_3^- _2 (\text{M})$	Z
0,1000	4,603	0,04969	4,602	4,595	0,04880	0,1762
0,1500	4,876	0,09922	4,575	4,864	0,09655	0,5351
0,3000	5,233	0,2482	4,534	5,223	0,2426	1,118
0,4000	5,433	0,3474	4,588	5,425	0,3412	1,251
0,4500	5,486	0,3970	4,583	5,479	0,3908	1,249
0,5000	5,522	0,4467	4,568	5,514	0,4386	1,609
0,5500	5,564	0,4963	4,564	5,558	0,4896	1,335
0,6000	5,635	0,5459	4,594	5,628	0,5374	1,719
0,6000	5,638	0,5459	4,597	5,631	0,5374	1,719
0,6500	5,657	0,5955	4,578	5,649	0,5849	2,147
0,7000	5,727	0,6452	4,613	5,721	0,6365	1,737
0,7500	5,752	0,6948	4,606	5,746	0,6855	1,871
0,8500	5,814	0,7940	4,610	5,809	0,7852	1,774
0,9500	5,851	0,8933	4,596	5,848	0,8875	1,175
1,050	5,939	0,9926	4,638	5,935	0,9838	1,763
1,150	5,936	1,092	4,594	5,932	1,082	1,940
1,250	5,972	1,191	4,592	5,968	1,181	2,116
1,350	6,009	1,290	4,594	6,005	1,279	2,293
1,450	6,044	1,390	4,597	6,041	1,381	1,830
1,550	6,075	1,489	4,598	6,073	1,483	1,274
1,650	6,105	1,588	4,600	6,103	1,581	1,359
1,750	6,133	1,687	4,602	6,131	1,680	1,444
1,850	6,160	1,787	4,604	6,157	1,775	2,354
1,950	6,171	1,886	4,591	6,169	1,878	1,614

TABELA X - Valores experimentais de Z obtidos para o sistema Ni(II)/N_3^- , em $I = 2,0 \text{ M (NaClO}_4\text{)}$ e $T = (25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$.
 Volume inicial = 20,0 ml, contendo $C'_{\text{N}_3^-}$ (concentração analítica de N_3^-).
 $|\text{N}_3^-|_1$ e $|\text{N}_3^-|_2$ = concentração de ligante livre antes e após a adição de metal.
 $C_{\text{H}^+,\text{M}}$ = concentração analítica de H^+ do metal na solução de medida igual a $2,569 \times 10^{-5} \text{ M}$.
 C_{H^+} = concentração analítica de HClO_4 na solução de medida igual a 50,00 mM.
 C_{M} = concentração analítica de $\text{Ni}^{2+} = 7,580 \text{ mM}$.

$C'_{\text{N}_3^-} \text{ (M)}$	pH_1	$ \text{N}_3^- _1 \text{ (M)}$	pK	pH_2	$ \text{N}_3^- _2 \text{ (M)}$	Z
0,1000	4,603	0,04949	4,602	4,590	0,04806	0,1861
0,1500	4,876	0,09883	4,575	4,858	0,09487	0,5197
0,3000	5,233	0,2472	4,534	5,220	0,2400	0,9419
0,4000	5,433	0,3474	4,588	5,421	0,3368	1,218
0,4500	5,486	0,3955	4,583	5,475	0,3858	1,275
0,5000	5,545	0,4449	4,591	5,535	0,4350	1,303
0,5000	5,522	0,4449	4,568	5,511	0,4340	1,435
0,5500	5,564	0,4943	4,564	5,554	0,4833	1,448
0,6000	5,635	0,5438	4,594	5,624	0,5304	1,755
0,6000	5,638	0,5437	4,597	5,628	0,5316	1,593
0,6500	5,657	0,5932	4,578	5,643	0,5747	2,440
0,7000	5,727	0,6726	4,613	5,718	0,6298	1,692
0,7500	5,752	0,6920	4,606	5,743	0,6782	1,823
0,8500	5,814	0,7909	4,610	5,807	0,7787	1,612
0,9500	5,851	0,8898	4,596	5,844	0,8760	1,814
1,050	5,939	0,9886	4,638	5,931	0,9711	2,311
1,150	5,936	1,088	4,594	5,931	1,076	1,565
1,250	5,972	1,186	4,592	5,966	1,171	2,064
1,350	6,009	1,285	4,594	6,004	1,271	1,850
1,450	6,044	1,384	4,597	6,040	1,372	1,577
1,550	6,075	1,483	4,598	6,072	1,474	1,243
1,650	6,105	1,582	4,600	6,102	1,572	1,326
1,750	6,133	1,681	4,602	6,130	1,670	1,409
1,850	6,160	1,780	4,604	6,156	1,764	2,028
1,950	6,171	1,878	4,591	6,168	1,866	1,575

TABELA XI - Valores experimentais de Z obtidos para o sistema Ni(II)/N_3^- , em $I = 2,0 \text{ M (NaClO}_4\text{)}$ e $T = (25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$.

Volume inicial = 20,0 ml, contendo $C'_{\text{N}_3^-}$ (concentração analítica de N_3^-).

$|\text{N}_3^-|_1$ e $|\text{N}_3^-|_2$ = concentração de ligante livre antes e após a adição de metal.

$C_{\text{H}^+,\text{M}}$ = concentração analítica de H^+ do metal na solução de medida igual a $3,449 \times 10^{-5} \text{ M}$.

C_{H^+} = concentração analítica de HClO_4 na solução de medida igual a 50,00 mM.

C_{M} = concentração analítica de $\text{Ni}^{2+} = 10,18 \text{ mM}$.

$C'_{\text{N}_3^-} \text{ (M)}$	pH_1	$ \text{N}_3^- _1 \text{ (M)}$	pK	pH_2	$ \text{N}_3^- _2 \text{ (M)}$	Z
0,1000	4,603	0,04930	4,602	4,584	0,04722	0,2009
0,1500	4,876	0,09844	4,575	4,853	0,09343	0,4894
0,3000	5,233	0,2462	4,534	5,219	0,2386	0,7478
0,4000	5,433	0,3447	4,588	5,417	0,3324	1,199
0,4500	5,490	0,3939	4,587	5,486	0,3790	1,456
0,4500	5,486	0,3939	4,583	5,470	0,3799	1,371
0,5000	5,545	0,4431	4,591	5,531	0,4294	1,349
0,5000	5,522	0,4431	4,568	5,507	0,4284	1,446
0,5500	5,564	0,4924	4,564	5,549	0,4760	1,607
0,6000	5,635	0,5416	4,594	5,619	0,5224	1,886
0,6000	5,638	0,5416	4,597	5,625	0,5260	1,530
0,6500	5,657	0,5908	4,578	5,639	0,5673	2,315
0,7000	5,727	0,6401	4,613	5,714	0,6216	1,809
0,7500	5,752	0,6893	4,606	5,739	0,6695	1,948
0,8500	5,814	0,7878	4,610	5,805	0,7722	1,531
0,9500	5,851	0,8863	4,596	5,841	0,8667	1,920
1,050	5,939	0,9847	4,638	5,929	0,9630	2,133
1,150	5,936	1,083	4,594	5,929	1,067	1,625
1,250	5,972	1,182	4,592	5,964	1,161	2,036
1,350	6,009	1,280	4,594	6,003	1,264	1,636
1,450	6,044	1,379	4,597	6,039	1,364	1,454
1,550	6,075	1,477	4,598	6,071	1,465	1,227
1,650	6,105	1,576	4,600	6,101	1,562	1,309
1,750	6,133	1,674	4,602	6,129	1,660	1,391
1,850	6,160	1,773	4,604	6,155	1,754	1,870
1,950	6,171	1,871	4,591	6,168	1,859	1,134

TABELA XII - Valores experimentais de Z obtidos para o sistema Ni(II)/N₃⁻, em I = 2,0 M (NaClO₄) e T = (25,0 ± 0,1)°C.

Volume inicial = 20,0 ml, contendo C_{N₃}⁻ (concentração analítica de N₃⁻).

|N₃⁻|₁ e |N₃⁻|₂ = concentração de ligante livre antes e após a adição de metal.

C_{H⁺,M} = concentração analítica de H⁺ do metal na solução de medida igual a 5,080 x 10⁻⁵ M.

C_{H⁺} = concentração analítica de HClO₄ na solução de medida igual a 50,00 mM.

C_M = concentração analítica de Ni²⁺ = 14,99 mM.

C _{N₃} ⁻ (M)	pH ₁	N ₃ ⁻ ₁ (M)	pK	pH ₂	N ₃ ⁻ ₂ (M)	Z
0,1000	4,603	0,04894	4,602	4,574	0,04582	0,2045
0,1500	4,876	0,09772	4,575	4,843	0,09066	0,4676
0,2500	5,182	0,1955	4,580	5,155	0,1839	0,7702
0,3000	5,233	0,2444	4,534	5,210	0,2320	0,8217
0,4000	5,433	0,3421	4,588	5,406	0,3218	1,350
0,4500	5,490	0,3908	4,587	5,475	0,3668	1,565
0,4500	5,486	0,3910	4,583	5,459	0,3678	1,544
0,5000	5,545	0,4397	4,591	5,521	0,4165	1,512
0,5000	5,522	0,4399	4,568	5,496	0,4148	1,673
0,5500	5,564	0,4888	4,564	5,539	0,4619	1,789
0,6000	5,635	0,5374	4,594	5,609	0,5069	2,002
0,6000	5,638	0,5376	4,597	5,617	0,5128	1,654
0,6500	5,657	0,5865	4,578	5,630	0,5517	2,317
0,7000	5,727	0,6354	4,613	5,707	0,6074	1,862
0,7500	5,752	0,6843	4,606	5,732	0,6541	2,006
0,8500	5,814	0,7820	4,610	5,798	0,7545	1,832
0,9500	5,851	0,8798	4,596	5,834	0,8469	2,191
1,050	5,939	0,9775	4,638	5,924	0,9453	2,145
1,150	5,936	1,075	4,594	5,925	1,050	1,718
1,250	5,972	1,173	4,592	5,960	1,142	2,050
1,350	6,009	1,271	4,594	6,000	1,246	1,649
1,450	6,044	1,369	4,597	6,036	1,345	1,570
1,550	6,075	1,466	4,598	6,068	1,444	1,461
1,650	6,105	1,564	4,600	6,098	1,541	1,558
1,750	6,133	1,662	4,602	6,126	1,637	1,656
1,850	6,160	1,760	4,604	6,155	1,741	1,220
1,950	6,171	1,857	4,591	6,166	1,838	1,288

TABELA XIII - Valores experimentais de Z obtidos para o sistema $\text{Ni(II)}/\text{N}_3^-$, em $I = 2,0 \text{ M}$ (NaClO_4) e $T = (25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$.

Volume inicial = 20,0 ml, contendo $C_{\text{N}_3^-}$ (concentração analítica de N_3^-).

$|\text{N}_3^-|_1$ e $|\text{N}_3^-|_2$ = concentração de ligante livre antes e após a adição de metal.

$C_{\text{H}^+, \text{M}}$ = concentração analítica de H^+ do metal na solução de medida igual a $6,794 \times 10^{-5} \text{ M}$.

C_{H^+} = concentração analítica de HClO_4 na solução de medida igual a 50,00 mM.

C_{M} = concentração analítica de $\text{Ni}^{2+} = 20,05 \text{ mM}$.

$C_{\text{N}_3^-}$ (M)	pH_1	$ \text{N}_3^- _1$ (M)	pK	pH_2	$ \text{N}_3^- _2$ (M)	Z
0,1000	4,603	0,04856	4,602	4,562	0,04424	0,2120
0,1500	4,876	0,09696	4,575	4,835	0,08835	0,4264
0,2500	5,182	0,1940	4,580	5,145	0,1784	0,7746
0,3000	5,233	0,2425	4,534	5,199	0,2246	0,8920
0,3500	5,352	0,2910	4,574	5,302	0,2777	0,6626
0,4000	5,433	0,3395	4,588	5,392	0,3093	1,501
0,4500	5,486	0,3880	4,583	5,448	0,3560	1,593
0,5000	5,545	0,4362	4,591	5,509	0,4021	1,673
0,5000	5,522	0,4365	4,568	5,484	0,4005	1,793
0,5500	5,564	0,4850	4,564	5,527	0,4460	1,941
0,6000	5,635	0,5332	4,594	5,598	0,4904	2,101
0,6000	5,638	0,5335	4,597	5,607	0,4974	1,795
0,6500	5,657	0,5820	4,578	5,620	0,5352	2,330
0,7000	5,727	0,6304	4,613	5,698	0,5906	1,987
0,7500	5,752	0,6790	4,606	5,723	0,6360	2,140
0,8500	5,814	0,7759	4,610	5,791	0,7370	1,942
0,9500	5,851	0,8729	4,596	5,827	0,8272	2,280
1,050	5,939	0,9699	4,638	5,920	0,9297	2,003
1,150	5,936	1,067	4,594	5,920	1,030	1,850
1,250	5,972	1,164	4,592	5,956	1,123	2,018
1,350	6,009	1,261	4,594	5,996	1,225	1,766
1,450	6,044	1,358	4,597	6,032	1,323	1,750
1,550	6,075	1,455	4,598	6,065	1,424	1,549
1,650	6,105	1,552	4,600	6,095	1,519	1,653
1,750	6,133	1,649	4,602	6,123	1,614	1,756
1,850	6,160	1,746	4,604	6,152	1,716	1,467
1,950	6,171	1,843	4,591	6,164	1,816	1,340

TABELA XIV - Valores experimentais de Z obtidos para o sistema Ni(II)/N₃⁻, em I = 2,0 M (NaClO₄) e T = (25,0 ± 0,1)°C.

Volume inicial = 20,0 ml, contendo C_{N₃⁻}' (concentração analítica de N₃⁻).

|N₃⁻|₁ e |N₃⁻|₂ = concentração de ligante livre antes e após a adição de metal.

C_{H⁺,M} = concentração analítica de H⁺ do metal na solução de medida igual a 1,014 x 10⁻⁴ M.

C_{H⁺} = concentração analítica de HClO₄ na solução de medida igual a 50,00 mM.

C_M = concentração analítica de Ni²⁺ = 29,93 mM.

C _{N₃⁻} ' (M)	pH ₁	N ₃ ⁻ ₁ (M)	pK	pH ₂	N ₃ ⁻ ₂ (M)	Z
0,1000	4,603	0,04781	4,602	4,538	0,04125	0,2160
0,1500	4,876	0,09548	4,575	4,813	0,08276	0,4217
0,2000	5,072	0,1433	4,595	5,011	0,1248	0,6152
0,2500	5,182	0,1910	4,580	5,120	0,1660	0,8341
0,3000	5,233	0,2388	4,534	5,171	0,2075	1,044
0,3500	5,352	0,2865	4,574	5,286	0,2467	1,329
0,4000	5,433	0,3343	4,588	5,366	0,2871	1,573
0,4500	5,490	0,3820	4,587	5,423	0,3281	1,798
0,4500	5,486	0,3820	4,583	5,420	0,3289	1,773
0,5000	5,545	0,4298	4,591	5,479	0,3700	1,995
0,5000	5,522	0,4298	4,568	5,457	0,3708	1,967
0,5500	5,570	0,4776	4,570	5,510	0,4168	2,026
0,5500	5,564	0,4776	4,564	5,503	0,4159	2,058
0,6000	5,635	0,5253	4,594	5,578	0,4617	2,123
0,6000	5,638	0,5253	4,597	5,580	0,4606	2,158
0,6500	5,657	0,5731	4,578	5,603	0,5071	2,199
0,7000	5,727	0,6208	4,613	5,680	0,5583	2,085
0,7500	5,752	0,6686	4,606	5,705	0,6013	2,246
0,8500	5,814	0,7641	4,610	5,776	0,7016	2,086
0,9500	5,851	0,8596	4,596	5,814	0,7911	2,286
1,050	5,939	0,9551	4,638	5,910	0,8953	1,995
1,150	5,936	1,051	4,594	5,910	0,9917	1,966
1,250	5,972	1,146	4,592	5,947	1,084	2,062
1,350	6,009	1,242	4,594	5,987	1,183	1,962
1,450	6,044	1,337	4,597	6,024	1,280	1,917
1,550	6,075	1,433	4,598	6,058	1,381	1,737
1,650	6,105	1,528	4,600	6,088	1,473	1,853
1,750	6,133	1,624	4,602	6,117	1,568	1,848
1,850	6,160	1,719	4,604	6,147	1,672	1,572
1,950	6,171	1,815	4,591	6,158	1,765	1,660

TABELA XV - Valores experimentais de Z obtidos para o sistema Ni(II)/N_3^- , em $I = 2,0 \text{ M (NaClO}_4\text{)}$ e $T = (25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$.

Volume inicial = 20,0 ml, contendo $C'_{\text{N}_3^-}$ (concentração analítica de N_3^-).

$|\text{N}_3^-|_1$ e $|\text{N}_3^-|_2$ = concentração de ligante livre antes e após a adição de metal.

$C_{\text{H}^+,\text{M}}$ = concentração analítica de H^+ do metal na solução de medida igual a $1,339 \times 10^{-4} \text{ M}$.

C_{H^+} = concentração analítica de HClO_4 na solução de medida igual a 50,00 mM.

C_{M} = concentração analítica de $\text{Ni}^{2+} = 39,51 \text{ mM}$.

$C'_{\text{N}_3^-} \text{ (M)}$	pH_1	$ \text{N}_3^- _1 \text{ (M)}$	pK	pH_2	$ \text{N}_3^- _2 \text{ (M)}$	Z
0,1000	4,603	0,04710	4,602	4,516	0,03865	0,2105
0,1500	4,876	0,09404	4,575	4,794	0,07808	0,4007
0,2000	5,072	0,1411	4,595	4,989	0,1169	0,6097
0,2500	5,182	0,1881	4,580	5,094	0,1541	0,8591
0,3000	5,233	0,2352	4,534	5,140	0,1904	1,131
0,3500	5,352	0,2822	4,574	5,256	0,2269	1,397
0,4000	5,433	0,3293	4,588	5,337	0,2647	1,630
0,4500	5,490	0,3763	4,587	5,394	0,3025	1,864
0,4500	5,486	0,3763	4,583	5,391	0,3032	1,846
0,5000	5,545	0,4223	4,591	5,452	0,3427	2,038
0,5000	5,522	0,4233	4,568	5,430	0,3435	2,017
0,5500	5,570	0,4704	4,570	5,484	0,3870	2,108
0,5500	5,564	0,4704	4,564	5,478	0,3870	2,108
0,6000	5,635	0,5174	4,594	5,555	0,4316	2,169
0,6000	5,638	0,5174	4,597	5,558	0,4316	2,169
0,6500	5,657	0,5644	4,578	5,583	0,4774	2,201
0,7000	5,727	0,6115	4,613	5,661	0,5268	2,141
0,7500	5,752	0,6585	4,606	5,687	0,5686	2,272
0,8500	5,814	0,7526	4,610	5,760	0,6665	2,176
0,9500	5,851	0,8467	4,596	5,799	0,7533	2,361
1,050	5,939	0,9407	4,638	5,900	0,8624	1,980
1,150	5,936	1,035	4,594	5,900	0,9852	2,011
1,250	5,972	1,129	4,592	5,938	1,047	2,073
1,350	6,009	1,223	4,594	5,979	1,144	1,980
1,450	6,044	1,317	4,597	6,016	1,238	1,989
1,550	6,075	1,411	4,598	6,051	1,339	1,820
1,650	6,105	1,505	4,600	6,082	1,432	1,859
1,750	6,133	1,599	4,602	6,111	1,525	1,886
1,850	6,160	1,693	4,604	6,141	1,626	1,714
1,950	6,171	1,787	4,591	6,153	1,720	1,710

TABELA XVI - Valores experimentais de Z obtidos para o sistema Ni(II)/N₃⁻, em I = 2,0 M (NaClO₄) e T = (25,0 ± 0,1) °C.

Volume inicial = 20,0 ml, contendo C_{N₃}⁻ (concentração analítica de N₃⁻).

|N₃⁻|₁ e |N₃⁻|₂ = concentração de ligante livre antes e após a adição de metal.

C_{H⁺,M} = concentração analítica de H⁺ do metal na solução de medida igual a 2,017 x 10⁻⁴ M.

C_{H⁺} = concentração analítica de HClO₄ na solução de medida igual a 50,00 mM.

C_M = concentração analítica de Ni²⁺ = 59,51 mM.

C _{N₃} ⁻ (M)	pH ₁	N ₃ ⁻ ₁ (M)	pK	pH ₂	N ₃ ⁻ ₂ (M)	Z
0,1000	4,603	0,04559	4,602	4,473	0,03394	0,1926
0,1500	4,876	0,09105	4,575	4,752	0,06873	0,3717
0,2000	5,072	0,1366	4,595	4,940	0,1013	0,5910
0,2500	5,182	0,1822	4,580	5,037	0,1310	0,8560
0,3000	5,233	0,2277	4,534	5,076	0,1593	1,146
0,3500	5,352	0,2732	4,574	5,190	0,1890	1,412
0,4000	5,433	0,3188	4,588	5,259	0,2145	1,749
0,4500	5,490	0,3643	4,587	5,328	0,2520	1,884
0,4500	5,486	0,3643	4,583	5,323	0,2514	1,894
0,5000	5,545	0,4098	4,591	5,390	0,2881	2,043
0,5000	5,522	0,4098	4,568	5,366	0,2874	2,054
0,5500	5,570	0,4554	4,570	5,424	0,3268	2,157
0,5500	5,564	0,4554	4,564	5,419	0,3276	2,145
0,6000	5,635	0,5009	4,594	5,501	0,3696	2,204
0,6000	5,638	0,5009	4,597	5,505	0,3704	2,190
0,6500	5,657	0,5465	4,578	5,533	0,4125	2,247
0,7000	5,727	0,5920	4,613	5,615	0,4594	2,224
0,7500	5,752	0,6375	4,606	5,646	0,5028	2,280
0,8500	5,814	0,7286	4,610	5,724	0,5948	2,244
0,9500	5,851	0,8197	4,596	5,765	0,6754	2,421
1,050	5,939	0,9108	4,638	5,873	0,7858	2,096
1,150	5,936	1,002	4,594	5,874	0,8724	2,172
1,250	5,972	1,093	4,592	5,914	0,9605	2,222
1,350	6,009	1,184	4,594	5,958	1,057	2,123
1,450	6,044	1,275	4,597	5,997	1,149	2,109
1,550	6,075	1,366	4,598	6,033	1,246	2,021
1,650	6,105	1,457	4,600	6,065	1,335	2,053
1,750	6,133	1,548	4,602	6,095	1,425	2,071
1,850	6,160	1,639	4,604	6,127	1,526	1,899
1,950	6,171	1,730	4,591	6,140	1,618	1,880

TABELA XVII - Valores experimentais de Z obtidos para o sistema $Ni(II)/N_3^-$, em $I = 2,0 \text{ M}$ ($NaClO_4$) e $T = (25,0 \pm 0,1)^\circ C$.

Volume inicial = 20,0 ml, contendo $C_{N_3^-}$ (concentração analítica de N_3^-).

$|N_3^-|_1$ e $|N_3^-|_2$ = concentração de ligante livre antes e após a adição de metal.

$C_{H^+,M}$ = concentração analítica de H^+ do metal na solução de medida igual a $2,652 \times 10^{-4} \text{ M}$.

C_{H^+} = concentração analítica de $HClO_4$ na solução de medida igual a 50,00 mM.

C_M = concentração analítica de $Ni^{2+} = 78,26 \text{ mM}$.

$C_{N_3^-}$ (M)	pH ₁	$ N_3^- _1$ (M)	pK	pH ₂	$ N_3^- _2$ (M)	Z
0,1000	4,603	0,04419	4,602	4,425	0,02950	0,1845
0,1500	4,876	0,08824	4,575	4,715	0,06126	0,3413
0,2000	5,072	0,1324	4,595	4,900	0,08963	0,5432
0,2500	5,182	0,1765	4,580	4,990	0,1141	0,7940
0,3000	5,233	0,2207	4,534	5,021	0,1362	1,075
0,3500	5,352	0,2648	4,574	5,125	0,1579	1,362
0,4000	5,433	0,3089	4,588	5,200	0,1817	1,622
0,4500	5,490	0,3530	4,587	5,260	0,2091	1,836
0,4500	5,486	0,3530	4,583	5,255	0,2086	1,842
0,5000	5,545	0,3972	4,591	5,325	0,2408	1,995
0,5000	5,522	0,3972	4,568	5,300	0,2396	2,010
0,5500	5,570	0,4413	4,570	5,361	0,2744	2,130
0,5500	5,564	0,4413	4,564	5,356	0,2750	2,122
0,6000	5,635	0,4854	4,594	5,441	0,3124	2,208
0,6000	5,638	0,4854	4,597	5,450	0,3168	2,152
0,6500	5,657	0,5296	4,578	5,473	0,3488	2,307
0,7000	5,727	0,5737	4,613	5,560	0,3929	2,307
0,7500	5,752	0,6178	4,606	5,596	0,4340	2,346
0,8500	5,814	0,7061	4,610	5,681	0,5229	2,337
0,9500	5,851	0,7944	4,596	5,734	0,6104	2,347
1,050	5,939	0,8826	4,638	5,845	0,7151	2,137
1,150	5,936	0,9709	4,594	5,845	0,7921	2,281
1,250	5,972	1,059	4,592	5,889	0,8801	2,284
1,350	6,009	1,147	4,594	5,936	0,9757	2,191
1,450	6,044	1,236	4,597	5,976	1,063	2,204
1,550	6,075	1,324	4,598	6,014	1,157	2,125
1,650	6,105	1,412	4,600	6,048	1,246	2,121
1,750	6,133	1,500	4,602	6,078	1,330	2,176
1,850	6,160	1,589	4,604	6,111	1,428	2,054
1,950	6,171	1,677	4,591	6,126	1,521	1,990

TABELA XVIII - Valores experimentais de Z obtidos para o sistema Ni(II)/N_3^- , em $I = 2,0 \text{ M (NaClO}_4\text{)}$ e $T = (25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$.
 Volume inicial = 20,0 ml, contendo $C_{\text{N}_3^-}$ (concentração analítica de N_3^-).
 $|\text{N}_3^-|_1$ e $|\text{N}_3^-|_2$ = concentração de ligante livre antes e após a adição de metal.
 $C_{\text{H}^+,\text{M}}$ = concentração analítica de H^+ do metal na solução de medida igual a $3,250 \times 10^{-4} \text{ M}$.
 C_{H^+} = concentração analítica de HClO_4 na solução de medida igual a 50,00 mM.
 C_{M} = concentração analítica de $\text{Ni}^{2+} = 95,90 \text{ mM}$.

$C_{\text{N}_3^-}$ (M)	pH_1	$ \text{N}_3^- _1$ (M)	pK	pH_2	$ \text{N}_3^- _2$ (M)	Z
0,1000	4,603	0,04286	4,602	4,403	0,02724	0,1597
0,1500	4,876	0,08559	4,575	4,684	0,05542	0,3114
0,2000	5,072	0,1284	4,595	4,867	0,08071	0,4943
0,2500	5,182	0,1712	4,580	4,952	0,1016	0,7230
0,3000	5,233	0,2141	4,534	4,979	0,1202	0,9758
0,3500	5,352	0,2569	4,574	5,087	0,1406	1,209
0,4000	5,433	0,2997	4,588	5,153	0,1584	1,469
0,4500	5,490	0,3425	4,587	5,200	0,1770	1,722
0,4500	5,486	0,3425	4,583	5,193	0,1757	1,735
0,5000	5,545	0,3853	4,591	5,260	0,2014	1,914
0,5000	5,522	0,3853	4,568	5,236	0,2009	1,919
0,5500	5,570	0,4281	4,570	5,298	0,2306	2,056
0,5500	5,564	0,4281	4,564	5,293	0,2311	2,051
0,6000	5,638	0,4709	4,597	5,388	0,2668	2,125
0,6500	5,657	0,5137	4,578	5,415	0,2965	2,262
0,7000	5,727	0,5565	4,613	5,506	0,3371	2,285
0,7500	5,752	0,5993	4,606	5,545	0,3749	2,337
0,8500	5,814	0,6849	4,610	5,636	0,4581	2,362
0,9500	5,851	0,7705	4,596	5,692	0,5384	2,418
1,050	5,939	0,8562	4,638	5,814	0,6469	2,179
1,150	5,936	0,9418	4,594	5,816	0,7198	2,311
1,250	5,972	1,027	4,592	5,861	0,8017	2,350
1,350	6,009	1,113	4,594	5,911	0,8949	2,271
1,450	6,044	1,199	4,597	5,953	0,9794	2,283
1,550	6,075	1,284	4,598	5,993	1,071	2,217
1,650	6,105	1,370	4,600	6,029	1,159	2,199
1,750	6,133	1,456	4,602	6,061	1,243	2,218
1,850	6,160	1,541	4,604	6,095	1,337	2,126
1,950	6,171	1,627	4,591	6,111	1,428	2,073

TABELA XIX - Valores experimentais de Z obtidos para o sistema Ni(II)/N₃⁻, em I = 2,0 M (NaClO₄) e T = (25,0 ± 0,1)°C.

Volume inicial = 20,0 ml, contendo C_{N₃⁻} (concentração analítica de N₃⁻).

|N₃⁻|₁ e |N₃⁻|₂ = concentração de ligante livre antes e após a adição de metal.

C_{H⁺,M} = concentração analítica de H⁺ do metal na solução de medida igual a 3,813 x 10⁻⁴ M.

C_{H⁺} = concentração analítica de HClO₄ na solução de medida igual a 50,00 mM.

C_M = concentração analítica de Ni²⁺ = 112,5 mM.

C _{N₃⁻} (M)	pH ₁	N ₃ ⁻ ₁ (M)	pK	pH ₂	N ₃ ⁻ ₂ (M)	Z
0,1000	4,603	0,04162	4,602	4,374	0,02478	0,1464
0,1500	4,876	0,08310	4,575	4,656	0,05052	0,2863
0,2000	5,072	0,1247	4,595	4,838	0,07341	0,4525
0,2500	5,182	0,1663	4,580	4,922	0,09219	0,6550
0,3000	5,233	0,2078	4,534	4,946	0,1083	0,8814
0,3500	5,352	0,2494	4,574	5,037	0,1218	1,130
0,4000	5,433	0,2909	4,588	5,095	0,1348	1,384
0,4500	5,490	0,3325	4,587	5,144	0,1513	1,608
0,4500	5,486	0,3325	4,583	5,138	0,1506	1,614
0,5000	5,545	0,3741	4,591	5,193	0,1678	1,830
0,5000	5,522	0,3741	4,568	5,175	0,1698	1,813
0,5500	5,570	0,4156	4,570	5,236	0,1944	1,963
0,5500	5,564	0,4156	4,564	5,232	0,1953	1,955
0,6000	5,638	0,4572	4,597	5,327	0,2254	2,057
0,6500	5,657	0,4988	4,578	5,356	0,2517	2,193
0,7000	5,727	0,5403	4,613	5,450	0,2881	2,238
0,7500	5,752	0,5819	4,606	5,492	0,3227	2,301
0,8500	5,814	0,6650	4,610	5,588	0,3988	2,363
0,9500	5,851	0,7481	4,596	5,651	0,4764	2,412
0,1050	5,939	0,8313	4,638	5,780	0,5817	2,215
0,1150	5,936	0,9144	4,594	5,784	0,6503	2,344
0,1250	5,972	0,9975	4,592	5,831	0,7276	2,396
0,1350	6,009	1,081	4,594	5,886	0,8216	2,300
0,1450	6,044	1,164	4,597	5,930	0,9033	2,312
0,1550	6,075	1,247	4,598	5,971	0,9904	2,277
0,1650	6,105	1,330	4,600	6,009	1,076	2,254
0,1750	6,133	1,413	4,602	6,044	1,162	2,230
0,1850	6,160	1,496	4,604	6,078	1,250	2,184
0,1950	6,171	1,579	4,591	6,095	1,338	2,142

FIGURA 13 - Valores experimentais de Z vs. $|\bar{N}_3|_2$ obtidos para o sistema $Ni(II)/\bar{N}_3$.

$$T = 25,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C} \quad I = 2,0 \text{ M (NaClO}_4\text{)}.$$

Concentração analítica de $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ (mM) = ● 29,93; ▲ 39,51; ■ 59,51; ○ 78,26; △ 95,90; □ 112,5.

na-se claro que o tratamento direto da função Z dada pela equação (77) é praticamente impossível já que são desconhecidas as espécies existentes em equilíbrio. Além disso, no caso da formação de complexos polinucleares, o tratamento dos dados exige o conhecimento da concentração de Ni(II) livre em equilíbrio e que, neste caso, não é conhecida experimentalmente nem pode ser calculada diretamente através dos dados experimentais obtidos.

Através da integração gráfica de Z vs. $\log|\bar{N}_3|_2$ pelo método de FRONAEUS¹²² utilizando-se a eq. (16) pode-se, no entanto, chegar à função $F_0(X)$ definida pela associação das equações (78) e (79) em:

$$F_0(X) = \frac{C_M}{|M|} = 1 + \sum_{p=1}^P \sum_{q=1}^Q p \cdot \beta_{pq} \cdot |M|^{p-1} \cdot |X|^q$$

Os valores de $F_0(X)$ assim obtidos, além de serem diretamente relacionados às constantes de estabilidade (β_{pq}) numa forma bem mais simples do que a apresentada pela função Z , permitem o cálculo da concentração de íon metálico livre em equilíbrio ($|M|$) já que as concentrações analíticas (C_M) são previamente conhecidas.

A integração gráfica de Z vs. $\log|\bar{N}_3|_2$ não é, entretanto, direta como no caso em que existem apenas complexos mononucleares onde uma única curva de formação é registrada, mesmo se variada a concentração analítica de metal. A formação de complexos polinucleares exige uma correção prévia sobre os valores de Z das diversas curvas de

formação existentes. Esta correção assim como a equação que permite a obtenção dos valores de $F_0(X)$ foram obtidas por SILLÉN²³³ e explicadas anteriormente no capítulo III.9.1 desta tese.

Os valores de Z corrigidos ($Z_{\text{cor.}}$) são obtidos através dos diversos valores de Z experimentais ($Z_{\text{exp.}}$) através da equação:

$$Z_{\text{cor.}} = Z_{\text{exp.}} + \underbrace{\left(\frac{\partial Z_{\text{exp.}}}{\partial \ln C_M} \right) |X|}_{\text{termo de correção}} \quad (108)$$

onde o termo de correção é obtido através da diferenciação gráfica de $Z_{\text{exp.}}$ vs. $\ln C_M$, ou seja; os diferentes valores de Z relativos a cada concentração de ligante livre, $|X|$, são derivados em relação aos respectivos valores de $\ln C_M$. No caso de uma relação linear entre Z e $\ln C_M$, o termo de correção pode ser facilmente obtido através da inclinação da reta representada por $\Delta Z / \Delta \ln C_M$. As duas etapas estão representadas de forma genérica na FIGURA 14.

No presente sistema representado por seis curvas de formação experimentais, cada uma delas foi normalizada de maneira a obter valores de Z em intervalos de $|N_3^-|_2$ muito pequenos e exatamente iguais para as diferentes curvas obtidas para as seis concentrações analíticas de Ni(II) utilizadas. Os valores de Z obtidos através da normalização das curvas de Z vs. $|N_3^-|_2$ assim como os termos de correção a serem aplicados sobre Z e obtidos conforme explicado aci-

FIGURA 14 - (a) Representação genérica de Z vs. $\log |X|$ e obtenção dos diversos valores de Z relativos a uma $|X|$.

(b) Representação genérica de Z vs. $\ln C_M$ (relativo a uma $|X|$), cuja inclinação fornece $\Delta Z / \Delta \ln C_M$.

ma estão reunidos na TABELA XX.

A normalização citada foi realizada na faixa de $|N_3^-|_2$ de 0 a 0,4000 M onde a relação entre Z e $\ln C_M$ se manteve linear. Além desta faixa torna-se muito difícil obter com exatidão o termo de correção a ser aplicado sobre cada valor de Z_{exp} . já que não se observa mais a mesma variação linear de Z vs. $\ln C_M$.

Os valores de Z corrigidos são apresentados na TABELA XXI e serão utilizados para a integração das curvas $Z_{cor.}$ vs. $\log|N_3^-|_2$ através da equação (87). Esta integração pode ser agora realizada conforme o processo empregado para o sistema $Co(II)/N_3^-$, no capítulo II.6.2, e fornecerá os diversos valores de $F_o(X)$ relativos à faixa de $|N_3^-|_2$ considerada e a cada concentração analítica de $Ni(II)$. Obtém-se também a partir de $F_o(X)$ as concentrações de Ni^{2+} livre em equilíbrio. Os valores de $F_o(X)$ e $|Ni^{2+}|$ são apresentados nas TABELAS XXII a XXVII para as seis concentrações de níquel utilizadas.

IV.4 - OBTENÇÃO DAS CONSTANTES DE ESTABILIDADE DO SISTEMA $Ni(II)/N_3^-$ PELO MÉTODO DIRETO

Para cada concentração analítica de níquel tem-se um conjunto de valores de $F_o(X)$, $|N_3^-|_2$ e $|Ni^{2+}|$. O tratamento direto dos valores de $F_o(X)$ permitirá, então, obter pelo método das extrapolações sucessivas de LEDEN¹²³, a

TABELA XX - Valores de Z obtidos da normalização das curvas Z vs. $|N_3^-|_2$. Termos de correção para complexos polinucleares ($\Delta Z/\Delta \ln C_M$) e os respectivos coeficientes de correlação (r^2), relativos às seis concentrações analíticas de Ni(II): 29,93; 39,51; 59,51; 78,26; 95,90 e 112,5 mM.

$ N_3^- _2$ (M)	Z (29,93)	Z (39,51)	Z (59,51)	Z (78,26)	Z (95,90)	Z (112,5)	$\frac{\Delta Z}{\Delta \ln B}$	r^2
0,01000	0,05082	0,05099	0,05407	0,05511	0,05635	0,05738	0,00592	0,9914
0,01250	0,06359	0,06380	0,06759	0,06905	0,07051	0,07166	0,00747	0,9933
0,01500	0,07636	0,07661	0,08112	0,08300	0,08467	0,08595	0,00901	0,9943
0,01750	0,08913	0,08942	0,09464	0,09695	0,09884	0,1002	0,01057	0,9949
0,02000	0,1019	0,1022	0,1082	0,1109	0,1130	0,1145	0,01214	0,9948
0,02250	0,1147	0,1150	0,1217	0,1248	0,1272	0,1288	0,01372	0,9955
0,02500	0,1274	0,1279	0,1352	0,1388	0,1413	0,1431	0,01514	0,9958
0,02750	0,1402	0,1407	0,1487	0,1527	0,1555	0,1574	0,01672	0,9962
0,03000	0,1530	0,1535	0,1623	0,1667	0,1697	0,1717	0,01832	0,9959
0,03250	0,1658	0,1663	0,1758	0,1806	0,1838	0,1859	0,01981	0,9959
0,03500	0,1785	0,1791	0,1893	0,1946	0,1980	0,2002	0,02143	0,9961
0,03750	0,1913	0,1919	0,2028	0,2085	0,2130	0,2145	0,02372	0,9982
0,04000	0,2041	0,2047	0,2164	0,2225	0,2285	0,2288	0,02647	0,9988
0,04250	0,2168	0,2175	0,2299	0,2364	0,2442	0,2450	0,02786	0,9979
0,04500	0,2296	0,2303	0,2434	0,2504	0,2600	0,2590	0,02961	0,9982
0,04750	0,2424	0,2431	0,2569	0,2643	0,2759	0,2750	0,03123	0,9983
0,05000	0,2552	0,2560	0,2705	0,2783	0,2918	0,2900	0,03284	0,9983
0,05250	0,2679	0,2688	0,2840	0,2922	0,3078	0,3060	0,03446	0,9984
0,05500	0,2807	0,2816	0,2975	0,3062	0,3239	0,3201	0,03648	0,9994
0,05750	0,2935	0,2944	0,3110	0,3201	0,3414	0,3371	0,04027	0,9983
0,06000	0,3063	0,3072	0,3246	0,3335	0,3591	0,3543	0,04410	0,9944
0,06250	0,3190	0,3200	0,3381	0,3500	0,3769	0,3731	0,05013	0,9948
0,06500	0,3318	0,3328	0,3516	0,3665	0,3949	0,3921	0,05634	0,9940
0,06750	0,3446	0,3456	0,3652	0,3840	0,4129	0,4113	0,06295	0,9937
0,07000	0,3573	0,3584	0,3792	0,4010	0,4323	0,4307	0,06952	0,9929
0,07250	0,3701	0,3713	0,3953	0,4200	0,4525	0,4528	0,07843	0,9939
0,07500	0,3829	0,3841	0,4116	0,4375	0,4728	0,4752	0,08726	0,9941
0,07750	0,3957	0,3969	0,4280	0,4570	0,4933	0,4979	0,09684	0,9951
0,08000	0,4084	0,4097	0,4444	0,4765	0,5140	0,5209	0,1067	0,9957
0,08250	0,4212	0,4225	0,4610	0,4960	0,5361	0,5474	0,1195	0,9948
0,08500	0,4340	0,4353	0,4777	0,5165	0,5588	0,5728	0,1317	0,9949
0,08750	0,4467	0,4481	0,4944	0,5375	0,5817	0,5986	0,1443	0,9950
0,09000	0,4595	0,4600	0,5113	0,5590	0,6049	0,6279	0,1608	0,9946
0,09250	0,4723	0,4739	0,5296	0,5815	0,6298	0,6579	0,1736	0,9921
0,09500	0,4851	0,4879	0,5483	0,6050	0,6546	0,6887	0,1863	0,9933
0,09750	0,4978	0,5019	0,5672	0,6290	0,6797	0,7221	0,1995	0,9943
0,1000	0,5106	0,5160	0,5862	0,6510	0,7050	0,7562	0,2119	0,9947

continua ...

CONTINUAÇÃO DA TABELA XX

$ N_3^- _2$ (M)	Z (29,93)	Z (39,51)	Z (59,51)	Z (78,26)	Z (95,90)	Z (112,5)	$\frac{\Delta Z}{\Delta \ln B}$	r^2
0,1025	0,5234	0,5301	0,6054	0,6760	0,7307	0,7910	0,2259	0,9954
0,1050	0,5361	0,5442	0,6247	0,6995	0,7574	0,8251	0,2400	0,9957
0,1075	0,5489	0,5584	0,6457	0,7240	0,7869	0,8652	0,2567	0,9960
0,1100	0,5617	0,5725	0,6667	0,7495	0,8169	0,9063	0,2744	0,9962
0,1125	0,5745	0,5867	0,6880	0,7750	0,8473	0,9484	0,2922	0,9964
0,1150	0,5872	0,6010	0,7095	0,8025	0,8760	0,9914	0,3092	0,9971
0,1175	0,6000	0,6152	0,7311	0,8310	0,9040	1,035	0,3262	0,9978
0,1200	0,6128	0,6295	0,7529	0,8610	0,9348	1,080	0,3461	0,9980
0,1225	0,6255	0,6455	0,7757	0,8925	0,9648	1,126	0,3638	0,9981
0,1250	0,6383	0,6615	0,7993	0,9225	0,9960	1,173	0,3818	0,9982
0,1275	0,6511	0,6776	0,8231	0,9550	1,028	1,221	0,4014	0,9980
0,1300	0,6639	0,6937	0,8472	0,9895	1,060	1,270	0,4219	0,9975
0,1325	0,6766	0,7099	0,8715	1,024	1,094	1,320	0,4439	0,9970
0,1350	0,6897	0,7262	0,8960	1,057	1,128	1,370	0,4652	0,9968
0,1375	0,7002	0,7425	0,9208	1,092	1,164	1,415	0,4890	0,9963
0,1400	0,7108	0,7589	0,9458	1,122	1,200	1,456	0,5106	0,9968
0,1425	0,7216	0,7754	0,9709	1,150	1,236	1,495	0,5311	0,9975
0,1450	0,7326	0,7911	0,9963	1,180	1,272	1,533	0,5534	0,9979
0,1475	0,7438	0,8089	1,022	1,210	1,308	1,569	0,5732	0,9982
0,1500	0,7551	0,8269	1,048	1,241	1,344	1,603	0,5932	0,9984
0,1525	0,7666	0,8449	1,074	1,274	1,381	1,636	0,6149	0,9984
0,1550	0,7782	0,8630	1,100	1,306	1,418	1,666	0,6361	0,9984
0,1575	0,7901	0,8812	1,126	1,338	1,456	1,698	0,6581	0,9985
0,1600	0,8021	0,8995	1,151	1,367	1,492	1,723	0,6771	0,9987
0,1625	0,8143	0,9179	1,173	1,398	1,530	1,749	0,6992	0,9984
0,1650	0,8267	0,9363	1,196	1,426	1,568	1,774	0,7198	0,9983
0,1675	0,8393	0,9549	1,218	1,456	1,604	1,796	0,7394	0,9979
0,1700	0,8521	0,9735	1,241	1,483	1,644	1,815	0,7612	0,9976
0,1750	0,8782	1,011	1,286	1,538	1,723	1,851	0,8040	0,9966
0,1800	0,9052	1,049	1,331	1,592	1,775	1,881	0,8219	0,9968
0,1850	0,9329	1,087	1,377	1,642	1,816	1,907	0,8282	0,9975
0,1900	0,9615	1,126	1,424	1,690	1,852	1,931	0,8278	0,9982
0,1950	0,9910	1,164	1,473	1,736	1,885	1,954	0,8247	0,9987
0,2000	1,021	1,203	1,520	1,778	1,913	1,977	0,8146	0,9988
0,2050	1,053	1,241	1,566	1,816	1,940	1,999	0,8033	0,9985
0,2100	1,085	1,275	1,610	1,852	1,964	2,020	0,8009	0,9989
0,2150	1,117	1,309	1,650	1,884	1,987	2,040	0,8032	0,9992

continua ...

CONTINUAÇÃO DA TABELA XX

$ N_3^- _2$ (M)	Z (29,93)	Z (39,51)	Z (59,51)	Z (78,26)	Z (95,90)	Z (112,5)	$\frac{\Delta Z}{\Delta \ln B}$	r^2
0,2200	1,147	1,344	1,689	1,914	2,009	2,061	0,8047	0,9995
0,2250	1,178	1,378	1,727	1,942	2,029	2,080	0,8036	0,9996
0,2300	1,208	1,412	1,762	1,967	2,047	2,098	0,7996	0,9996
0,2350	1,239	1,447	1,794	1,990	2,063	2,116	0,7915	0,9995
0,2400	1,270	1,481	1,825	2,012	2,079	2,133	0,7824	0,9993
0,2450	1,301	1,513	1,856	2,032	2,092	2,149	0,7724	0,9989
0,2500	1,333	1,544	1,886	2,050	2,106	2,164	0,7597	0,9983
0,2550	1,364	1,575	1,913	2,067	2,119	2,177	0,7459	0,9978
0,2600	1,395	1,606	1,939	2,082	2,131	2,190	0,7300	0,9970
0,2650	1,427	1,637	1,965	2,096	2,143	2,202	0,7123	0,9960
0,2700	1,458	1,668	1,986	2,109	2,155	2,214	0,6927	0,9953
0,2750	1,490	1,695	2,008	2,122	2,167	2,225	0,6741	0,9945
0,2800	1,522	1,722	2,028	2,134	2,177	2,235	0,6538	0,9937
0,2850	1,554	1,749	2,046	2,147	2,188	2,245	0,6337	0,9934
0,2900	1,586	1,776	2,062	2,160	2,198	2,254	0,6129	0,9934
0,2950	1,618	1,802	2,077	2,171	2,208	2,262	0,5903	0,9933
0,3000	1,650	1,829	2,090	2,182	2,218	2,271	0,5665	0,9935
0,3050	1,670	1,856	2,103	2,192	2,227	2,278	0,5525	0,9926
0,3100	1,699	1,883	2,114	2,201	2,236	2,285	0,5289	0,9923
0,3150	1,724	1,907	2,124	2,209	2,245	2,291	0,5086	0,9918
0,3200	1,749	1,930	2,133	2,218	2,252	2,297	0,4893	0,9916
0,3250	1,774	1,952	2,140	2,225	2,260	2,303	0,4678	0,9914
0,3300	1,798	1,972	2,149	2,232	2,267	2,308	0,4487	0,9909
0,3350	1,820	1,990	2,157	2,240	2,275	2,314	0,4326	0,9909
0,3400	1,843	2,006	2,165	2,246	2,281	2,319	0,4146	0,9911
0,3450	1,864	2,021	2,172	2,253	2,288	2,323	0,3993	0,9916
0,3500	1,885	2,034	2,179	2,260	2,294	2,328	0,3847	0,9927
0,3550	1,904	2,047	2,186	2,265	2,300	2,332	0,3701	0,9929
0,3600	1,922	2,058	2,192	2,272	2,306	2,336	0,3585	0,9940
0,3650	1,940	2,068	2,198	2,277	2,311	2,340	0,3456	0,9951
0,3700	1,956	2,078	2,204	2,282	2,317	2,343	0,3344	0,9957
0,3750	1,971	2,087	2,209	2,287	2,323	2,347	0,3241	0,9965
0,3800	1,985	2,096	2,214	2,292	2,327	2,350	0,3146	0,9970
0,3850	1,999	2,104	2,219	2,296	2,332	2,354	0,3047	0,9977
0,3900	2,011	2,112	2,224	2,300	2,336	2,357	0,2965	0,9980
0,3950	2,022	2,120	2,228	2,304	2,341	2,361	0,2889	0,9981
0,4000	2,031	2,128	2,232	2,308	2,345	2,364	0,2830	0,9979

TABELA XXI - Valores de Z corrigidos utilizando os dados da Tabela XX,
para as seis concentrações analíticas de Ni(II): 29,93;
39,51; 59,51; 78,26; 95,90 e 112,5 mM.

$ N_3 _2$	Z (29,93)	Z (39,51)	Z (59,51)	Z (78,26)	Z (95,90)	Z (112,5)
0,01000	0,05674	0,05691	0,05999	0,06103	0,06227	0,06330
0,01250	0,07106	0,07127	0,07506	0,07652	0,07798	0,07913
0,01500	0,08537	0,08562	0,09013	0,09201	0,09368	0,09496
0,01750	0,09970	0,09999	0,1052	0,1075	0,1094	0,1108
0,02000	0,1140	0,1143	0,1203	0,1230	0,1251	0,1266
0,02250	0,1284	0,1283	0,1354	0,1385	0,1409	0,1425
0,02500	0,1425	0,1430	0,1503	0,1539	0,1564	0,1582
0,02750	0,1569	0,1574	0,1654	0,1694	0,1722	0,1741
0,03000	0,1713	0,1718	0,1806	0,1850	0,1880	0,1900
0,03250	0,1856	0,1861	0,1956	0,2004	0,2036	0,2057
0,03500	0,1999	0,2005	0,2107	0,2160	0,2194	0,2216
0,03750	0,2150	0,2156	0,2265	0,2322	0,2367	0,2382
0,04000	0,2306	0,2312	0,2429	0,2490	0,2550	0,2553
0,04250	0,2447	0,2454	0,2578	0,2643	0,2721	0,2729
0,04500	0,2592	0,2599	0,2730	0,2800	0,2896	0,2886
0,04750	0,2736	0,2743	0,2881	0,2955	0,3071	0,3062
0,05000	0,2880	0,2888	0,3033	0,3111	0,3246	0,3228
0,05250	0,3024	0,3033	0,3185	0,3267	0,3423	0,3405
0,05500	0,3172	0,3181	0,3340	0,3427	0,3604	0,3566
0,05750	0,3338	0,3347	0,3513	0,3604	0,3817	0,3774
0,06000	0,3504	0,3513	0,3687	0,3776	0,4032	0,3984
0,06250	0,3691	0,3701	0,3882	0,4001	0,4270	0,4232
0,06500	0,3881	0,3891	0,4079	0,4228	0,4512	0,4484
0,06750	0,4076	0,4086	0,4282	0,4470	0,4759	0,4743
0,07000	0,4268	0,4279	0,4487	0,4705	0,5018	0,5002
0,07250	0,4485	0,4497	0,4737	0,4984	0,5309	0,5312
0,07500	0,4702	0,4714	0,4989	0,5248	0,5601	0,5625
0,07750	0,4925	0,4937	0,5248	0,5538	0,5901	0,5947
0,08000	0,5151	0,5164	0,5511	0,5832	0,6207	0,6276
0,08250	0,5407	0,5420	0,5805	0,6155	0,6556	0,6669
0,08500	0,5657	0,5670	0,6094	0,6482	0,6905	0,7045
0,08750	0,5910	0,5924	0,6387	0,6818	0,7260	0,7429
0,09000	0,6203	0,6208	0,6721	0,7198	0,7657	0,7887
0,09250	0,6459	0,6475	0,7032	0,7551	0,8034	0,8315
0,09500	0,6714	0,6742	0,7346	0,7913	0,8409	0,8750
0,09750	0,6973	0,7014	0,7667	0,8285	0,8792	0,9216
0,1000	0,7225	0,7279	0,7981	0,8629	0,9169	0,9681

continua ...

CONTINUAÇÃO DA TABELA XXI

$ N_3 _2$	Z (29,93)	Z (39,51)	Z (59,51)	Z (78,26)	Z (95,90)	Z (112,5)
0,1025	0,7493	0,7560	0,8313	0,9019	0,9566	1,017
0,1050	0,7761	0,7842	0,8647	0,9395	0,9974	1,065
0,1075	0,8056	0,8151	0,9024	0,9807	1,044	1,122
0,1100	0,8361	0,8469	0,9411	1,024	1,091	1,181
0,1125	0,8667	0,8789	0,9802	1,067	1,140	1,241
0,1150	0,8964	0,9102	1,019	1,112	1,185	1,301
0,1175	0,9262	0,9414	1,057	1,157	1,230	1,361
0,1200	0,9589	0,9756	1,099	1,207	1,281	1,426
0,1225	0,9893	1,009	1,140	1,256	1,329	1,490
0,1250	1,020	1,043	1,181	1,304	1,378	1,555
0,1275	1,053	1,079	1,225	1,356	1,429	1,622
0,1300	1,086	1,116	1,269	1,411	1,482	1,692
0,1325	1,121	1,154	1,315	1,468	1,538	1,764
0,1350	1,155	1,191	1,361	1,522	1,593	1,835
0,1375	1,189	1,232	1,410	1,581	1,653	1,904
0,1400	1,221	1,270	1,456	1,633	1,711	1,967
0,1425	1,253	1,307	1,502	1,681	1,767	2,026
0,1450	1,286	1,345	1,550	1,733	1,825	2,086
0,1475	1,317	1,382	1,595	1,783	1,881	2,142
0,1500	1,348	1,420	1,641	1,834	1,937	2,196
0,1525	1,382	1,460	1,689	1,889	1,996	2,251
0,1550	1,414	1,499	1,736	1,942	2,054	2,302
0,1575	1,448	1,539	1,784	1,996	2,114	2,356
0,1600	1,479	1,577	1,828	2,044	2,169	2,400
0,1625	1,514	1,617	1,872	2,097	2,229	2,448
0,1650	1,547	1,656	1,916	2,146	2,288	2,494
0,1675	1,579	1,694	1,957	2,195	2,343	2,535
0,1700	1,613	1,735	2,002	2,244	2,405	2,576
0,1750	1,682	1,815	2,090	2,342	2,527	2,655
0,1800	1,727	1,871	2,153	2,414	2,597	2,703
0,1850	1,761	1,915	2,205	2,470	2,644	2,735
0,1900	1,789	1,954	2,252	2,518	2,680	2,759
0,1950	1,816	1,989	2,298	2,561	2,710	2,779
0,2000	1,836	2,018	2,335	2,593	2,728	2,792
0,2050	1,856	2,044	2,369	2,619	2,743	2,802
0,2100	1,886	2,076	2,411	2,653	2,765	2,821
0,2150	1,920	2,112	2,453	2,687	2,790	2,843

continua ...

CONTINUAÇÃO DA TABELA XXI

$ N_3^- _2$	Z (29,93)	Z (39,51)	Z (59,51)	Z (78,26)	Z (95,90)	Z (112,5)
0,2200	1,952	2,149	2,494	2,719	2,814	2,866
0,2250	1,982	2,182	2,531	2,746	2,833	2,884
0,2300	2,008	2,212	2,562	2,767	2,847	2,898
0,2350	2,031	2,239	2,586	2,782	2,855	2,908
0,2400	2,052	2,263	2,607	2,794	2,861	2,915
0,2450	2,073	2,285	2,628	2,804	2,864	2,921
0,2500	2,093	2,304	2,646	2,810	2,866	2,924
0,2550	2,110	2,321	2,659	2,813	2,865	2,923
0,2600	2,125	2,336	2,669	2,812	2,861	2,920
0,2650	2,139	2,349	2,677	2,808	2,855	2,914
0,2700	2,151	2,361	2,679	2,802	2,848	2,907
0,2750	2,164	2,369	2,682	2,796	2,841	2,899
0,2800	2,176	2,376	2,682	2,788	2,831	2,889
0,2850	2,188	2,383	2,680	2,781	2,822	2,879
0,2900	2,199	2,389	2,675	2,773	2,811	2,867
0,2950	2,208	2,392	2,667	2,761	2,798	2,852
0,3000	2,217	2,396	2,657	2,749	2,785	2,838
0,3050	2,223	2,409	2,656	2,745	2,780	2,831
0,3100	2,228	2,412	2,643	2,730	2,765	2,814
0,3150	2,233	2,416	2,633	2,718	2,754	2,800
0,3200	2,238	2,419	2,622	2,707	2,741	2,786
0,3250	2,242	2,420	2,608	2,693	2,728	2,771
0,3300	2,247	2,421	2,598	2,681	2,716	2,757
0,3350	2,253	2,423	2,590	2,673	2,708	2,747
0,3400	2,258	2,421	2,580	2,661	2,696	2,734
0,3450	2,263	2,420	2,571	2,652	2,687	2,722
0,3500	2,270	2,419	2,564	2,645	2,679	2,713
0,3550	2,274	2,417	2,556	2,635	2,670	2,702
0,3600	2,281	2,417	2,551	2,631	2,665	2,695
0,3650	2,286	2,414	2,544	2,623	2,657	2,686
0,3700	2,290	2,412	2,538	2,616	2,651	2,677
0,3750	2,295	2,411	2,533	2,611	2,647	2,671
0,3800	2,300	2,411	2,529	2,607	2,642	2,665
0,3850	2,304	2,409	2,524	2,601	2,637	2,659
0,3900	2,308	2,409	2,521	2,597	2,633	2,654
0,3950	2,311	2,409	2,517	2,593	2,630	2,650
0,4000	2,314	2,411	2,515	2,591	2,628	2,647

TABELA XXII - Valores de $F_0(X)$ obtidos através da integração de $Z_{\text{cor.}}$ vs. $|N_3^-|_2$. Funções sucessivas $F_n(X)$ calculadas para o sistema $\text{Ni(II)}/N_3^-$. $I = 2,0 \text{ M (NaClO}_4\text{)}$ e $T = (25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$.
Concentração analítica de $\text{Ni(II)} = 29,93 \text{ mM}$.

N_3^- (M)	$ \text{Ni}^{2+} \cdot 10^2$ (M)	$F_0(X)$	$F_1(X)$	$F_2(X)$	$F_3(X)$	$F_4(X) \cdot 10^{-3}$	$F_5(X) \cdot 10^{-5}$
0,01000	2,823	1,060	6,015				
0,01250	2,783	1,075	6,030				
0,01500	2,744	1,091	6,055				
0,01750	2,705	1,106	6,085				
0,02000	2,667	1,122	6,120				
0,02250	2,629	1,139	6,157				
0,02500	2,592	1,155	6,196				
0,02750	2,555	1,171	6,236				
0,03000	2,519	1,188	6,278				
0,03250	2,483	1,205	6,321				
0,03500	2,448	1,223	6,365				
0,03750	2,413	1,240	6,411				
0,04000	2,378	1,258	6,459	11,65			
0,04250	2,344	1,277	6,509	12,20			
0,04500	2,311	1,295	6,559	12,70			
0,04750	2,278	1,314	6,609	13,14			
0,05000	2,245	1,333	6,660	13,55			
0,05250	2,213	1,352	6,711	13,93			
0,05500	2,182	1,372	6,763	14,29			
0,05750	2,150	1,392	6,817	14,65			
0,06000	2,119	1,412	6,873	15,02			
0,06250	2,088	1,433	6,932	15,40			
0,06500	2,057	1,455	6,996	15,83			
0,06750	2,027	1,477	7,063	16,27			
0,07000	1,996	1,499	7,133	16,73	82,44		
0,07250	1,966	1,523	7,207	17,20	86,34		
0,07500	1,935	1,546	7,285	17,71	90,52		
0,07750	1,905	1,571	7,368	18,24	94,69		
0,08000	1,875	1,596	7,454	18,77	98,59		
0,08250	1,845	1,622	7,545	19,34	102,7		
0,08500	1,815	1,649	7,641	19,92	106,8		
0,08750	1,784	1,677	7,741	20,53	110,9		
0,09000	1,754	1,706	7,847	21,16	115,0		
0,09250	1,724	1,736	7,958	21,82	119,3		
0,09500	1,694	1,767	8,072	22,47	123,2		
0,09750	1,664	1,799	8,190	23,13	127,0		
0,1000	1,634	1,831	8,312	23,79	130,6	1,174	

continua ...

CONTINUAÇÃO DA TABELA XXII

$(N_3)_{12}$ (N)	$(Ni^{2+}) \cdot 10^2$ (M)	$F_0(X)$	$F_1(X)$	$F_2(X)$	$F_3(X)$	$F_4(X) \cdot 10^{-3}$	$F_5'(X) \cdot 10^{-5}$
0,1025	1,605	1,865	8,437	24,46	134,1	1,181	
0,1050	1,576	1,899	8,565	25,11	137,3	1,184	
0,1075	1,547	1,935	8,698	25,79	140,6	1,188	
0,1100	1,518	1,972	8,835	26,47	143,8	1,191	
0,1125	1,489	2,010	8,977	27,17	147,0	1,194	
0,1150	1,461	2,049	9,124	27,87	150,0	1,195	
0,1175	1,432	2,090	9,274	28,58	153,0	1,196	
0,1200	1,404	2,132	9,431	29,31	156,1	1,198	
0,1225	1,376	2,175	9,592	30,04	159,0	1,198	
0,1250	1,348	2,220	9,757	30,78	161,9	1,198	
0,1275	1,321	2,266	9,926	31,52	164,6	1,196	
0,1300	1,294	2,313	10,10	32,27	167,4	1,195	
0,1325	1,267	2,362	10,28	33,03	170,1	1,194	
0,1350	1,240	2,413	10,47	33,85	173,1	1,195	
0,1375	1,214	2,466	10,66	34,63	175,8	1,193	
0,1400	1,188	2,520	10,85	35,38	178,1	1,189	
0,1425	1,162	2,575	11,06	36,25	181,2	1,190	
0,1450	1,137	2,633	11,26	37,02	183,5	1,186	
0,1475	1,112	2,692	11,47	37,83	186,0	1,184	
0,1500	1,087	2,753	11,69	38,68	188,7	1,183	
0,1525	1,063	2,816	11,91	39,50	191,0	1,179	
0,1550	1,039	2,881	12,13	40,29	193,2	1,175	1,276
0,1575	1,015	2,947	12,36	41,13	195,5	1,171	1,325
0,1600	0,9923	3,016	12,60	42,00	198,0	1,169	1,382
0,1625	0,9696	3,087	12,84	42,84	200,2	1,165	1,429
0,1650	0,9472	3,160	13,09	43,72	202,6	1,162	1,482
0,1675	0,9252	3,235	13,34	44,57	204,7	1,158	1,529
0,1700	0,9036	3,312	13,60	45,45	207,0	1,155	1,583
0,1750	0,8614	3,474	14,14	47,26	211,6	1,149	1,692
0,1800	0,8210	3,645	14,70	49,07	215,9	1,142	1,794
0,1850	0,7827	3,824	15,26	50,79	219,5	1,131	1,867
0,1900	0,7465	4,009	15,84	52,51	222,9	1,120	1,936
0,1950	0,7124	4,201	16,42	54,16	225,7	1,106	1,980
0,2000	0,6802	4,400	17,00	55,72	228,0	1,091	2,011
0,2050	0,6499	4,605	17,59	57,25	230,0	1,074	2,022
0,2100	0,6212	4,818	18,18	58,71	231,5	1,056	2,019
0,2150	0,5940	5,038	18,78	60,15	232,9	1,039	2,019

continua ...

CONTINUAÇÃO DA TABELA XXII

$ N_3^- _2$ (M)	$ Ni^{2+} \cdot 10^2$ (M)	$F_0(X)$	$F_1(X)$	$F_2(X)$	$F_3(X)$	$F_4(X) \cdot 10^{-3}$	$F'_5(X) \cdot 10^{-5}$
0,2200	0,5682	5,268	19,40	61,61	234,4	1,022	2,013
0,2250	0,5436	5,506	20,03	63,05	235,6	1,005	2,003
0,2300	0,5203	5,753	20,66	64,43	236,6	0,9881	1,988
0,2350	0,4982	6,008	21,31	65,83	237,5	0,9712	1,967
0,2400	0,4772	6,272	21,97	67,21	238,4	0,9550	1,946
0,2450	0,4573	6,544	22,63	68,54	239,0	0,9383	1,914
0,2500	0,4385	6,826	23,30	69,86	239,6	0,9222	1,881
0,2550	0,4206	7,116	23,98	71,16	240,0	0,9059	1,841
0,2600	0,4037	7,414	24,67	72,45	240,4	0,8902	1,798
0,2650	0,3876	7,722	25,36	73,69	240,6	0,8744	1,749
0,2700	0,3724	8,037	26,06	74,93	240,8	0,8592	1,699
0,2750	0,3579	8,362	26,77	76,15	240,8	0,8437	1,640
0,2800	0,3442	8,695	27,48	77,33	240,8	0,8288	1,579
0,2850	0,3312	9,038	28,20	78,50	240,7	0,8141	1,514
0,2900	0,3188	9,389	28,93	79,67	240,6	0,7999	1,448
0,2950	0,3070	9,750	29,66	80,80	240,4	0,7858	1,377
0,3000	0,2958	10,12	30,40	81,92	240,1	0,7718	1,300
0,3050	0,2851	10,50	31,14	83,01	239,8	0,7583	1,222
0,3100	0,2750	10,88	31,88	84,06	239,3	0,7445	1,134
0,3150	0,2653	11,28	32,63	85,11	238,9	0,7316	1,051
0,3200	0,2562	11,68	33,39	86,15	238,4	0,7187	0,9599
0,3250	0,2474	12,10	34,14	87,14	237,8	0,7059	0,8650
0,3300	0,2391	12,52	34,90	88,12	237,2	0,6934	0,7668
0,3350	0,2311	12,95	35,67	89,11	236,6	0,6814	0,6694
0,3400	0,2235	13,39	36,44	90,06	236,0	0,6697	0,5695
0,3450	0,2163	13,84	37,21	90,99	235,3	0,6580	0,4632
0,3500	0,2093	14,30	37,99	91,92	234,6	0,6467	0,3572
0,3550	0,2027	14,77	38,78	92,86	233,9	0,6357	0,2488
0,3600	0,1963	15,24	39,56	93,73	233,1	0,6247	0,1353
0,3650	0,1903	15,73	40,36	94,64	232,4	0,6143	0,02374
0,3700	0,1844	16,23	41,16	95,53	231,7	0,6041	-0,08949
0,3750	0,1788	16,74	41,96	96,39	230,9	0,5940	-0,2071
0,3800	0,1735	17,25	42,77	97,25	230,1	0,5841	
0,3850	0,1683	17,78	43,58	98,09	229,3	0,5745	
0,3900	0,1634	18,32	44,40	98,94	228,6	0,5654	
0,3950	0,1587	18,86	45,22	99,76	227,8	0,5562	
0,4000	0,1541	19,42	46,05	100,6	227,0	0,5473	

TABELA XXIII - Valores de $F_0(X)$ obtidos através da integração de Z_{cor} vs. $|N_3^-|_2$. Funções sucessivas $F_n(X)$ calculadas para o sistema Ni(II)/ N_3^- . I = 2,0 M (NaClO_4) e T = $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$.
Concentração analítica de Ni(II) = 39,51 mM.

$ N_3^- _2$ (M)	$ \text{Ni}^{2+} \cdot 10^2$ (M)	$F_0(X)$	$F_1(X)$	$F_2(X)$	$F_3(X)$	$F_4(X) \cdot 10^{-3}$	$F_5'(X) \cdot 10^{-5}$
0,01000	3,726	1,060	6,034				
0,01250	3,673	1,076	6,049				
0,01500	3,621	1,091	6,074				
0,01750	3,570	1,107	6,105				
0,02000	3,519	1,123	6,139				
0,02250	3,469	1,139	6,175				
0,02500	3,420	1,155	6,213				
0,02750	3,371	1,172	6,254				
0,03000	3,323	1,189	6,297				
0,03250	3,276	1,206	6,340				
0,03500	3,229	1,223	6,384				
0,03750	3,183	1,241	6,430				
0,04000	3,138	1,259	6,479	10,60			
0,04250	3,093	1,277	6,529	11,24			
0,04500	3,048	1,296	6,579	11,81			
0,04750	3,005	1,315	6,630	12,34			
0,05000	2,962	1,334	6,681	12,81			
0,05250	2,919	1,353	6,733	13,26			
0,05500	2,877	1,373	6,785	13,66			
0,05750	2,836	1,393	6,839	14,06			
0,06000	2,795	1,414	6,895	14,47			
0,06250	2,754	1,435	6,955	14,90			
0,06500	2,713	1,456	7,019	15,36			
0,06750	2,673	1,478	7,086	15,84			
0,07000	2,632	1,501	7,156	16,32	70,80		
0,07250	2,592	1,524	7,231	16,83	75,74		
0,07500	2,552	1,548	7,310	17,37	80,76		
0,07750	2,512	1,573	7,393	17,92	85,58		
0,08000	2,472	1,598	7,479	18,48	90,22		
0,08250	2,432	1,625	7,571	19,07	94,95		
0,08500	2,392	1,652	7,667	19,68	99,63		
0,08750	2,352	1,680	7,768	20,31	104,3		
0,09000	2,312	1,709	7,874	20,96	108,9		
0,09250	2,273	1,739	7,985	21,63	113,5		
0,09500	2,233	1,770	8,100	22,30	117,8		
0,09750	2,193	1,801	8,219	22,98	122,0		

continua ...

CONTINUAÇÃO DA TABELA XXIII

$ N_3^- _2$ (M)	$ Ni^{2+} \cdot 10^2$ (M)	$F_0(X)$	$F_1(X)$	$F_2(X)$	$F_3(X)$	$F_4(X) \cdot 10^{-3}$	$F_5'(X) \cdot 10^{-5}$
0,1025	2,115	1,868	8,470	24,37	130,1		
0,1050	2,076	1,903	8,602	25,08	134,0		
0,1075	2,037	1,939	8,738	25,79	137,1		
0,1100	1,999	1,977	8,880	26,52	141,4		
0,1125	1,960	2,015	9,026	27,26	145,1		
0,1150	1,922	2,055	9,178	28,02	148,8		
0,1175	1,884	2,097	9,335	28,78	152,3		
0,1200	1,847	2,140	9,496	29,55	155,7		
0,1225	1,809	2,184	9,664	30,34	159,2		
0,1250	1,772	2,230	9,836	31,14	162,6		
0,1275	1,735	2,277	10,01	31,91	165,6		
0,1300	1,699	2,326	10,20	32,78	169,3		
0,1325	1,662	2,377	10,39	33,62	172,6		
0,1350	1,626	2,429	10,59	34,50	176,1		
0,1375	1,591	2,484	10,79	35,35	179,3		
0,1400	1,555	2,541	11,00	36,24	182,6		
0,1425	1,520	2,599	11,22	37,17	186,1		
0,1450	1,485	2,660	11,45	38,13	189,6	1,220	
0,1475	1,451	2,723	11,68	39,07	192,9	1,223	
0,1500	1,417	2,787	11,92	40,03	196,3	1,226	
0,1525	1,384	2,855	12,16	40,97	199,3	1,226	
0,1550	1,351	2,924	12,41	41,94	202,5	1,228	
0,1575	1,319	2,996	12,67	42,94	205,8	1,230	
0,1600	1,287	3,070	12,94	43,97	209,1	1,232	
0,1625	1,255	3,147	13,22	45,03	212,6	1,235	
0,1650	1,224	3,227	13,50	46,06	215,7	1,236	
0,1675	1,194	3,309	13,79	47,12	218,9	1,237	
0,1700	1,164	3,395	14,09	48,21	222,2	1,239	
0,1750	1,106	3,574	14,71	50,40	228,6	1,241	
0,1800	1,050	3,764	15,36	52,64	234,9	1,243	
0,1850	0,9966	3,965	16,03	54,86	240,7	1,242	
0,1900	0,9465	4,175	16,71	57,02	245,9	1,237	
0,1950	0,8992	4,394	17,40	59,11	250,5	1,230	
0,2000	0,8547	4,623	18,11	61,20	254,8	1,222	1,936
0,2050	0,8129	4,860	18,83	63,24	258,7	1,211	2,026
0,2100	0,7736	5,108	19,56	65,22	262,1	1,199	2,106
0,2150	0,7364	5,366	20,30	67,16	265,1	1,186	2,178

CONTINUAÇÃO DA TABELA XXIII

$ N_{3/2}^{-1} $ (M)	$ Ni^{2+} \cdot 10^2$ (M)	$F_0(X)$	$F_1(X)$	$F_2(X)$	$F_3(X)$	$F_4(X) \cdot 10^{-3}$	$F_5^*(X) \cdot 10^{-5}$
0,2200	0,7012	5,635	21,07	69,15	268,2	1,174	2,254
0,2250	0,6679	5,916	21,85	71,09	271,0	1,161	2,321
0,2300	0,6364	6,209	22,65	73,04	273,7	1,148	2,385
0,2350	0,6066	6,513	23,46	74,94	276,0	1,133	2,431
0,2400	0,5786	6,829	24,29	76,85	278,5	1,120	2,487
0,2450	0,5521	7,157	25,13	78,71	280,3	1,106	2,532
0,2500	0,5270	7,496	25,99	80,59	282,3	1,092	2,573
0,2550	0,5035	7,848	26,85	82,39	283,8	1,077	2,600
0,2600	0,4812	8,211	27,73	84,20	285,4	1,062	2,623
0,2650	0,4602	8,585	28,62	85,97	286,7	1,047	2,640
0,2700	0,4404	8,972	29,52	87,72	288,0	1,033	2,659
0,2750	0,4217	9,370	30,44	89,48	289,2	1,019	2,674
0,2800	0,4040	9,779	31,35	91,13	289,9	1,003	2,665
0,2850	0,3874	10,20	32,28	92,80	290,7	0,9888	2,664
0,2900	0,3716	10,63	33,21	94,41	291,3	0,9740	2,654
0,2950	0,3567	11,08	34,15	96,00	291,8	0,9594	2,638
0,3000	0,3427	11,53	35,10	97,57	292,2	0,9449	2,616
0,3050	0,3293	12,00	36,06	99,13	292,6	0,9309	2,594
0,3100	0,3167	12,48	37,02	100,6	292,6	0,9160	2,555
0,3150	0,3047	12,97	37,99	102,1	292,7	0,9019	2,519
0,3200	0,2933	13,47	38,97	103,6	292,9	0,8886	2,484
0,3250	0,2825	13,99	39,96	105,0	292,7	0,8744	2,434
0,3300	0,2722	14,51	40,95	106,4	292,5	0,8607	2,383
0,3350	0,2625	15,05	41,94	107,8	292,4	0,8476	2,331
0,3400	0,2533	15,60	42,94	109,2	292,2	0,8347	2,275
0,3450	0,2445	16,16	43,95	110,5	291,8	0,8215	2,209
0,3500	0,2361	16,73	44,96	111,8	291,3	0,8084	2,139
0,3550	0,2281	17,32	45,97	113,1	290,9	0,7960	2,071
0,3600	0,2206	17,91	46,98	114,3	290,2	0,7830	1,987
0,3650	0,2133	18,52	48,00	115,6	289,8	0,7713	1,915
0,3700	0,2064	19,14	49,02	116,8	289,1	0,7590	1,829
0,3750	0,1999	19,77	50,05	118,0	288,5	0,7474	1,744
0,3800	0,1936	20,41	51,08	119,1	287,6	0,7352	1,647
0,3850	0,1876	21,06	52,11	120,2	286,7	0,7234	1,549
0,3900	0,1818	21,73	53,15	121,4	286,1	0,7126	1,459
0,3950	0,1763	22,41	54,19	122,5	285,3	0,7016	1,361
0,4000	0,1711	23,09	55,24	123,6	284,5	0,6909	1,260

TABELA XXIV - Valores de $F_0(X)$ obtidos através da integração de $Z_{cor.}$ vs. $|N_3^-|_2$. Funções sucessivas $F_n(X)$ calculadas para o sistema $Ni(II)/N_3^-$, $I = 2,0 M (NaClO_4)$ e $T = (25,0 \pm 0,1)^\circ C$.
Concentração analítica de $Ni(II) = 59,51 mM$.

$ N_3^- _2$ (M)	$ Ni^{2+} \cdot 10^2$ (M)	$F_0(X)$	$F_1(X)$	$F_2(X)$	$F_3(X)$	$F_4(X) \cdot 10^{-3}$	$F_5'(X) \cdot 10^{-5}$	$F_6(X) \cdot 10^{-5}$
0,01000	5,594	1,064	6,382					
0,01250	5,510	1,080	6,398					
0,01500	5,428	1,096	6,424					
0,01750	5,347	1,113	6,456					
0,02000	5,267	1,130	6,493					
0,02250	5,188	1,147	6,534					
0,02500	5,111	1,164	6,576					
0,02750	5,034	1,182	6,620					
0,03000	4,959	1,200	6,666					
0,03250	4,885	1,218	6,714					
0,03500	4,812	1,237	6,762					
0,03750	4,740	1,255	6,812					
0,04000	4,669	1,275	6,866	17,17				
0,04250	4,599	1,294	6,920	17,57				
0,04500	4,529	1,314	6,975	17,94				
0,04750	4,461	1,334	7,031	18,29				
0,05000	4,394	1,354	7,087	18,60				
0,05250	4,328	1,375	7,144	18,91				
0,05500	4,263	1,396	7,202	19,20				
0,05750	4,198	1,418	7,261	19,48				
0,06000	4,134	1,439	7,323	19,79				
0,06250	4,071	1,462	7,389	20,13				
0,06500	4,008	1,485	7,459	20,52				
0,06750	3,945	1,508	7,532	20,91				
0,07000	3,883	1,533	7,610	21,35	131,3			
0,07250	3,820	1,558	7,692	21,82	133,8			
0,07500	3,758	1,584	7,781	22,34	136,8			
0,07750	3,695	1,610	7,876	22,92	140,4			
0,08000	3,633	1,638	7,976	23,51	143,9			
0,08250	3,570	1,667	8,083	24,16	147,9			
0,08500	3,507	1,697	8,197	24,85	152,1			
0,08750	3,444	1,728	8,317	25,57	156,5			
0,09000	3,381	1,760	8,444	26,33	161,0			
0,09250	3,318	1,793	8,577	27,11	165,5			
0,09500	3,255	1,828	8,717	27,92	170,1			
0,09750	3,192	1,864	8,863	28,76	174,8			
0,1000	3,130	1,901	9,014	29,60	179,2			

continua ...

CONTINUAÇÃO DA TABELA XXIV

$ N_3 _2$ (M)	$ Ni^{2+} \cdot 10^2$ (M)	$F_0(X)$	$F_1(X)$	$F_2(X)$	$F_3(X)$	$F_4(X) \cdot 10^{-3}$	$F_5(X) \cdot 10^{-5}$	$F_6(X) \cdot 10^{-5}$
0,1025	3,067	1,940	9,171	30,46	183,6			
0,1050	3,005	1,980	9,334	31,33	187,9			
0,1075	2,944	2,022	9,504	32,23	192,3			
0,1100	2,882	2,065	9,682	33,16	196,7			
0,1125	2,820	2,110	9,867	34,12	201,2			
0,1150	2,759	2,157	10,06	35,10	205,7			
0,1175	2,698	2,206	10,26	36,09	210,1			
0,1200	2,638	2,256	10,47	37,13	214,7			
0,1225	2,577	2,309	10,69	38,21	219,4			
0,1250	2,518	2,364	10,91	39,24	223,6			
0,1275	2,458	2,421	11,14	40,32	228,0			
0,1300	2,400	2,480	11,38	41,42	232,3			
0,1325	2,341	2,542	11,64	42,64	237,4			
0,1350	2,283	2,606	11,90	43,81	242,0			
0,1375	2,226	2,673	12,17	45,01	246,6			
0,1400	2,169	2,743	12,45	46,24	251,2			
0,1425	2,113	2,816	12,74	47,50	255,9			
0,1450	2,058	2,892	13,05	48,85	261,0	1,699		
0,1475	2,003	2,971	13,36	50,15	265,7	1,703		
0,1500	1,950	3,052	13,68	51,48	270,3	1,707		
0,1525	1,897	3,138	14,02	52,89	275,4	1,713		
0,1550	1,845	3,226	14,36	54,26	280,9	1,717		
0,1575	1,793	3,318	14,72	55,71	285,0	1,722		
0,1600	1,743	3,414	15,09	57,18	289,9	1,727		
0,1625	1,694	3,513	15,47	58,66	294,7	1,731		
0,1650	1,646	3,616	15,86	60,16	299,5	1,735		
0,1675	1,598	3,723	16,26	61,67	304,3	1,739		
0,1700	1,552	3,834	16,67	63,20	309,0	1,742		
0,1750	1,463	4,068	17,53	66,35	318,5	1,748		
0,1800	1,378	4,319	18,44	69,60	328,0	1,754		
0,1850	1,298	4,585	19,38	72,84	336,9	1,756		
0,1900	1,223	4,865	20,34	76,00	344,9	1,753		
0,1950	1,153	5,162	21,34	79,21	352,8	1,750		
0,2000	1,087	5,473	22,37	82,41	360,1	1,744	3,469	
0,2050	1,026	5,801	23,42	85,54	366,8	1,735	3,666	
0,2100	0,9685	6,145	24,50	88,67	373,2	1,725	3,862	
0,2150	0,9146	6,506	25,61	91,79	379,2	1,714	4,055	

continua ...

CONTINUAÇÃO DA TABELA XXIV

$ N_3^- _2$ (M)	$ N_1^{2+} \cdot 10^2$ (M)	$F_0(X)$	$F_1(X)$	$F_2(X)$	$F_3(X)$	$F_4(X) \cdot 10^{-3}$	$F_5(X) \cdot 10^{-5}$	$F_6(X) \cdot 10^{-5}$
0,2200	0,8641	6,887	26,76	94,95	385,0	1,702	4,244	
0,2250	0,8166	7,287	27,94	98,11	390,7	1,690	4,436	
0,2300	0,7722	7,707	29,16	101,3	396,2	1,678	4,627	
0,2350	0,7306	8,145	30,41	104,5	401,5	1,666	4,819	
0,2400	0,6917	8,603	31,68	107,6	406,1	1,651	4,992	
0,2450	0,6554	9,080	32,98	110,7	410,6	1,636	5,163	
0,2500	0,6214	9,577	34,31	113,8	414,9	1,621	5,332	
0,2550	0,5896	10,09	35,66	116,9	419,0	1,606	5,499	
0,2600	0,5599	10,63	37,04	120,0	422,9	1,590	5,655	
0,2650	0,5321	11,18	38,43	123,0	426,3	1,573	5,800	
0,2700	0,5061	11,76	39,85	126,0	429,6	1,557	5,948	
0,2750	0,4818	12,35	41,28	128,9	432,4	1,539	6,075	
0,2800	0,4591	12,96	42,72	131,7	434,7	1,520	6,188	
0,2850	0,4378	13,59	44,19	134,6	437,3	1,503	6,310	
0,2900	0,4179	14,24	45,66	137,3	439,1	1,483	6,400	
0,2950	0,3992	14,91	47,14	140,0	440,9	1,464	6,491	
0,3000	0,3818	15,59	48,63	142,7	442,6	1,446	6,580	5,260
0,3050	0,3654	16,29	50,12	145,2	443,5	1,425	6,636	5,414
0,3100	0,3500	17,00	51,63	147,7	444,5	1,406	6,700	5,585
0,3150	0,3355	17,74	53,14	150,2	445,4	1,386	6,747	5,694
0,3200	0,3219	18,49	54,65	152,6	446,0	1,367	6,792	5,791
0,3250	0,3091	19,25	56,16	154,9	446,2	1,346	6,809	5,795
0,3300	0,2971	20,03	57,68	157,1	446,1	1,326	6,823	5,788
0,3350	0,2857	20,83	59,19	159,3	446,1	1,306	6,830	5,759
0,3400	0,2750	21,64	60,71	161,4	445,7	1,286	6,825	5,692
0,3450	0,2648	22,47	62,24	163,5	445,3	1,266	6,813	5,606
0,3500	0,2552	23,32	63,77	165,6	445,0	1,247	6,800	5,518
0,3550	0,2461	24,18	65,30	167,5	444,1	1,227	6,767	5,374
0,3600	0,2375	25,06	66,83	169,5	443,5	1,209	6,746	5,266
0,3650	0,2293	25,96	68,37	171,4	442,6	1,190	6,705	5,106
0,3700	0,2215	26,87	69,92	173,2	441,5	1,171	6,655	4,924
0,3750	0,2141	27,80	71,46	175,0	440,5	1,153	6,607	4,751
0,3800	0,2070	28,75	73,02	176,9	439,7	1,135	6,553	4,566
0,3850	0,2003	29,71	74,58	178,6	438,4	1,117	6,486	4,351
0,3900	0,1939	30,69	76,14	180,3	437,1	1,100	6,425	4,156
0,3950	0,1878	31,70	77,71	182,0	435,9	1,083	6,355	3,942
0,4000	0,1819	32,71	79,29	183,7	434,7	1,066	6,279	3,719

TABELA XXV - Valores de $F_0(X)$ obtidos através da integração de Z_{cor} vs. $|N_3^-|_2$. Funções sucessivas $F_n(X)$ calculadas para o sistema $Ni(II)/N_3^-$. $I = 2.0$ M ($NaClO_4$) e $T = (25.0 \pm 0.1)^\circ C$.
Concentração analítica de $Ni(II) = 78.26$ mM.

$ N_3^- _2$ (M)	$ Ni^{2+} \cdot 10^2$ (M)	$F_0(X)$	$F_1(X)$	$F_2(X)$	$F_3(X)$	$F_4(X) \cdot 10^{-3}$	$F_5(X) \cdot 10^{-6}$	$F_6(X) \cdot 10^{-6}$
0.01000	7.348	1.065	6.500					
0.01250	7.236	1.081	6.517					
0.01500	7.126	1.098	6.547					
0.01750	7.017	1.115	6.584					
0.02000	6.910	1.133	6.626					
0.02250	6.805	1.150	6.671					
0.02500	6.701	1.168	6.718					
0.02750	6.598	1.186	6.767					
0.03000	6.497	1.205	6.817					
0.03250	6.398	1.223	6.869					
0.03500	6.300	1.242	6.922					
0.03750	6.203	1.262	6.976					
0.04000	6.108	1.281	7.034	18.45				
0.04250	6.013	1.301	7.093	18.94				
0.04500	5.920	1.322	7.152	19.36				
0.04750	5.829	1.343	7.212	19.76				
0.05000	5.739	1.364	7.273	20.14				
0.05250	5.650	1.385	7.334	20.48				
0.05500	5.563	1.407	7.395	20.79				
0.05750	5.477	1.429	7.459	21.12				
0.06000	5.392	1.452	7.525	21.45				
0.06250	5.307	1.475	7.596	21.84				
0.06500	5.222	1.499	7.673	22.29				
0.06750	5.137	1.524	7.756	22.80				
0.07000	5.052	1.549	7.845	23.35	149.2			
0.07250	4.967	1.576	7.941	23.97	153.4			
0.07500	4.881	1.603	8.044	24.64	157.9			
0.07750	4.796	1.632	8.154	25.35	162.7			
0.08000	4.710	1.662	8.270	26.09	167.6			
0.08250	4.624	1.693	8.395	26.90	173.0			
0.08500	4.537	1.725	8.527	27.75	178.5			
0.08750	4.451	1.758	8.667	28.64	184.2			
0.09000	4.364	1.793	8.816	29.57	190.0			
0.09250	4.276	1.830	8.973	30.55	196.1			
0.09500	4.189	1.868	9.138	31.56	202.2			
0.09750	4.102	1.908	9.311	32.59	208.1			
0.1000	4.015	1.949	9.492	33.66	213.9			

continua ...

CONTINUAÇÃO DA TABELA XXV

$ N_3 _2$ (M)	$ N_1^{2+} \cdot 10^2$ (M)	$F_0(X)$	$F_1(X)$	$F_2(X)$	$F_3(X)$	$F_4(X) \cdot 10^{-3}$	$F_5(X) \cdot 10^{-6}$	$F_6(X) \cdot 10^{-6}$
0,1025	3,929	1,992	9,679	34,73	219,9			
0,1050	3,842	2,037	9,874	35,83	225,7			
0,1075	3,757	2,083	10,08	36,98	231,6			
0,1100	3,671	2,132	10,29	38,11	237,1			
0,1125	3,586	2,183	10,51	39,28	242,7			
0,1150	3,501	2,235	10,74	40,48	248,4			
0,1175	3,416	2,291	10,98	41,72	254,1			
0,1200	3,332	2,348	11,24	43,08	260,6			
0,1225	3,249	2,409	11,50	44,38	266,3			
0,1250	3,166	2,472	11,78	45,78	272,6			
0,1275	3,084	2,538	12,06	47,13	278,3			
0,1300	3,002	2,607	12,36	48,59	284,5			
0,1325	2,921	2,679	12,67	50,06	290,7			
0,1350	2,840	2,755	13,00	51,63	297,3			
0,1375	2,761	2,835	13,34	53,21	303,7			
0,1400	2,682	2,918	13,70	54,87	310,5			
0,1425	2,604	3,005	14,07	56,55	317,2			
0,1450	2,528	3,096	14,45	58,24	323,7	2,120		
0,1475	2,453	3,190	14,85	60,01	330,6	2,133		
0,1500	2,380	3,289	15,26	61,78	337,2	2,143		
0,1525	2,308	3,391	15,68	63,56	343,6	2,151		
0,1550	2,237	3,499	16,12	65,41	350,3	2,161		
0,1575	2,168	3,611	16,57	67,26	356,8	2,170		
0,1600	2,100	3,727	17,05	69,25	363,9	2,182		
0,1625	2,033	3,849	17,53	71,17	370,4	2,190		
0,1650	1,969	3,976	18,03	73,15	377,0	2,198		
0,1675	1,905	4,107	18,55	75,20	383,9	2,208		
0,1700	1,844	4,245	19,09	77,30	390,8	2,217		
0,1750	1,725	4,536	20,21	81,54	404,3	2,233		
0,1800	1,613	4,851	21,39	85,88	417,6	2,247		
0,1850	1,509	5,186	22,63	90,31	430,6	2,259		
0,1900	1,412	5,543	23,91	94,71	442,7	2,265		
0,1950	1,322	5,921	25,24	99,14	454,4	2,268		
0,2000	1,238	6,320	28,00	103,5	465,1	2,266	0,4893	
0,2050	1,161	6,740	29,44	107,8	475,0	2,261	0,5208	
0,2100	1,090	7,182	30,92	112,1	484,4	2,253	0,5512	
0,2150	1,023	7,648	32,45	116,5	493,8	2,245	0,5830	

continua ...

CONTINUAÇÃO DA TABELA XXV

$ N_3 _2$ (M)	$ N_1^{2*} \cdot 10^2$ (M)	$F_0(X)$	$F_1(X)$	$F_2(X)$	$F_3(X)$	$F_4(X) \cdot 10^{-3}$	$F_5(X) \cdot 10^{-6}$	$F_6(X) \cdot 10^{-6}$
0,2200	0,9616	8,139	34,02	120,8	502,3	2,234	0,6133	
0,2250	0,9043	8,654	35,63	125,1	510,4	2,221	0,6433	
0,2300	0,8512	9,194	37,28	129,4	518,1	2,207	0,6729	
0,2350	0,8019	9,760	38,96	133,7	525,5	2,192	0,7022	
0,2400	0,7562	10,35	40,67	137,9	532,2	2,175	0,7304	
0,2450	0,7137	10,96	42,42	142,1	538,6	2,158	0,7586	
0,2500	0,6744	11,60	44,19	146,3	544,7	2,139	0,7853	
0,2550	0,6379	12,27	45,99	150,3	549,8	2,118	0,8105	
0,2600	0,6040	12,96	47,81	154,4	555,1	2,098	0,8359	
0,2650	0,5725	13,67	49,65	158,4	559,8	2,077	0,8601	
0,2700	0,5433	14,41	51,51	162,2	563,6	2,053	0,8815	
0,2750	0,5161	15,17	53,38	166,1	567,6	2,030	0,9030	
0,2800	0,4907	15,95	55,27	169,8	570,7	2,005	0,9223	
0,2850	0,4671	16,75	57,18	173,4	573,4	1,980	0,9405	
0,2900	0,4451	17,58	59,10	177,0	576,0	1,955	0,9578	
0,2950	0,4245	18,43	61,02	180,6	578,4	1,930	0,9741	
0,3000	0,4053	19,31	62,96	184,0	580,2	1,904	0,9885	1,619
0,3050	0,3873	20,20	64,92	187,3	581,5	1,877	1,001	1,640
0,3100	0,3705	21,12	66,87	190,6	582,8	1,852	1,014	1,661
0,3150	0,3547	22,06	66,87	193,8	583,8	1,826	1,025	1,675
0,3200	0,3398	23,03	68,84	196,9	584,4	1,799	1,034	1,682
0,3250	0,3259	24,01	70,81	199,9	584,6	1,772	1,041	1,682
0,3300	0,3128	25,02	72,78	202,9	584,9	1,746	1,049	1,685
0,3350	0,3005	26,05	74,76	205,8	584,8	1,720	1,055	1,682
0,3400	0,2888	27,10	76,75	208,6	584,5	1,694	1,060	1,675
0,3450	0,2778	28,17	78,74	211,4	584,2	1,669	1,064	1,666
0,3500	0,2675	29,26	80,75	214,1	583,5	1,643	1,066	1,651
0,3550	0,2576	30,38	82,75	216,7	582,7	1,618	1,069	1,639
0,3600	0,2483	31,52	84,77	219,3	581,8	1,593	1,070	1,622
0,3650	0,2395	32,68	86,79	221,8	580,7	1,568	1,070	1,602
0,3700	0,2311	33,87	88,83	224,4	579,9	1,545	1,071	1,586
0,3750	0,2231	35,07	90,87	226,8	578,6	1,521	1,069	1,561
0,3800	0,2155	36,31	92,92	229,2	577,3	1,497	1,067	1,538
0,3850	0,2083	37,57	94,97	231,6	576,0	1,475	1,066	1,517
0,3900	0,2015	38,85	97,04	233,9	574,6	1,452	1,062	1,489
0,3950	0,1949	40,15	99,12	236,2	573,1	1,430	1,059	1,464
0,4000	0,1887	41,48	101,2	238,5	571,7	1,409	1,056	1,440

TABELA XXVI - Valores de $F_0(X)$ obtidos através da integração de Z_{cor} , vs. $|N_3^-|_2$. Funções sucessivas $F_n(X)$ calculadas para o sistema $Ni(II)/N_3^-$. $I = 2.0 M (NaClO_4)$ e $T = (25.0 \pm 0.1)^\circ C$.
Concentração analítica de $Ni(II) = 95.90 mM$.

$ N_3^- _2$ (M)	$ Ni^{2+} \cdot 10^2$ (M)	$F_0(X)$	$F_1(X)$	$F_2(X)$	$F_3(X)$	$F_4(X) \cdot 10^{-3}$	$F_5'(X) \cdot 10^{-6}$	$F_6(X) \cdot 10^{-6}$
0.01000	8.993	1.066	6.641					
0.01250	8.853	1.083	6.658					
0.01500	8.716	1.100	6.687					
0.01750	8.580	1.118	6.724					
0.02000	8.447	1.135	6.765					
0.02250	8.316	1.153	6.810					
0.02500	8.187	1.171	6.857					
0.02750	8.059	1.190	6.906					
0.03000	7.934	1.209	6.957					
0.03250	7.811	1.228	7.009					
0.03500	7.689	1.247	7.063					
0.03750	7.569	1.267	7.119					
0.04000	7.450	1.287	7.181	19.40				
0.04250	7.332	1.308	7.246	20.02				
0.04500	7.215	1.329	7.314	20.63				
0.04750	7.100	1.351	7.384	21.21				
0.05000	6.986	1.373	7.456	21.77				
0.05250	6.873	1.395	7.530	22.32				
0.05500	6.761	1.418	7.606	22.85				
0.05750	6.651	1.442	7.686	23.41				
0.06000	6.541	1.466	7.770	23.98				
0.06250	6.431	1.491	7.860	24.60				
0.06500	6.321	1.517	7.956	25.27				
0.06750	6.211	1.544	8.058	25.98				
0.07000	6.102	1.572	8.166	26.72	187.8			
0.07250	5.992	1.600	8.281	27.51	193.2			
0.07500	5.883	1.630	8.403	28.34	198.8			
0.07750	5.773	1.661	8.533	29.22	204.6			
0.08000	5.663	1.694	8.669	30.11	210.2			
0.08250	5.553	1.727	8.813	31.06	216.2			
0.08500	5.442	1.762	8.966	32.05	222.3			
0.08750	5.332	1.799	9.128	33.09	228.7			
0.09000	5.221	1.837	9.299	34.17	235.1			
0.09250	5.110	1.877	9.479	35.29	241.6			
0.09500	4.999	1.918	9.668	36.44	248.1			
0.09750	4.888	1.962	9.864	37.61	254.4			
0.1000	4.779	2.007	10.07	38.82	260.9			

continua ...

CONTINUAÇÃO DA TABELA XXVI

$N_3^{+1/2}$ (M)	$N_1^{2+} \cdot 10^{-2}$ (M)	$F_0(X)$	$F_1(X)$	$F_2(X)$	$F_3(X)$	$F_4(X) \cdot 10^{-3}$	$F_5(X) \cdot 10^{-6}$	$F_6(X) \cdot 10^{-9}$
0,1025	4,669	2,054	10,28	40,01	256,8			
0,1050	4,561	2,103	10,50	41,23	272,8			
0,1075	4,452	2,154	10,73	42,50	278,9			
0,1100	4,345	2,207	10,98	43,88	285,7			
0,1125	4,237	2,263	11,23	45,21	291,8			
0,1150	4,130	2,322	11,50	46,65	298,6			
0,1175	4,024	2,383	11,77	48,03	304,5			
0,1200	3,919	2,447	12,06	49,51	311,1			
0,1225	3,815	2,514	12,36	51,02	317,6			
0,1250	3,712	2,583	12,67	52,55	324,0			
0,1275	3,611	2,656	12,99	54,09	330,2			
0,1300	3,510	2,732	13,33	55,73	337,0			
0,1325	3,410	2,812	13,68	57,38	343,6			
0,1350	3,312	2,896	14,04	59,04	350,0			
0,1375	3,215	2,983	14,42	60,79	356,8			
0,1400	3,119	3,075	14,82	62,62	363,9			
0,1425	3,024	3,171	15,23	64,45	370,8			
0,1450	2,931	3,272	15,67	66,43	378,5			
0,1475	2,840	3,377	16,11	68,33	385,5	2,494		
0,1500	2,750	3,487	16,58	70,38	392,9	2,506		
0,1525	2,662	3,602	17,06	72,42	400,2	2,514		
0,1550	2,576	3,723	17,57	74,59	408,1	2,527		
0,1575	2,492	3,849	18,09	76,75	415,7	2,537		
0,1600	2,409	3,981	18,63	78,96	423,4	2,547		
0,1625	2,328	4,119	19,19	81,24	431,2	2,558		
0,1650	2,249	4,264	19,78	83,62	439,4	2,570		
0,1675	2,172	4,415	20,39	86,05	447,6	2,582		
0,1700	2,097	4,573	21,02	88,53	455,9	2,595		
0,1750	1,953	4,911	22,35	93,67	472,8	2,620		
0,1800	1,817	5,279	23,77	99,01	489,8	2,644		
0,1850	1,691	5,672	25,25	104,4	506,1	2,663		
0,1900	1,575	6,089	26,79	109,8	521,6	2,677		
0,1950	1,468	6,531	28,36	115,1	535,8	2,683		
0,2000	1,371	6,996	29,98	120,3	548,7	2,682		
0,2050	1,281	7,485	31,64	125,5	561,0	2,678		
0,2100	1,199	7,999	33,33	130,6	572,1	2,669		
0,2150	1,123	8,539	35,07	135,7	582,8	2,658		

continua ...

CONTINUAÇÃO DA TABELA XXVI

$ N_3^- _2$ (M)	$ N_1^{2+} \cdot 10^2$ (M)	$F_0(X)$	$F_1(X)$	$F_2(X)$	$F_3(X)$	$F_4(X) \cdot 10^{-3}$	$F_5(X) \cdot 10^{-6}$	$F_6(X) \cdot 10^{-9}$
0,2200	1,053	9,107	36,85	140,7	592,5	2,642		
0,2250	0,9883	9,704	38,68	145,8	602,1	2,627		
0,2300	0,9285	10,33	40,56	150,8	611,0	2,610	0,7902	
0,2350	0,8732	10,98	42,48	155,8	619,4	2,591	0,8246	
0,2400	0,8223	11,66	44,43	160,7	627,0	2,569	0,8571	
0,2450	0,7751	12,37	46,42	165,5	633,9	2,546	0,8892	
0,2500	0,7315	13,11	48,44	170,3	640,6	2,522	0,9203	
0,2550	0,6912	13,87	50,49	175,0	646,6	2,497	0,9503	
0,2600	0,6538	14,67	52,57	179,7	652,3	2,471	0,9793	
0,2650	0,6192	15,49	54,67	184,2	657,0	2,443	1,006	
0,2700	0,5870	16,34	56,80	188,7	661,6	2,415	1,033	
0,2750	0,5572	17,21	58,95	193,1	665,7	2,386	1,057	
0,2800	0,5294	18,11	61,12	197,4	669,2	2,357	1,081	
0,2850	0,5036	19,04	63,31	201,6	672,2	2,326	1,103	
0,2900	0,4795	20,00	65,52	205,8	675,2	2,297	1,125	
0,2950	0,4571	20,98	67,73	209,8	677,4	2,265	1,143	
0,3000	0,4361	21,99	69,97	213,8	679,4	2,235	1,162	2,187
0,3050	0,4165	23,02	72,21	217,6	680,8	2,203	1,178	2,210
0,3100	0,3981	24,09	74,47	221,4	682,1	2,172	1,193	2,229
0,3150	0,3810	25,17	76,74	225,1	683,1	2,140	1,207	2,244
0,3200	0,3648	26,29	79,02	228,7	683,7	2,109	1,220	2,255
0,3250	0,3497	27,43	81,31	232,3	684,3	2,079	1,232	2,262
0,3300	0,3354	28,59	83,60	235,7	684,2	2,047	1,241	2,260
0,3350	0,3220	29,78	85,91	239,1	684,2	2,017	1,251	2,260
0,3400	0,3094	31,00	88,22	242,3	683,6	1,985	1,258	2,251
0,3450	0,2975	32,24	90,54	245,6	683,2	1,955	1,264	2,240
0,3500	0,2862	33,51	92,88	248,7	682,4	1,925	1,270	2,228
0,3550	0,2756	34,80	95,22	251,8	681,5	1,896	1,276	2,217
0,3600	0,2655	36,12	97,57	254,9	680,7	1,867	1,280	2,200
0,3650	0,2559	37,48	99,93	257,8	679,3	1,838	1,283	2,181
0,3700	0,2468	38,85	102,3	260,8	678,3	1,811	1,287	2,165
0,3750	0,2382	40,26	104,7	263,7	677,0	1,783	1,288	2,141
0,3800	0,2300	41,69	107,1	266,5	675,4	1,755	1,288	2,115
0,3850	0,2222	43,16	109,5	269,3	673,9	1,729	1,289	2,092
0,3900	0,2148	44,65	111,9	272,0	672,2	1,702	1,288	2,065
0,3950	0,2077	46,17	114,4	274,9	671,1	1,678	1,290	2,046
0,4000	0,2009	47,73	116,8	277,5	669,2	1,652	1,288	2,017

TABELA XXVII - Valores de $F_0(X)$ obtidos através da integração de $Z_{\text{cor.}}$ vs. $|N_3^-|_2$. Funções sucessivas $F_n(X)$ calculadas para o sistema $Ni(II)/N_3^-$. $I = 2,0 \text{ M (NaClO}_4\text{)}$ e $T = (25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$.
Concentração analítica de $Ni(II) = 112,5 \text{ mM}$.

$ N_3^- _2$ (M)	$ Ni^{2+} \cdot 10^2$ (M)	$F_0(X)$	$F_1(X)$	$F_2(X)$	$F_3(X)$	$F_4(X) \cdot 10^{-3}$	$F_5'(X) \cdot 10^{-6}$	$F_6(X) \cdot 10^{-6}$
0,01000	10,53	1,068	6,758					
0,01250	10,37	1,085	6,774					
0,01500	10,21	1,102	6,802					
0,01750	10,04	1,120	6,837					
0,02000	9,886	1,138	6,877					
0,02250	9,732	1,156	6,920					
0,02500	9,583	1,174	6,966					
0,02750	9,430	1,193	7,015					
0,03000	9,282	1,212	7,065					
0,03250	9,139	1,231	7,117					
0,03500	8,993	1,251	7,170					
0,03750	8,851	1,271	7,225					
0,04000	8,714	1,291	7,284	19,41				
0,04250	8,575	1,312	7,346	19,99				
0,04500	8,440	1,333	7,409	20,51				
0,04750	8,303	1,355	7,474	21,05				
0,05000	8,170	1,377	7,541	21,55				
0,05250	8,036	1,400	7,610	22,05				
0,05500	7,911	1,422	7,680	22,50				
0,05750	7,780	1,446	7,753	22,98				
0,06000	7,653	1,470	7,831	23,49				
0,06250	7,525	1,495	7,916	24,08				
0,06500	7,401	1,520	8,008	24,72				
0,06750	7,272	1,547	8,107	25,43				
0,07000	7,143	1,575	8,212	26,17	170,5			
0,07250	7,014	1,604	8,326	26,99	177,1			
0,07500	6,885	1,634	8,448	27,85	183,7			
0,07750	6,757	1,665	8,580	28,79	191,0			
0,08000	6,625	1,698	8,719	29,76	198,2			
0,08250	6,495	1,732	8,869	30,81	205,9			
0,08500	6,367	1,767	9,029	31,91	213,8			
0,08750	6,233	1,805	9,200	33,07	221,9			
0,09000	6,101	1,844	9,381	34,28	230,1			
0,09250	5,965	1,886	9,575	35,57	238,8			
0,09500	5,832	1,929	9,780	36,91	247,5			
0,09750	5,696	1,975	9,997	38,30	256,3			
0,1000	5,564	2,022	10,22	39,68	264,5			

continua ...

CONTINUAÇÃO DA TABELA XXVII

$ N_3 _2$ (M)	$ N_1^{2*} \cdot 10^2$ (M)	$F_0(X)$	$F_1(X)$	$F_2(X)$	$F_3(X)$	$F_4(X) \cdot 10^{-3}$	$F_5'(X) \cdot 10^{-6}$	$F_6(X) \cdot 10^{-6}$
0,1025	5,427	2,073	10,46	41,16	273,4			
0,1050	5,294	2,125	10,72	42,76	282,9			
0,1075	5,158	2,181	10,98	44,29	291,3			
0,1100	5,025	2,239	11,27	46,02	301,2			
0,1125	4,889	2,301	11,56	47,67	310,0			
0,1150	4,755	2,366	11,88	49,51	320,0			
0,1175	4,620	2,435	12,21	51,36	329,6			
0,1200	4,487	2,507	12,56	53,30	339,6			
0,1225	4,354	2,584	12,93	55,32	349,9			
0,1250	4,221	2,665	13,32	57,42	360,4			
0,1275	4,091	2,750	13,72	59,51	370,3			
0,1300	3,961	2,840	14,15	61,76	381,2			
0,1325	3,833	2,935	14,60	64,07	392,0			
0,1350	3,707	3,035	15,07	66,44	402,9			
0,1375	3,582	3,141	15,57	68,94	414,3			
0,1400	3,459	3,252	16,09	71,49	425,7			
0,1425	3,339	3,369	16,63	74,10	437,1			
0,1450	3,222	3,492	17,19	76,75	448,4			
0,1475	3,107	3,621	17,77	79,44	459,5	2,991		
0,1500	2,996	3,755	18,37	82,18	470,6	3,018		
0,1525	2,888	3,896	18,99	84,95	481,5	3,042		
0,1550	2,783	4,043	19,63	87,77	492,3	3,065		
0,1575	2,681	4,196	20,29	90,62	503,0	3,087		
0,1600	2,583	4,356	20,98	93,56	513,9	3,109		
0,1625	2,487	4,523	21,68	96,48	524,4	3,128		
0,1650	2,395	4,697	22,41	99,49	535,0	3,147		
0,1675	2,306	4,878	23,15	102,5	545,3	3,163		
0,1700	2,221	5,066	23,92	105,5	555,3	3,177		
0,1750	2,059	5,465	25,51	111,7	575,4	3,204		
0,1800	1,909	5,894	27,19	118,0	595,0	3,227		
0,1850	1,772	6,349	28,92	124,2	612,9	3,239		
0,1900	1,647	6,832	30,69	130,3	629,3	3,242		
0,1950	1,532	7,341	32,52	136,4	644,8	3,241		
0,2000	1,428	7,878	34,39	142,4	659,0	3,233		
0,2050	1,333	8,441	36,30	148,3	672,0	3,219		
0,2100	1,245	9,033	38,25	154,0	683,4	3,198		
0,2150	1,165	9,655	40,26	159,8	694,7	3,177		

continua ...

CONTINUAÇÃO DA TABELA XXVII

$ N_3 _L$ (M)	$ Ni^{2+} \cdot 10^2$ (M)	$F_0(X)$	$F_1(X)$	$F_2(X)$	$F_3(X)$	$F_4(X) \cdot 10^{-3}$	$F_5'(X) \cdot 10^{-6}$	$F_6(X) \cdot 10^{-6}$
0,2200	1,091	10,31	42,32	165,6	705,5	3,155		
0,2250	1,023	11,00	44,44	171,4	715,8	3,132		
0,2300	0,9599	11,72	46,61	177,1	725,2	3,106		
0,2350	0,9022	12,47	48,83	182,8	734,2	3,079	1,022	
0,2400	0,8484	13,26	51,10	188,5	742,8	3,051	1,062	
0,2450	0,7984	14,09	53,41	194,1	750,6	3,022	1,102	
0,2500	0,7530	14,94	55,77	199,6	757,7	2,990	1,138	
0,2550	0,7107	15,83	58,17	205,1	764,5	2,959	1,175	
0,2600	0,6712	16,76	60,61	210,6	771,1	2,928	1,212	
0,2650	0,6352	17,71	63,08	216,0	777,0	2,895	1,246	
0,2700	0,6013	18,71	65,58	221,2	782,0	2,861	1,279	
0,2750	0,5702	19,73	68,10	226,4	786,7	2,826	1,310	
0,2800	0,5414	20,78	70,66	231,5	790,9	2,791	1,340	
0,2850	0,5144	21,87	73,24	236,5	794,7	2,756	1,370	
0,2900	0,4893	22,99	75,84	241,4	797,9	2,720	1,397	
0,2950	0,4658	24,15	78,46	246,2	800,7	2,683	1,423	
0,3000	0,4441	25,33	81,10	250,9	803,1	2,647	1,448	3,137
0,3050	0,4239	26,54	83,75	255,5	805,1	2,610	1,470	3,165
0,3100	0,4048	27,79	86,42	260,0	806,6	2,573	1,491	3,188
0,3150	0,3870	29,07	89,10	264,3	807,5	2,535	1,510	3,204
0,3200	0,3704	30,37	91,79	268,6	808,4	2,499	1,528	3,216
0,3250	0,3548	31,71	94,50	272,8	808,9	2,462	1,544	3,220
0,3300	0,3401	33,08	97,21	276,9	809,1	2,425	1,559	3,222
0,3350	0,3263	34,48	99,93	280,9	809,0	2,389	1,573	3,220
0,3400	0,3134	35,90	102,7	284,9	808,9	2,354	1,586	3,215
0,3450	0,3011	37,36	105,4	288,6	807,9	2,317	1,596	3,201
0,3500	0,2896	38,85	108,2	292,5	807,5	2,283	1,607	3,190
0,3550	0,2787	40,37	110,9	296,0	806,0	2,246	1,614	3,168
0,3600	0,2683	41,93	113,7	299,7	805,1	2,213	1,623	3,152
0,3650	0,2586	43,51	116,5	303,2	803,7	2,179	1,629	3,128
0,3700	0,2493	45,13	119,3	306,7	802,3	2,146	1,636	3,107
0,3750	0,2405	46,78	122,1	310,1	800,7	2,113	1,640	3,079
0,3800	0,2322	48,46	124,9	313,4	798,8	2,080	1,643	3,049
0,3850	0,2242	50,18	127,7	316,6	796,8	2,048	1,647	3,022
0,3900	0,2166	51,93	130,6	320,0	795,3	2,018	1,651	2,995
0,3950	0,2095	53,71	133,4	323,0	792,9	1,986	1,650	2,957
0,4000	0,2026	55,53	136,3	326,2	791,0	1,957	1,653	2,929

composição do sistema Ni(II)/N₃⁻ assim como as respectivas constantes de estabilidade.

O balanço de massa do íon metálico dado pela equação (71) pode ser reescrito discriminando-se as espécies existentes em equilíbrio, através de:

$$C_M = |M| + \underbrace{|MX| + |MX_2| + |MX_3|}_{\text{mononucleares}} + \dots + \underbrace{2|M_2X| + 2|M_2X_2| + 2|M_2X_3|}_{\text{binucleares}} + \dots$$

$$\dots + \underbrace{3|M_3X_n|}_{\text{trinucleares}} \quad (109)$$

Da equação (70) tem-se que $|M_p X_q| = \beta_{pq} \cdot |M|^p \cdot |X|^q$ o que permite transformar a eq. (109) em:

$$C_M = |M| + \beta_{11}|M||X| + \beta_{12}|M||X|^2 + \beta_{13}|M||X|^3 + \dots + 2\beta_{21}|M|^2|X| +$$

$$2\beta_{22}|M|^2|X|^2 + 2\beta_{23}|M|^2|X|^3 + \dots + 3\beta_{3n}|M|^3 \cdot |X|^n \quad (110)$$

Utilizando a equação (110), a função F₀(X) pode então ser escrita como:

$$F_0(X) = \frac{C_M}{M} = 1 + \beta_{11}|X| + \beta_{12}|X|^2 + \beta_{13}|X|^3 + \dots + 2\beta_{21}|M||X| +$$

$$2\beta_{22}|M||X|^2 + 2\beta_{23}|M||X|^3 + \dots + \Sigma 3\beta_{3n}|M|^2|X|^n \quad (111)$$

Para cada conjunto de valores de F₀(X) relativo a cada C_{Ni(II)} pode-se agora, por processo gráfico, aplicar o método das extrapolações das funções sucessivas F_n(X)

semelhante ao utilizado na determinação de complexos mono-nucleares. Para isso, obtém-se a partir da eq. (111) a função $F_1(X)$ dada por:

$$F_1(X) = \frac{F_o(X) - 1}{|M|} = \boxed{\beta_{11}} + \beta_{12}|X| + \beta_{13}|X|^2 + \dots + \boxed{2\beta_{21}|M|} +$$

$$2\beta_{22}|M||X| + 2\beta_{23}|M||X|^2 + \dots + \Sigma 3\beta_{3n}|M|^2|X|^{n-1} \quad (112)$$

A representação gráfica dos valores de $F_1(X)$ vs. $|N_3^-|_2$ para cada concentração analítica de Ni(II) permite obter, fazendo-se a extrapolação a $|N_3^-|_2 = 0$, o valor de um β aparente ($\beta_{ap.}$) que aumenta em função de $C_{Ni(II)}$. Na primeira etapa esta extrapolação fornece um $\beta_{1(ap.)}$ e pode ser representada por:

$$\lim_{|X| \rightarrow 0} F_1(X) = \beta_{1(ap.)} = \beta_{11} + 2\beta_{21}|M| \quad (113)$$

O valor de $\beta_{1(ap.)}$, como mostra a eq. (113), varia diretamente com $|M|$ o que explica o seu aumento em função de C_M . Na realidade, o valor de $\beta_{ap.}$ deve ser diretamente relacionado a C_M já que na condição da extrapolação, ou seja, para $|N_3^-|_2 = 0$ a concentração livre de metal é igual a sua concentração analítica, pois não ocorre complexação, e a equação (113) transforma-se em:

$$\beta_{1(ap.)} = \beta_{11} + 2\beta_{21} C_M \quad (114)$$

Conhecidos os diversos valores de $\beta_{1(\text{ap.})}$ e os respectivos valores de C_M , pode-se calcular as constantes β_{11} e β_{21} pelo método dos mínimos quadrados (regressão linear). Com os valores de β_{11} e β_{21} pode-se agora calcular a função $F_2(X)$ obtida a partir da eq. (112), da seguinte maneira:

$$F_2(X) = \frac{F_1(X) - (\beta_{11} + 2\beta_{21}|M|)}{|M|} = \boxed{\beta_{12}} + \beta_{13}|X| + \dots + \boxed{2\beta_{22}|M|} + 2\beta_{23}|M||X| + \dots + \Sigma 3\beta_{3n}|M|^2|X|^{n-2} \quad (115)$$

Novamente, aplica-se o processo da extrapolação gráfica onde:

$$\lim_{|X| \rightarrow 0} F_2(X) = \beta_{2(\text{ap.})} = \beta_{12} + 2\beta_{22} C_M \quad (116)$$

e através de $\beta_{2(\text{ap.})}$ vs. C_M obtêm-se os valores de β_{12} e β_{22} o que permite a continuidade das etapas sucessivas com obtenção de $\beta_{n(\text{ap.})}$ e os correspondentes β_{1n} e β_{2n} .

No caso de existirem somente espécies mono e binucleares esse método é simplificado em cada etapa já que $\beta_{n(\text{ap.})}$ varia linearmente com C_M . Entretanto, no caso de existirem também espécies trinucleares essa variação não é linear pois:

$$\beta_{n(\text{ap.})} = \beta_{1n} + 2\beta_{2n} C_M + 3\beta_{3n}(C_M)^2 \quad (117)$$

A obtenção das três constantes pode então ser feita através da extrapolação de $\beta_{n(\text{ap.})}$ vs. C_M que fornece o valor de β_{1n} . A partir daí a eq. (117) pode ser transformada em:

$$\frac{\beta_{n(\text{ap.})} - \beta_{1n}}{C_M} = 2\beta_{2n} + 3\beta_{3n} C_M \quad (118)$$

e, novamente pelo método dos mínimos quadrados (regressão linear), pode-se obter os valores de β_{2n} e β_{3n} . Ou, diretamente a equação (117) pode ser ajustada através de uma equação parabólica obtendo-se os valores de β_{1n} , β_{2n} e β_{3n} .

Na aplicação do método das extrapolações gráficas algumas dificuldades podem surgir, conforme foi vastamente discutido por diversos autores^{124,125}. Uma delas é atribuída à faixa de concentração de ligante livre em que se deve analisar cada função sucessiva $F_n(X)$. No caso da formação de somente complexos mononucleares uma orientação direta é dada pela faixa do número médio de ligantes que corresponde a cada espécie em análise. Para os complexos polinucleares, entretanto, não há condições de usar os valores de Z como uma indicação exata para escolher a faixa de predominância de cada espécie. Faz-se, então, a verificação gráfica para utilizar a região que representa a menor dispersão de $F_n(X)$ a partir de um dado valor de $|X|$. Uma outra desvantagem do método gráfico é encontrada nas funções $F_n(X)$ onde $n \geq 2$, pois a curva de $F_n(X)$ vs. $|X|$ tem seu início bastante afastado da origem dificultando a sua extrapolação.

No presente sistema utilizou-se uma técnica auxiliar para superar esta última dificuldade. As curvas de $F_n(X)$ vs. $|X|$ foram tratadas pelo método dos mínimos quadrados fazendo-se ajustes de equações parabólicas ou cúbicas de acordo com o aspecto de cada curva analisada. Tanto o programa elaborado para se fazer uma regressão parabólica (utilizando-se a calculadora HP-97) como o programa utilizado para uma regressão cúbica (HP-41-CV) permitem calcular um coeficiente de determinação que possibilita comparar os diversos ajustes de uma curva e a conseqüente escolha de um deles. O programa para regressão parabólica encontra-se no Apêndice desta tese.

Os valores das funções sucessivas $F_n(X)$ para o sistema $Ni(II)/N_3^-$ estão reunidos respectivamente nas TABELAS XXII a XXVII para as seguintes concentrações analíticas de $Ni(II)$: 29,93; 39,51; 59,51; 78,26; 95,90; 112,5 mM.

A determinação dos valores de $\beta_{1(ap.)}$ através dos valores de $F_1(X)$ esta representada na FIGURA 15, onde foram reunidas as seis curvas de $F_1(X)$ vs. $|N_3^-|_2$ para as diferentes concentrações de $Ni(II)$ utilizadas. As extrapolações para obtenção de $\beta_{1(ap.)}$ foram realizadas por ajuste de uma equação parabólica, pelo método dos mínimos quadrados, aplicado à faixa de $|N_3^-|_2$ igual a 0,02000 a 0,08000 M. Os valores de $\beta_{1(ap.)}$ assim obtidos e as respectivas $C_{Ni(II)}$ estão relacionados a seguir:

$C_{Ni(II)}$ (mM)	29,93	39,51	59,51	78,26	95,90	112,5
$\beta_{1(ap.)}$	5,894	5,886	6,285	6,431	6,600	6,706

FIGURA 15 - Extrapolações das curvas de $F_1(X)$ vs. $[N_3^-]_2$ para obtenção de $\beta_{1(ap.)}$ relativo a cada concentração de Ni(II): (a) 29,93 mM; (b) 39,51 mM; (c) 59,51 mM; (d) 78,26 mM; (e) 95,90 mM; (f) 112,5 mM.

Como se pode observar da FIGURA 16, a representação dos valores de $\beta_{1(ap.)}$ vs. $C_{Ni(II)}$ mostra uma relação linear apenas para os quatro valores mais altos de $C_{Ni(II)}$. Isto permite, pelo método dos mínimos quadrados, fazer o ajuste de uma equação de reta representada por (eq. (114)):

$$\beta_{1(ap.)} = \beta_{11} + 2\beta_{21} \cdot C_{Ni(II)}$$

ou

$$y = a + bx$$

onde $a = \beta_{11}$ e $b = 2\beta_{21}$.

Obteve-se então:

$$a = 5,803 \quad b = 8,116 \quad r^2 = 0,9976$$

Destes valores resulta:

$$\beta_{11} = 5,80 \quad e \quad \beta_{21} = 4,06$$

Em relação aos dois primeiros valores de $\beta_{1(ap.)}$, verifica-se serem bem menores que os demais e considerada a sua média chega-se a um valor igual a 5,89 muito próximo do β_{11} encontrado a partir dos outros quatro valores mais altos de $\beta_{1(ap.)}$. Este fato pode talvez ser explicado considerando-se que as duas concentrações de Ni(II) mais baixas utilizadas não favorecem a formação da espécie $|\text{Ni}_2(\text{N}_3)|^{3+}$. Sendo assim, as extrapolações das curvas $F_1(X)$ vs. $|\text{N}_3^-|_2$, neste caso, fornecem diretamente o valor de β_{11} .

Com estes valores de β_{11} e β_{21} , calculou-se a função $F_2(X)$ através da equação (115). A representação de $F_2(X)$ vs. $|\text{N}_3^-|_2$ encontra-se na FIGURA 17, reunindo também as

FIGURA 16 - Valores de $\beta_1(\text{ap.})$ vs. $C_{\text{Ni(II)}}$ para obtenção de β_{11} e β_{21} , relativos ao sistema $\text{Ni(II)}/\text{N}_3^-$.
 $\beta_{11} = 5,80$ $\beta_{21} = 4,06$.

FIGURA 17 - Extrapolações das curvas de $F_2(X)$ vs. $[N_3^-]_2$ para obtenção de $\beta_2(\text{ap.})$, relativo a cada concentração de Ni(II) : (a) 29,93 mM; (b) 39,51 mM; (c) 59,51 mM; (d) 78,26 mM; (e) 95,90 mM; (f) 112,5 mM.

seis curvas relativas às seis $C_{Ni(II)}$. As extrapolações para obtenção de $\beta_{2(ap.)}$ foram realizadas por ajuste de equações parabólicas e cúbicas (estas para as $C_{Ni(II)}$ mais altas) na faixa de $|N_3^-|_2$ cerca de 0,06000 a 0,1000 M. Os valores de $\beta_{2(ap.)}$ e as respectivas $C_{Ni(II)}$ estão relacionados a seguir:

$C_{Ni(II)}$ (mM)	29,93	39,51	59,51	78,26	95,90	112,5
$\beta_{2(ap.)}$	10,0	9,22	13,3	14,9	15,9	16,7

Como se observa na FIGURA 18, a representação gráfica de $\beta_{2(ap.)}$ vs. $C_{Ni(II)}$ mostra também uma relação linear apenas para os quatro valores mais altos de $C_{Ni(II)}$ os quais foram utilizados para o cálculo de β_{12} e β_{22} pelo método dos mínimos quadrados, resultando:

$$a = 9,692 \quad b = 63,65 \quad r^2 = 0,9908$$

Tem-se então que:

$$\beta_{12} = 9,69 \quad e \quad \beta_{22} = 31,8$$

Em relação aos dois primeiros valores de $\beta_{2(ap.)}$ pode-se observar que são bem menores que os demais e além disto, se considerada a sua média, tem-se um valor igual a 9,61 muito próximo do β_{12} encontrado através dos quatro valores mais altos de $\beta_{2(ap.)}$. Este fato pode talvez ser explicado em função da composição do sistema em relação a cada $C_{Ni(II)}$ utilizada. No caso das duas concentrações mais baixas de Ni(II) (29,93 e 39,51 mM) não deve ser favorável a formação da espécie $[Ni_2(N_3)_2]^{2+}$, o que exigiria uma concentração de níquel mais alta, como nos quatro

FIGURA 18 - Valores de $\beta_2(\text{ap.})$ vs. $C_{\text{Ni(II)}}$ para obtenção de β_{12} e β_{22} , para o sistema Ni(II)/N_3^- .
 $\beta_{12} = 9,69$ $\beta_{22} = 31,8$

valores mais altos (59,51; 78,26; 95,90 e 112,5 mM). Com esta base as extrapolações das curvas $F_2(X)$ vs. $|N_3^-|_2$, para as duas concentrações iniciais de Ni^{2+} , fornecem diretamente o valor de β_{12} .

Conhecidos β_{12} e β_{22} pode-se agora calcular os valores de $F_3(X)$ e através destes obter os valores de β_{13} e β_{23} . As curvas de $F_3(X)$ vs. $|N_3^-|_2$ encontram-se respectivamente nas FIGURAS 19 e 20 para 29,93 e 39,51 mM e para 59,51; 78,26; 95,90 e 112,5 mM em $Ni(II)$. As extrapolações das duas curvas da FIGURA 19 tornaram-se visivelmente dificultadas. Consideraram-se então as duas regiões mais favoráveis, e que mostraram uma variação linear, para se fazer o ajuste por mínimos quadrados a uma equação de reta. Para as concentrações mais altas de $Ni(II)$ (FIGURA 20) as extrapolações foram possíveis através do ajuste dos dados disponíveis a uma equação cúbica. Resultaram os seguintes valores de $\beta_{3(ap.)}$:

$C_{Ni(II)} \text{ (mM)}$	29,93	39,51	59,51	78,26	95,90	112,5
$\beta_{3(ap.)}$	18,8	20,0	29,3	32,8	41,3	46,7

Os valores de $\beta_{3(ap.)}$ vs. $C_{Ni(II)}$ estão na FIGURA 21 e o ajuste dos mesmos a uma equação de reta fornece:

$$a = 7,540 \quad b = 345,7 \quad r^2 = 0,9941$$

sendo

$$\beta_{13} = 7,54 \quad e \quad \beta_{23} = 173$$

FIGURA 19 - Extrapolações das curvas de $F_3(X)$ vs. $[N_3^-]_2$ para obtenção de $\beta_{3(ap.)}$ relativo a cada concentração de Ni(II): (a) 29,93 mM; (b) 39,51 mM.

FIGURA 20 - Extrapolações das curvas de $F_3(X)$ vs. $[N_3^-]_2$ para obtenção de $\beta_3(\text{ap.})$ relativo a cada concentração de Ni(II): (a) 59,51 mM; (b) 78,26 mM; (c) 95,90 mM; (d) 112,5 mM.

FIGURA 21 - Valores de $\beta_{3(ap)}$ vs. $C_{Ni(II)}$ para obtenção de β_{13} e β_{23} , para o sistema $Ni(II)/N_3^-$.

$\beta_{13} = 7,54$ $\beta_{23} = 173$

O cálculo da função $F_4(X)$ é agora possível através de $F_3(X)$, β_{13} e β_{23} . A sua representação gráfica em relação a $|N_3^-|_2$ pode ser encontrada nas FIGURAS 22, 23 e 24 respectivamente para as seis concentrações de Ni(II) utilizadas, divididas duas a duas. As curvas de $F_4(X)$ vs. $|N_3^-|_2$ mostram, como se pode observar, um comportamento inverso ao apresentado normalmente pelas funções $F_n(X)$. Verifica-se uma diminuição nos valores de $F_4(X)$ em função de $|N_3^-|_2$ mas estes definem uma curva que pode ser tratada da mesma maneira que nos casos anteriores. Resta, então, explicar esse comportamento diverso:

A função $F_4(X)$ pode ser representada pela equação:

$$F_4(X) = \boxed{\beta_{1,4}} + \beta_{1,5}|X| + \dots + \boxed{2|M|\beta_{2,4}} + 2|M|\beta_{2,5}|X| + \dots + 3|M|^2\beta_{3,4} + 3|M|^2\beta_{3,5}|X| + \dots \quad (119)$$

À medida que se aumenta a concentração de ligante a complexação aumenta e, portanto, a concentração de equilíbrio de Ni(II), $|M|$, diminui. Este termo está associado somente às constantes de formação das espécies polinucleares provocando então, principalmente se estas forem mais fortes que as mononucleares, uma diminuição nos valores de $F_4(X)$ em função do ligante, para $|N_3^-|_2$ maiores, onde predominam as espécies M_pX_q com $q \geq 4$.

Os valores de $F_4(X)$ vs. $|N_3^-|_2$ foram, então, ajustados através de uma equação parabólica fornecendo di-

FIGURA 22 - Extrapolações das curvas de $F_4(X)$ vs. $[N_3^-]_2$ para obtenção de $\beta_4(\text{ap.})$, relativo a cada concentração de Ni(II) : (a) 29,93 mM; (b) 39,51 mM.

FIGURA 23 - Extrapolações das curvas de $F_4(X)$ vs. $[N_3^-]_2$ para obtenção de $\beta_{4(ap.)}$, relativo a cada concentração de Ni(II): (a) 59,51 mM; (b) 78,26 mM.

FIGURA 24 - Extrapolações das curvas de $F_4(X)$ vs. $[N_3^-]_2$ para obtenção de $\beta_{4(ap.)}$, relativo a cada concentração de Ni(II) :
(a) 95,90 mM; (b) 112,5 mM.

retamente os valores de $\beta_{4(\text{ap.})}$ relativos às seis concentrações analíticas de Ni(II):

$C_{\text{Ni(II)}} \text{ (mM)}$	29,93	39,51	59,51	78,26	95,90	112,5
$\beta_{4(\text{ap.})}$	1910	2156	3206	4219	5131	5999

Os valores de $\beta_{4(\text{ap.})}$ vs. $C_{\text{Ni(II)}}$ estão representados na FIGURA 25 e, como se pode observar, não apresentam a mesma linearidade encontrada nos casos anteriores. Isto indica a existência de espécies trinucleares além das mono e binucleares resultando um $\beta_{4(\text{ap.})}$ relativo a:

$$\beta_{4(\text{ap.})} = \beta_{14} + 2C_M \beta_{24} + 3(C_M)^2 \beta_{34}$$

Fez-se, neste caso, o ajuste dos dados através de uma equação parabólica dada por $y = a + bx + cx^2$ onde:

$$a = \beta_{14}; b = 2\beta_{24}; c = 3\beta_{34} \text{ e } x = C_M.$$

Obteve-se desse ajuste os seguintes valores:

$$a = 533,8; b = 4,113 \times 10^4; c = 6,840 \times 10^4 \text{ e } r^2 = 0,9983 \text{ e, a partir destes;}$$

$$\beta_{14} = 534 \quad \beta_{24} = 2,06 \times 10^4 \quad \beta_{34} = 2,28 \times 10^4.$$

Com os valores de β_{14} , β_{24} e β_{34} calcularam-se os valores de $F_5(X)$ através da seguinte equação:

$$F_5(X) = \frac{F_4(X) - (\beta_{14} + 2|M|\beta_{24} + 3|M|^2\beta_{34})}{|X|} \quad (120)$$

FIGURA 25 - Valores de $\beta_4(\text{ap.})$ vs. $C_{\text{Ni(II)}}$ para obtenção de β_{14} , β_{24} e β_{34} para o sistema $\text{Ni(II)}/\text{N}_3^-$.

$$\beta_{14} = 534$$

$$\beta_{24} = 2,06 \times 10^4$$

$$\beta_{34} = 2,28 \times 10^4$$

A função $F_5(X)$ é representada agora por:

$$F_5(X) = \boxed{\beta_{15}} + \beta_{16}|X| + \boxed{2|M|\beta_{25}} + 2|M|\beta_{26}|X| + \dots +$$

$$\boxed{3|M|^2\beta_{35}} + 3|M|^2\beta_{36}\cdot|X| + \dots \quad (121)$$

e a extrapolação das curvas de $F_5(X)$ vs. $|N_3^-|_2$ fornece, então, os valores de $\beta_{5(ap.)}$ para as seis concentrações analíticas de Ni(II), ou seja:

$C_{Ni(II)}$ (mM)	29,93	39,51	59,51	78,26	95,90	112,5
$\beta_{5(ap.)} \times 10^{-4}$	0,1325	0,1722	0,7322	1,241	1,599	2,060

Estes valores de $\beta_{5(ap.)}$ vs. $C_{Ni(II)}$ estão representados na FIGURA 26 e fornecem, como se pode observar, um valor negativo para a interseção com o eixo das ordenadas, ou seja; um valor negativo para β_{15} . Conclui-se, então, que a espécie $|Ni(N_3)_5|^{3-}$ não deve existir em equilíbrio e portanto deve-se fazer modificações na função obtida a partir de $F_4(X)$. Os valores de $F_5(X)$ obtidos através da equação (120) assim como as curvas de $F_5(X)$ vs. $|N_3^-|_2$ não são aqui apresentados, pois não apresentaram resultados satisfatórios.

Considerando-se, agora, a inexistência da espécie $|Ni(N_3)_5|^{3-}$ e conseqüentemente o $|Ni(N_3)_6|^{4-}$ a equação (121) pode ser dividida por $|M|$, que é comum a todos os termos do segundo membro dessa equação, obtendo-se então a função $F'_5(X)$:

FIGURA 26 - Valores de $\beta_5(\text{ap.})$ vs. $C_{\text{Ni(II)}}$ para extrapolação a $C_{\text{Ni(II)}} \rightarrow 0$ e obtenção de β_{15} para o sistema $\text{Ni(II)}/\text{N}_3^-$.
 $\beta_{15} < 0$

$$F'_5(X) = \frac{F_5(X)}{|M|} = \boxed{2\beta_{25}} + 2\beta_{26}|X| + 2\beta_{27}|X|^2 + \dots + \boxed{3|M|\beta_{35}} + 3|M|\beta_{36}|X| + 3|M|\beta_{37}|X|^2 + \dots \quad (122)$$

Neste caso a extrapolação dos valores de $F'_5(X)$ a $|N_3^-|_2 = 0$ fornece um $\beta_{5(ap.)}$ que corresponde a:

$$\beta_{5(ap.)} = 2\beta_{25} + 3C_M \beta_{35} \quad (123)$$

As FIGURAS 27, 28 e 29 mostram as variações de $F'_5(X)$ em função de $|N_3^-|_2$ respectivamente para 29,93 (a primeira), 39,51, 59,51 e 78,26 (a segunda) e 95,90 e 112,5 mM (a terceira) em Ni(II). Verifica-se que até a concentração de azoteto livre considerada (0,4000 M) foi possível somente considerar as extrapolações das curvas da FIGURA 28. Neste caso observa-se que, nos trechos de $|N_3^-|_2$ mais alta, $F'_5(X)$ varia linearmente com a concentração de ligante em equilíbrio indicando que a equação (122) fica reduzida a:

$$F'_5(X) = \boxed{2\beta_{25}} + \boxed{3|M|\beta_{35}} + 2\beta_{26}|X| + 3|M|\beta_{36}|X| \quad (124)$$

O tratamento dos dados de $F'_5(X)$ e $|N_3^-|_2$ pelo método dos mínimos quadrados (regressão linear) aplicado nas regiões indicadas na FIGURA 28, fornece os seguintes resultados:

FIGURA 27 - Variação de $F'_5(X)$ em função de $[N_3^-]_2$ para $C_{Ni(II)} = 29,93 \text{ mM}$.

FIGURA 28 - Extrapolações das curvas de $F'_5(X)$ vs. $[N_3^-]_2$ para obtenção de $\beta_{5(ap.)}$, relativo a cada concentração de Ni(II): (a) 39,51 mM; (b) 59,51 mM; (c) 78,26 mM.

FIGURA 29 - Variação de $F'_5(X)$ em função $[N_3^-]_2$ para as concentrações de Ni(II):
(a) 95,90 mM; (b) 112,5 mM.

$C_{Ni(II)} \text{ (mM)}$	a	b	r^2
39,51	$8,615 \times 10^5$	$- 1,835 \times 10^6$	$- 0,9992$
59,51	$1,115 \times 10^6$	$- 1,213 \times 10^6$	$- 0,9969$
78,26	$1,269 \times 10^6$	$- 5,314 \times 10^6$	$- 0,9870$

O termo a assim obtido corresponde ao $\beta_{5(ap.)}$ dado pela equação (123). Os valores de β_{25} e β_{35} podem então ser obtidos pelo mesmo processo através de $\beta_{5(ap.)}$ vs. C_M , resultando:

$$a = 4,590 \times 10^5 \quad b = 1,054 \times 10^7 \quad r^2 = 0,9926$$

Sendo $a = 2\beta_{25}$ e $b = 3\beta_{35}$ obtém-se, finalmente:

$$\beta_{25} = 2,30 \times 10^5 \quad \beta_{35} = 3,51 \times 10^6$$

Finalmente, pode-se obter a função $F_6(X)$ através de $F'_5(X)$, β_{25} , β_{35} e da equação (124), ou seja:

$$F_6(X) = \frac{F'_5(X) - (2\beta_{25} + 3|M|\beta_{35})}{|X|} \quad (125)$$

Das equações (124) e (125) resulta então que:

$$F_6(X) = 2\beta_{26} + 3|M|\beta_{36} \quad (126)$$

Neste caso $F_6(X)$ varia linearmente com $|M|$ e independe da $|N_3^-|_2$. A obtenção de β_{26} e β_{36} deve então ser

feita através da extrapolação das curvas de $F_6(X)$ vs. $|\text{Ni}^{2+}|=0$. A FIGURA 30 mostra a variação de $F_6(X)$ em relação a $|\text{Ni}^{2+}|$, para as quatro concentrações analíticas de Ni(II) mais altas: 59,51; 78,26; 95,90 e 112,5 mM. Destas, somente as três últimas puderam ser utilizadas, aplicando-se o método dos mínimos quadrados (regressão linear) aos valores indicados em cada curva (FIGURA 30). Resultaram daí os seguintes valores:

$C_{\text{Ni(II)}} \text{ (mM)}$	a	b	r^2
79,26	$7,734 \times 10^5$	$3,546 \times 10^8$	0,9978
95,90	$1,380 \times 10^6$	$3,193 \times 10^8$	0,9987
112,5	$2,136 \times 10^6$	$3,810 \times 10^8$	0,9969

Os termos $\underline{a}$ e $\underline{b}$ correspondem, conforme a equação (126), respectivamente a $2.\beta_{26}$ e a $3.\beta_{36}$. De cada conjunto de valores de $\underline{a}$ e $\underline{b}$ pode-se obter, agora, os valores de β_{26} e β_{36} , respectivamente, assim como os valores médios $\bar{\beta}_{26}$ e $\bar{\beta}_{36}$. Os valores encontrados estão relacionados a seguir:

FIGURA 30 - Variação da função $F_6(X)$ em relação a $[Ni^{2+}]$ para as concentrações de Ni(II):
 (a) 59,51 mM; (b) 78,26 mM; (c) 95,90 mM;
 (d) 112,5 mM.

$C_{Ni(II)} \text{ (mM)}$	β_{26}	β_{36}
78,26	$3,87 \times 10^5$	$1,18 \times 10^8$
95,90	$6,90 \times 10^5$	$1,06 \times 10^8$
112,5	$1,07 \times 10^6$	$1,27 \times 10^8$
$\bar{\beta}_{26} = 7,15 \times 10^5 \pm 3,43 \times 10^5$		$\bar{\beta}_{36} = 1,17 \times 10^8 \pm 1,05 \times 10^7$

Deste tratamento direto dos valores de $F_o(X)$ tornou-se possível, então, determinar a composição dos complexos de Ni(II) com azoteto assim como as respectivas constantes de estabilidade. Estas constantes assim como as espécies existentes em equilíbrio estão reunidas na TABELA XXVIII.

IV.5 - OBTENÇÃO DAS CONSTANTES DE ESTABILIDADE PARA O SISTEMA Ni(II)/ N_3^- PELO MÉTODO GRÁFICO INDIRETO

IV.5.1 - Considerações gerais.

O método indireto de obtenção das constantes de estabilidade tem como base o método gráfico desenvolvido por HEDSTRÖM²³² e apresentado no capítulo III.9.2. Fez-se, no entanto, uma modificação quanto à função F_2 (eq. 104) e o que ela representa.

O método consiste no desdobramento da função $F_1(X)$ - dada pela equação (112) - nas funções isoladas $F_1^m(X)$,

TABELA XXVIII - Constantes de estabilidade dos complexos $[\text{Ni}_p(\text{N}_3^-)_q]^{2p-q}$, obtidas pelo método potenciométrico. I = 2,0 M (NaClO_4) e T = 25,0 $\pm$ 0,1°C.

complexos mononucleares	complexos binucleares		complexos trinucleares	
NiN_3^+	$\beta_{11} = 5,80$	$\text{Ni}_2(\text{N}_3)^{3+}$	$\beta_{21} = 4,06$	$\text{Ni}_3(\text{N}_3)^{2+}$ $\beta_{34} = 2,28 \times 10^4$
$\text{Ni}(\text{N}_3)_2$	$\beta_{12} = 9,69$	$\text{Ni}_2(\text{N}_3)_2^{2+}$	$\beta_{22} = 31,8$	$\text{Ni}_3(\text{N}_3)_5^+$ $\beta_{35} = 3,51 \times 10^6$
$\text{Ni}(\text{N}_3)_3^-$	$\beta_{13} = 7,54$	$\text{Ni}_2(\text{N}_3)_3^+$	$\beta_{23} = 173$	$\text{Ni}_3(\text{N}_3)_6$ $\beta_{36} = 1,17 \times 10^8$
$\text{Ni}(\text{N}_3)_4^{=}$	$\beta_{14} = 534$	$\text{Ni}_2(\text{N}_3)_4$	$\beta_{24} = 2,06 \times 10^4$	
		$\text{Ni}_2(\text{N}_3)_5^-$	$\beta_{25} = 2,30 \times 10^5$	
		$\text{Ni}_2(\text{N}_3)_6^{=}$	$\beta_{26} = 7,15 \times 10^5$	

$F_1^b(X)$, $F_1^t(X)$, ..., que representam respectivamente os graus de formação dos complexos mono, bi, trinucleares, etc... Estas funções são então tratadas isoladamente para obtenção das respectivas constantes de estabilidade.

A equação (112) pode ser agora reescrita em forma sintetizada para melhor visualização do seu desdobramento:

$$F_1(X) = \sum_1^Q \beta_{1q} |X|^{q-1} + \sum_1^Q 2\beta_{2q} \cdot |M| |X|^{q-1} + \sum_1^Q 3\beta_{3q} \cdot |M|^2 \cdot |X|^{q-1} \quad (127)$$

ou

$$F_1(X) = F_1^m(X) + |M| \cdot F_1^b(X) + |M|^2 \cdot F_1^t(X) \quad (127a)$$

A aplicação deste método exige também, como já foi relatado anteriormente, o conhecimento das concentrações de equilíbrio do metal e do ligante numa ampla faixa de concentração de ligante e para diversas concentrações analíticas do íon metálico. Os valores de $F_1(X)$ obtidos através da integração das curvas $Z_{\text{cor.}}$ vs. $\log |N_3^-|_2$ assim como os respectivos valores de $|\text{Ni}^{2+}|$ (concentração de metal em equilíbrio) podem, então, ser aqui utilizados para obtenção das constantes de estabilidade do sistema $\text{Ni(II)}/N_3^-$. Deve-se acrescentar, no entanto, uma outra exigência: a integração das diferentes curvas de $Z_{\text{cor.}}$ vs. $\log |N_3^-|_2$ deve ser feita para os mesmos intervalos de $\log |N_3^-|_2$. Como se observa nas TABELAS XXII a XXVII os requisitos necessários à aplicação deste método foram efetuados para as seis concentrações analíticas de Ni(II) utilizadas: 29,93; 39,51; 59,51; 78,26;

95,90 e 112,5 mM.

No estudo do sistema $\text{Ni(II)}/\text{N}_3^-$, cada valor de $|\text{N}_3^-|_2$ pode ser relacionado a seis valores de $F_1(X)$ relativos a seis concentrações de equilíbrio de Ni(II) . Conforme foi descrito por HEDSTRÖM²³² pode-se então através dos gráficos de $F_1(X)$ vs. $|M|$ obter para cada $|\text{N}_3^-|_2$ a função I_1 , aqui representada por $F_1^m(X)$, e que envolve apenas a formação dos complexos mononucleares. A partir da equação (127) obtém-se:

$$F_1^m(X) = \lim_{|M| \rightarrow 0} F_1(X) = \sum_1^Q \beta_{1q} \cdot |X|^{q-1} \quad (128)$$

ou

$$F_1^m(X) = \beta_{11} + \beta_{12}|X| + \beta_{13}|X|^2 + \dots + \beta_{1q}|X|^{q-1} \quad (128a)$$

Para cada $|X|$ disponível obtém-se então o respectivo valor de $F_1^m(X)$ que permite calcular a função F_2 , equação (104), e a partir desta os valores de I_2 , equação (105), que representam somente a formação dos complexos binucleares. Como se observa na equação (105), I_2 é função de $|X|^{q-2}$ o que gera uma dificuldade no tratamento dos dados. Considerando a formação de complexos binucleares, M_2X_q , encontra-se a probabilidade da formação de espécies como M_2X , M_2X_2 , M_2X_3 , etc.. No caso da existência da primeira espécie, $q = 1$, a equação (105) contém o termo correspondente igual a $2\beta_{21}|X|^{-1}$ e torna-se:

$$I_2 = 2\beta_{21}|X|^{-1} + 2\beta_{22} + 2\beta_{23}|X| + 2\beta_{24}|X|^2 + \dots + 2\beta_{2q}|X|^{q-2} \quad (105a)$$

O tratamento gráfico de I_2 em função de $|X|$ torna-se então

difícil. Para eliminar esta dificuldade o grau de formação dos complexos bi, trinucleares, ..., $F_1^P(X)$, será então obtido a partir das funções $F_1(X)$ e $F_1^m(X)$ através de uma outra equação:

$$F_1^P(X) = \frac{F_1(X) - F_1^m(X)}{|M|} \quad (129)$$

Das equações (127) e (129) verifica-se que o grau de formação relativo aos complexos polinucleares, $F_1^P(X)$, torna-se:

$$F_1^P(X) = \sum_1^Q 2\beta_{2q} |X|^{q-1} + \sum_1^Q 3\beta_{3q} |M| |X|^{q-1} + \dots \quad (130)$$

ou

$$F_1^P(X) = F_1^b(X) + |M| F_1^t(X) + \dots \quad (130a)$$

A função $F_1^b(X)$ correspondente à formação somente dos complexos binucleares pode ser agora obtida graficamente através de $F_1^P(X)$ vs. $|M|$, da mesma maneira que para a obtenção de $F_1^m(X)$:

$$F_1^b(X) = \lim_{|M| \rightarrow 0} F_1^P(X) = \sum_1^Q 2\beta_{2q} |X|^{q-1} \quad (131)$$

No caso da existência de somente complexos mono, bi e trinucleares, a função $F_1^P(X)$ é linear em relação a $|M|$. Seu tratamento torna-se então mais simples e fornece diretamente as funções $F_1^b(X)$ e $F_1^t(X)$. Caso haja complexos com nuclearidade maior que 3 segue-se a sequência da equação (130), através de:

$$\frac{F_1^p(X) - F_1^b(X)}{|M|} = \sum_1^Q 3\beta_{3q} |X|^{q-1} + \sum_1^Q 4|M|\beta_{4q} |X|^{q-1} \quad (132)$$

IV.5.2 - Obtenção das constantes de estabilidade dos complexos mononucleares $|\text{Ni}(\text{N}_3^-)|_q^{+2-q}$.

Este método foi então aplicado para a determinação das constantes de estabilidade dos complexos formados no sistema $\text{Ni(II)}/\text{N}_3^-$. Os valores de $F_1^m(X)$ foram obtidos a partir dos valores de $F_1(X)$, $|\text{N}_3^-|_2$ e $|\text{Ni}^{2+}|$ correspondentes às seis concentrações analíticas de Ni(II) utilizadas e relacionados nas TABELAS XXII a XXVII. As curvas de $F_1(X)$ vs. $|\text{Ni}^{2+}|$, para cada $|\text{N}_3^-|_2$, encontram-se nas FIGURAS 31 a 35. Consideraram-se inicialmente os valores de $|\text{N}_3^-|_2$ com intervalos de 0,01000 unidades. Conforme se observa nas FIGURAS 31 e 32, para $|\text{N}_3^-|_2$ até 0,09000 M $F_1(X)$ varia linearmente com $|\text{Ni}^{2+}|$. Isto indica, de acordo com a equação (127a), a existência apenas de complexos mono e binucleares e neste caso obtém-se diretamente os valores de $F_1^m(X)$ (extrapolação de $F_1(X)$ vs. $|\text{Ni}^{2+}|$ a $|\text{Ni}^{2+}| = 0$) e $F_1^b(X)$ (inclinação das curvas $F_1(X)$ vs. $|\text{Ni}^{2+}|$). Na faixa de $|\text{N}_3^-|_2$ de 0,1000 M a 0,2400 M verifica-se (FIGURAS 32 a 35) uma variação não linear entre $F_1(X)$ e $|\text{Ni}^{2+}|$, o que indica a existência de outras espécies além das mono e binucleares. Obtém-se nesta etapa unicamente os valores de $F_1^m(X)$ através das extrapolações das curvas $F_1(X)$ vs. $|\text{Ni}^{2+}|$ a $|\text{Ni}^{2+}| = 0$. Para concentrações de $|\text{N}_3^-|_2$ maiores que 0,2400 M o ajuste

FIGURA 31 - Variação de $F_1(X)$ em função de $|\text{Ni}^{2+}|$ para cada $|\text{N}_3^-|_2$: (a) 0,01000; (b) 0,02000; (c) 0,03000 ... (g) 0,07000 M. Extrapolação para obtenção de $F_1^m(X)$ e $F_1^b(X)$, relativos aos complexos mononucleares e binucleares respectivamente.

FIGURA 32 - Variação de $F_1(X)$ em função de $[Ni^{2+}]$ para cada $|N_3^-|_2$. Extrapolação para obtenção de $F_1^m(X)$ e $F_1^b(X)$ relativos às $|N_3^-|_2$:

(a) 0,08000 M (b) 0,09000 M

Extrapolação para obtenção de $F_1^m(X)$, relativos às $|N_3^-|_2$:

(c) 0,1000 M (d) 0,1100 M

(e) 0,1200 M (f) 0,1300 M

FIGURA 33 - Variação de $F_1(X)$ em função de $[Ni^{2+}]$ para cada $N_3^-|_2$. Extrapolação para obtenção de $F_1^m(X)$, relativos às $N_3^-|_2$: (a) 0,1400 M; (b) 0,1500 M; (c) 0,1600 M; (d) 0,1700 M.

FIGURA 34 - Variação de $F_1(X)$ em função de $[Ni^{2+}]$ para cada $|N_3^-|_2$. Extrapolação para obtenção de $F_1^m(X)$ relativos às $|N_3^-|_2$: (a) 0,1800 M; (b) 0,1900 M; (c) 0,2000 M; (d) 0,2100 M.

FIGURA 35 - Variação de $F_1(X)$ em função de $[Ni^{2+}]$ para cada $[N_3^-]_2$. Extrapolação para obtenção de $F_1^m(X)$ relativos às $[N_3^-]_2$: (a) 0,2200 M; (b) 0,2300 M; (c) 0,2400 M.

dos dados para obtenção dos valores de $F_1^m(X)$ foi se tornando muito difícil e, portanto, afetado de grande erro. A aplicação deste método restringiu-se, então, somente até $|N_3^-|_2$ igual a 0,2400 M.

Todas as curvas de $F_1(X)$ vs. $|Ni^{2+}|$ foram ajustadas, pelo método dos mínimos quadrados, a equações de reta ou parabólicas. Os valores de $F_1^m(X)$ assim como das funções sucessivas $F_n^m(X)$ encontram-se na TABELA XXIX.

As constantes de estabilidade dos complexos mononucleares foram então obtidas através das funções sucessivas $F_n^m(X)$, tratadas também pelo método dos mínimos quadrados fazendo-se ajustes de equações de reta, parabólica e cúbica.

Os valores de $F_1^m(X)$ em função de $|N_3^-|_2$ estão representados na FIGURA 36. A constante de estabilidade β_{11} foi obtida através do ajuste dos dados a uma equação cúbica (utilizando-se a calculadora HP-41-CV e o programa colocado no apêndice desta tese). O melhor ajuste foi dado pelos seguintes parâmetros:

$$a = 5,849047 \quad b = 11,06760 \quad c = 12,00507$$

$$d = 577,9307 \quad r^2 = 0,9998659$$

Conforme se observa através da equação (128a) o termo a obtido no tratamento de $F_1^m(X)$ vs. $|N_3^-|_2$ corresponde ao valor de β_{11} . Tem-se então que:

$$\beta_{11} = 5,85$$

O valor de b deve representar, aproximadamen-

TABELA XXIX - Valores de $F_1^m(X)$ obtidos pelo método indireto, relativos aos complexos mononucleares. Funções sucessivas $F_n^m(X)$ para cálculo das constantes de estabilidade.

$ N_3^- _2$	$F_1^m(X)$	$F_2^m(X)$	$F_3^m(X)$
0,01000	5,945	9,500	
0,02000	6,051	10,05	
0,03000	6,210	12,00	
0,04000	6,390	13,50	
0,05000	6,560	14,20	
0,06000	6,713	14,38	
0,07000	6,866	14,51	
0,08000	7,091	15,51	68,88
0,09000	7,301	16,12*	68,00
0,1000	7,604	17,54*	75,40
0,1100	7,981	19,37	85,18
0,1200	8,367	20,98	91,50
0,1300	8,772	22,48	96,00
0,1400	9,214	24,03	100,2
0,1500	9,745	25,97	106,5
0,1600	10,33	28,00	112,5
0,1700	10,92	29,82	116,6
0,1800	11,60	31,94	121,9
0,1900	12,35	34,21	127,4
0,2000	13,14	36,45	132,3
0,2100	14,06	39,10	138,6

(*) Estes valores não foram utilizados no tratamento de $F_2^m(X)$.

FIGURA 36 - Extrapolação de $F_1^m(X)$ vs. $[N_3^-]_2$ para obtenção de β_{11} relativa ao sistema $Ni(II)/N_3^-$.
 $\beta_{11} = 5,85$.

te, a constante β_{12} . Fez-se, entretanto, o cálculo da segunda função sucessiva, $F_2^m(X)$, para a obtenção de β_{12} . Utilizou-se a seguinte equação, idêntica à equação (24):

$$F_2^m(X) = \frac{F_1^m(X) - \beta_{11}}{|N_3^-|_2} \quad (133)$$

Os valores de $F_2^m(X)$ vs. $|N_3^-|_2$ estão representados na FIGURA 37 e foram ajustados a uma equação parabólica no intervalo de $|N_3^-|_2$ de 0,07000 a 0,2100 M, excluindo-se os valores relativos a 0,09000 e 0,1000 M de N_3^- . Resultaram desse ajuste os parâmetros:

$$a = 10,01390 \quad b = 27,07102 \quad c = 528,0806$$

$$r^2 = 0,9998905$$

O valor correspondente a β_{12} é dado pelo termo a, portanto:

$$\beta_{12} = 10,0$$

Com o valor de β_{12} calcularam-se os valores de $F_3^m(X)$ através da equação:

$$F_3^m(X) = \frac{F_2^m(X) - \beta_{12}}{|N_3^-|_2} \quad (134)$$

Tem-se agora que:

$$F_3^m(X) = \beta_{13} + \beta_{14}|X| + \beta_{15}|X|^2 + \dots \quad (135)$$

Os valores de $F_3^m(X)$ vs. $|N_3^-|_2$ representam,

FIGURA 37 - Extrapolação de $F_2^m(X)$ vs. $[N_3^-]_2$ para obtenção de β_{12} relativa ao sistema $Ni(II)/N_3^-$.
 $\beta_{12} = 10,0$

como se observa na FIGURA 38, uma reta. Isto evidencia a existência de apenas duas espécies, ou seja $\text{Ni}(\text{N}_3)_3^-$ e $\text{Ni}(\text{N}_3)_4^{2-}$. As respectivas constantes de estabilidade são então obtidas por ajuste a uma equação de reta, pelo método dos mínimos quadrados. Utilizou-se a faixa de concentração de azoteto livre de 0,1100 a 0,2100 M, obtendo-se:

$$a = 27,63 \quad b = 525,5 \quad r^2 = 0,9990$$

Resultaram então:

$$\beta_{13} = 27,6 \quad \text{e} \quad \beta_{14} = 526$$

IV.5.3 - Obtenção das constantes de estabilidade dos complexos binucleares $[\text{Ni}_2(\text{N}_3)_q]^{+4-q}$.

Para determinar as constantes de estabilidade dos complexos binucleares torna-se necessário agora obter os valores da função $F_1^b(X)$. Estes valores foram facilmente obtidos na faixa de $|\text{N}_3^-|_2$ igual a 0,01000 a 0,09000 M, através da inclinação das retas formadas por $F_1(X)$ vs. $|\text{Ni}^{2+}|$ (FIGURAS 31 e 32). Para concentrações de azoteto livre maiores que 0,09000 M (FIGURAS 32 a 35) procedeu-se da forma descrita anteriormente, ou seja, utilizando-se a equação (129) calcularam-se os seis valores de $F_1^p(X)$ relativos a seis concentrações de Ni(II), para cada $|\text{N}_3^-|_2$. Para obtenção da função $F_1^b(X)$, efetuaram-se as extrapolações das curvas de $F_1^p(X)$ vs. $|\text{Ni}^{2+}|$ conforme está indicado na equação (131). Neste caso as curvas de $F_1(X)$ vs. $|\text{Ni}^{2+}|$ representadas nas FIGU-

FIGURA 38 - Valores de $F_3^m(X)$ vs. $[N_3^-]_2$. Obtenção de β_{13} e β_{14} para o sistema $Ni(II)/N_3^-$.
 $\beta_{13} = 27,6$ $\beta_{14} = 526$

RAS 32 a 35 foram normalizadas para obtenção de maior número de dados.

Para efetuar esta nova etapa de cálculo e com o intuito de minimizar o erro envolvido no tratamento gráfico das funções $F_n^b(X)$ serão consideradas agora, também, as concentrações de azoteto livre a partir de 0,01000 M com intervalos de 0,005. Para $|N_3^-|_2$ até 0,09000 M onde só existem de forma significativa complexos mono e binucleares, o ajuste de uma reta foi feito para as concentrações de azoteto livre não consideradas no cálculo das constantes de estabilidade dos complexos mononucleares, ou seja; 0,01500; 0,02500; 0,03500, ..., 0,08500 M. Para as concentrações mais altas de azoteto livre (0,09500; 0,1050; ...; 0,1950 M) os valores de $F_1^m(X)$ necessários ao cálculo de $F_1^p(X)$ foram obtidos considerando as constantes β_{1n} e através da equação (128a) que se reduz a:

$$F_1^m(X) = \beta_{11} + \beta_{12}|X| + \beta_{13}|X|^2 + \beta_{14}|X|^3 \quad (136)$$

Os valores obtidos através dos tratamentos acima citados encontram-se na TABELA XXX.

Para concentrações de azoteto livre maiores que 0,09000 M onde se observa a existência de complexos trinucleares, os valores de $F_1^p(X)$ mostram uma relação linear com $|Ni^{2+}|$ principalmente nas faixas de concentração mais baixa. Isto indica a existência de apenas espécies bi e trinucleares nas faixas consideradas, além das mononucleares. Assim, por regressão linear dos valores de $F_1^p(X)$ vs. $|Ni^{2+}|$

TABELA XXX - Valores de $F_1^m(X) - F_1(X)$ relativo aos complexos mononucleares - obtidos através do tratamento das curvas $F_1(X)$ vs. $[Ni^{2+}]$, pelo método dos mínimos quadrados: ajuste de equação de reta, equação parabólica ou cúbica.

a = $F_1^m(X)$

b = $F_1^b(X)$, para $[N_3^-]_2 < 0,09000$ M

c e d = últimos coeficientes de uma equação parabólica e de uma equação cúbica, respectivamente.

r^2 = coeficiente de determinação.

$[N_3^-]_2$ (M)	a	b	c	d	r^2
0,01000	5,945	7,707			0,9989
0,01500	5,986	7,991			0,9987
0,02000	6,051	8,388			0,9996
0,02500	6,129	8,791			0,9988
0,03000	6,210	9,292			0,9990
0,03500	6,297	9,814			0,9966
0,04000	6,390	10,42			0,9971
0,04500	6,477	11,27			0,9894
0,05000	6,560	12,33			0,9912
0,05500	6,638	13,59			0,9732
0,06000	6,713	15,16			0,9804
0,06500	6,789	17,16			0,9501
0,07000	6,866	19,69			0,9705
0,07500	6,949	22,79			0,9376
0,08000	7,091	24,67			0,9984
0,08500	7,196	28,90			0,9983
0,09000	7,301	34,23			0,9984
0,09500	7,500*				
0,1000	7,604	38,49	207,8		0,99990
0,1050	7,813*				
0,1100	7,981	52,43	200,7		0,99998
0,1150	8,165*				
0,1200	8,367	67,71	510,2		0,99986
0,1250	8,559*				
0,1300	8,772	125,3	$-3,084 \times 10^3$	$9,975 \times 10^4$	0,99995
0,1350	8,997*				
0,1400	9,214	146,3	$-1,892 \times 10^3$	$9,333 \times 10^4$	0,99996
0,1450	9,484*				
0,1500	9,745	184,9	$-2,250 \times 10^3$	$1,563 \times 10^5$	0,99998
0,1550	10,02*				
0,1600	10,33	239,7	$-5,410 \times 10^3$	$4,225 \times 10^5$	0,99998
0,1650	10,61*				
0,1700	10,92	219,8	$-7,846 \times 10^3$	$7,027 \times 10^4$	0,99997
0,1750	11,26*				
0,1800	11,60	336,5	$-3,063 \times 10^3$	$9,870 \times 10^5$	1,00000
0,1850	11,98*				
0,1900	12,35	574,4	$-4,720 \times 10^4$	$4,385 \times 10^6$	0,99976
0,1950	12,75*				
0,2000	13,14	429,5	$-5,130 \times 10^3$	$3,806 \times 10^6$	0,99991
0,2100	14,06	445,8	$-1,441 \times 10^4$	$7,948 \times 10^6$	0,99984
0,2200	15,19	578,4	$-7,410 \times 10^4$	$1,803 \times 10^7$	0,99997
0,2300	16,55	$1,199 \times 10^3$	$-3,437 \times 10^5$	$5,099 \times 10^7$	0,99997

*Estes valores foram calculados a partir das constantes de estabilidade dos complexos mononucleares.

obtiveram-se os valores de $F_1^b(X)$ e $F_1^t(X)$, funções relativas à formação de complexos bi e trinucleares, respectivamente.

Os valores de $F_1^b(X)$ e $F_1^t(X)$ relativos a cada $|N_3^-|_2$ encontram-se na TABELA XXXI. Os primeiros foram então tratados para obtenção da constante β_{21} , relativa à primeira espécie binuclear.

A FIGURA 39 mostra a variação de $F_1^b(X)$ em função de $|N_3^-|_2$. Por ajuste a uma equação cúbica, na faixa de 0,01000 a 0,1000 M, os seguintes parâmetros foram obtidos:

$$\begin{aligned} a &= 7,244444 & b &= 58,65342 \\ c &= -901,4998 & d &= 3,591333 \times 10^4 \\ r^2 &= 0,9999520. \end{aligned}$$

De acordo com a equação (131) tem-se que:

$$F_1^b(X) = 2\beta_{21} + 2\beta_{22}|X| + 2\beta_{23}|X|^2 + \dots + 2\beta_{2q}|X|^{q-1} \quad (131a)$$

O termo $\underline{a}$, obtido a partir da regressão cúbica, corresponde então ao termo independente de $|X|$ na equação (131a), ou seja; a $2\beta_{21}$. Resulta assim o valor de β_{21} :

$$2\beta_{21} = 7,24 \implies \beta_{21} = 3,62$$

Conhecido o valor de β_{21} pode-se calcular a função $F_2^b(X)$ a partir da equação (131a):

$$F_2^b(X) = \frac{F_1^b(X) - 2\beta_{21}}{2|N_3^-|_2}$$

TABELA XXXI - Valores de $F_1^b(X)$ e $F_1^t(X)$ - $F_1(X)$ relativos aos complexos bi e trinucleares, respectivamente. Os resultados para $|N_3^-|_2 \leq 0,09000$ M foram tirados da tabela XXX. Os resultados para $|N_3^-|_2 \geq 0,09500$ M foram obtidos ajustando-se, por mínimos quadrados, uma equação de reta aos dados de $F_1^P(X)$ vs. $|Ni^{2+}|$. r^2 = coeficiente de determinação.

$ N_3^- _2$ (M)	$F_1^b(X)$	$F_1^t(X)$	r^2
0,01000	7,707		
0,01500	7,991		
0,02000	8,388		
0,02500	8,791		
0,03000	9,292		
0,03500	9,814		
0,04000	10,42		
0,04500	11,27		
0,05000	12,33		
0,05500	13,59		
0,06000	15,16		
0,06500	17,16		
0,07000	19,69		
0,07500	22,79		
0,08000	24,67		
0,08500	28,90		
0,09000	34,23		
0,09500	28,12	$3,341 \times 10^2$	0,9988
0,1000	39,93	$1,673 \times 10^2$	0,9997
0,1050	45,56	$1,688 \times 10^2$	0,9984
0,1100	52,02	$2,270 \times 10^2$	0,9913
0,1150	59,86	$3,094 \times 10^2$	0,9990
0,1200	70,77	$3,389 \times 10^2$	0,9998
0,1250	76,56	$6,694 \times 10^2$	0,9997
0,1300	93,72	$4,819 \times 10^2$	0,9989
0,1350	96,86	$1,612 \times 10^3$	0,9997
0,1400	112,5	$1,561 \times 10^3$	0,9967
0,1450	124,8	$1,878 \times 10^3$	0,9997
0,1500	139,9	$3,400 \times 10^3$	0,9995
0,1550	164,1	$3,551 \times 10^3$	0,9999
0,1600	183,2	$4,401 \times 10^3$	0,9993
0,1650	207,7	$5,699 \times 10^3$	0,9996
0,1700	218,6	$8,616 \times 10^3$	0,9995
0,1750	253,7	$9,510 \times 10^3$	0,9994
0,1800	274,6	$1,261 \times 10^4$	0,9989
0,1850	301,6	$1,525 \times 10^4$	0,9992
0,1900	322,6	$1,881 \times 10^4$	0,9976

FIGURA 39 - Extrapolação de $F_1^b(X)$ vs. $[N_3^-]_2$ para obtenção de β_{21} relativa ao sistema Ni(II)/ N_3^- .

$$\beta_{21} = 3,62$$

Como se observa na equação acima o fator igual a 2 foi eliminado do segundo membro da equação (131a), resultando:

$$F_2^b(X) = \beta_{22} + \beta_{23}|X| + \dots + \beta_{2q}|X|^{q-2} \quad (138)$$

Com a finalidade de minimizar o erro envolvido no tratamento das próximas funções sucessivas $F_n^b(X)$ efetuou-se a normalização da curva $F_1^b(X)$, principalmente na faixa de concentração de ligante livre mais alta. Os valores de $F_1^b(X)$, na sua totalidade, assim como os valores das funções sucessivas $F_n^b(X)$ encontram-se na TABELA XXXII.

A FIGURA 40 mostra os valores de $F_2^b(X)$ em função de $|N_3^-|_2$. O ajuste da curva obtida forneceu o valor de β_{22} :

$$\beta_{22} = 21,0$$

Calculou-se, então, a função $F_3^b(X)$ através da equação:

$$F_3^b(X) = \frac{F_2^b(X) - \beta_{22}}{|N_3^-|_2} \quad (139)$$

e assim, sucessivamente, as funções $F_4^b(X)$ e $F_5^b(X)$.

As FIGURAS 41 e 42 mostram respectivamente as funções $F_3^b(X)$ e $F_4^b(X)$ vs. $|N_3^-|_2$. O ajuste das curvas a equações cúbica e parabólica forneceu, respectivamente:

$$\beta_{23} = 170 \quad \text{e} \quad \beta_{24} = 7,54 \times 10^3$$

A FIGURA 43 representa a variação de $F_5^b(X)$ em função de $|N_3^-|_2$. Observa-se uma relação linear que indica a

TABELA XXXII - Valores das funções sucessivas $F_n^b(X)$ para os complexos binucleares $[\text{Ni}_2(\text{N}_3)_n]^{+4-n}$.

$[\text{N}_3^-]_2$	$F_1^b(X)$	$F_2^b(X)$	$F_3^b(X) \times 10^{-3}$	$F_4^b(X) \times 10^{-4}$	$F_5^b(X) \times 10^{-4}$
0,01000	7,707	23,35	0,2350		
0,01500	7,991	25,03	0,2687		
0,02000	8,388	28,70	0,3850		
0,02500	8,791	31,02	0,4008		
0,03000	9,292	34,20	0,4400		
0,03500	9,814	36,77	0,4506	0,8017	
0,04000	10,42	39,75	0,4688	0,7470	
0,04500	11,27	44,78	0,5284	0,7964	
0,05000	12,33	50,90	0,5980	0,8560	
0,05500	13,59	57,73	0,6678	0,9051	
0,06000	15,16	66,00	0,7500	0,9667	
0,06500	17,16	76,31	0,8509	1,048	
0,07071	19,55	87,05	0,9341	1,081	
0,07400	21,25	94,66	0,9954	1,115	
0,07714	22,95	101,8	1,047	1,137	
0,08000	24,67	108,9	1,099	1,161	
0,08286	26,35	115,3	1,138	1,168	
0,08786	29,75	128,1	1,219	1,194	
0,09000	31,45	134,5	1,261	1,212	5,089
0,09214	33,15	140,6	1,298	1,224	5,101
0,09429	34,85	146,4	1,330	1,230	5,048
0,09721	37,40	155,1	1,379	1,244	5,041
0,1000	39,93	163,5	1,425	1,255	5,010
0,1023	42,50	172,3	1,479	1,280	5,142
0,1050	45,56	182,5	1,538	1,303	5,229
0,1074	48,45	191,9	1,591	1,323	5,298
0,1100	52,02	203,5	1,659	1,354	5,455
0,1136	56,95	218,8	1,741	1,383	5,537
0,1158	60,35	229,3	1,799	1,407	5,639
0,1179	63,75	239,7	1,855	1,429	5,725
0,1209	68,85	254,8	1,934	1,459	5,831
0,1221	71,40	262,7	1,980	1,482	5,962
0,1236	73,95	269,9	2,014	1,492	5,971
0,1257	78,20	282,3	2,079	1,519	6,086
0,1279	82,45	294,0	2,134	1,536	6,114
0,1295	85,85	303,5	2,181	1,553	6,170
0,1309	89,25	313,3	2,233	1,576	6,280
0,1328	93,50	324,8	2,288	1,595	6,333
0,1349	98,60	338,6	2,354	1,619	6,412
0,1364	102,9	350,7	2,417	1,647	6,547

continua ...

CONTINUAÇÃO DA TABELA XXXII

$ N_3^- _2$	$F_1^b(x)$	$F_2^b(x)$	$F_3^b(x) \times 10^{-3}$	$F_4^b(x) \times 10^{-4}$	$F_5^b(x) \times 10^{-4}$
0,1371	104,6	355,1	2,437	1,654	6,565
0,1393	110,5	370,6	2,510	1,680	6,648
0,1400	112,5	375,9	2,535	1,689	6,679
0,1421	119,0	393,2	2,619	1,723	6,819
0,1442	125,8	411,1	2,705	1,758	6,963
0,1458	130,9	424,1	2,765	1,780	7,037
0,1486	140,3	447,7	2,871	1,818	7,160
0,1500	145,4	460,5	2,930	1,840	7,240
0,1514	150,5	473,1	2,986	1,860	7,305
0,1528	155,6	485,5	3,040	1,878	7,356
0,1539	159,8	495,6	3,084	1,893	7,401
0,1550	164,1	506,0	3,129	1,909	7,452
0,1571	171,7	523,4	3,198	1,927	7,467
0,1579	174,3	529,0	3,217	1,930	7,448
0,1593	180,2	542,9	3,276	1,950	7,508
0,1600	183,2	549,9	3,306	1,960	7,538
0,1614	188,7	562,1	3,353	1,972	7,546
0,1628	194,7	575,7	3,407	1,988	7,580
0,1642	200,6	588,8	3,458	2,002	7,600
0,1664	210,0	609,3	3,535	2,022	7,620
0,1679	215,9	621,4	3,576	2,029	7,594
0,1692	221,9	634,3	3,625	2,042	7,612
0,1700	225,3	641,4	3,649	2,046	7,600
0,1707	228,7	648,7	3,677	2,054	7,616
0,1721	234,6	660,5	3,716	2,060	7,589
0,1735	241,4	674,8	3,768	2,074	7,608
0,1744	245,7	683,7	3,800	2,081	7,609
0,1758	252,5	697,6	3,849	2,093	7,617
0,1764	255,9	704,8	3,876	2,101	7,636
0,1771	259,3	711,6	3,899	2,106	7,634
0,1779	262,7	718,0	3,918	2,107	7,605
0,1793	270,3	733,6	3,974	2,122	7,630
0,1806	277,1	747,1	4,020	2,132	7,630
0,1814	281,4	755,7	4,050	2,139	7,635
0,1821	285,6	764,3	4,082	2,148	7,655
0,1836	293,3	779,0	4,129	2,156	7,636
0,1843	298,4	789,9	4,172	2,171	7,689
0,1850	302,6	798,3	4,202	2,179	7,703
0,1857	307,7	809,0	4,243	2,193	7,749

FIGURA 40 - Extrapolação de $F_2^b(X)$ vs. $[N_3^-]_2$ para obtenção de β_{22} relativa ao sistema Ni(II)/ N_3^- .

$$\beta_{22} = 21,0$$

FIGURA 41 - Extrapolação de $F_3^b(X)$ vs. $[N_3^-]_2$ para obtenção de β_{23} relativa ao sistema Ni(II)/ N_3^- .

$$\beta_{23} = 170$$

FIGURA 42 - Extrapolação de $F_4^b(X)$ vs. $|N_3^-|_2$ para obtenção de β_{24} relativa ao sistema $Ni(II)/N_3^-$.

$$\beta_{24} = 7,54 \times 10^3$$

FIGURA 43 - Valores de $F_5^b(X)$ vs. $[N_3^-]_2$. Obtenção de β_{25} e β_{26} para o sistema $Ni(II)/N_3^-$.

$$\beta_{25} = 4,88 \times 10^3$$

$$\beta_{26} = 4,46 \times 10^5$$

existência de apenas duas espécies, ou seja; $|\text{Ni}_2(\text{N}_3)_5|^-$ e $|\text{Ni}_2(\text{N}_3)_6|^{2-}$ cujas constantes de estabilidade foram obtidas por regressão linear. Os parâmetros obtidos são:

$$a = 4,88 \times 10^3 \quad b = 4,46 \times 10^5 \quad r^2 = 0,9945.$$

As constantes encontradas correspondem a:

$$\beta_{25} = 4,88 \times 10^3 \quad \text{e} \quad \beta_{26} = 4,46 \times 10^5$$

IV.5.4 - Determinação das constantes de estabilidade dos complexos trinucleares $|\text{Ni}_3(\text{N}_3)_q|^{+6-q}$.

Os valores de $F_1^t(X)$ que se encontram na TABELA XXXI e foram obtidos conforme está descrito no item anterior permitem a obtenção das constantes de estabilidade dos complexos trinucleares existentes em equilíbrio.

A função $F_1^t(X)$, conforme se observa na equação (130), é dada pela seguinte equação:

$$F_1^t(X) = \sum_1^Q 3\beta_{3q} |X|^{q-1} \quad (140)$$

ou

$$F_1^t(X) = 3\beta_{31} + 3\beta_{32}|X| + 3\beta_{33}|X|^2 + 3\beta_{34}|X|^3 + \dots + 3\beta_{3Q}|X|^{Q-1} \quad (140a)$$

No caso dos complexos trinucleares existentes no sistema $\text{Ni(II)}/\text{N}_3^-$ pode-se fazer uma consideração prévia sobre os valores de q na equação (140). É muito pouco

provável a formação de espécies como $\text{Ni}_3(\text{N}_3)^{5+}$, $\text{Ni}_3(\text{N}_3)_2^{4+}$ e até, talvez, $\text{Ni}_3(\text{N}_3)_3^{3+}$ devido à alta densidade de carga provocada pelos íons metálicos, que nesses casos não estariam todos coordenados através do ligante ponte, azoteto. Além disso, no capítulo anterior onde foram as constantes de estabilidade determinadas pelo método direto, não se evidenciou a formação de espécies trinucleares com $q < 4$. Pode-se então considerar apenas a formação de espécies com $q \geq 4$.

Neste caso a equação (140a) é simplificada já que os três primeiros termos do segundo membro são nulos. Pode-se ainda dividir todos os termos dessa equação por $3 \cdot |X|^3$ reduzindo-a a:

$$F_4^t(X) = \frac{F_1^t(X)}{3|X|^3} = \beta_{34} + \beta_{35}|X| + \beta_{36}|X|^2 + \dots \quad (141)$$

Os valores de $F_4^t(X)$ encontram-se na TABELA XXXIII e, conforme se verifica na FIGURA 44, representam em função de $|\text{N}_3^-|_2$ uma curva acentuada podendo ser ajustados a uma equação parabólica ou cúbica (pelo método dos mínimos quadrados). Diversas tentativas foram realizadas com os dados disponíveis, entretanto não se alcançou em nenhuma delas um resultado satisfatório. Em todas as considerações resultou um valor de β_{35} negativo da ordem de 10^7 . Como exemplo, são abaixo relacionados os parâmetros obtidos pelo ajuste dos dados assinalados na TABELA XXXIII a uma equação parabólica:

$$a = -1,28 \times 10^7 \quad b = -1,93 \times 10^8 \quad c = 7,95 \times 10^8$$

$$r^2 = 0,9940$$

TABELA XXXIII - Valores de $F_4^t(X)$ e $F_5^t(X)$ calculados a partir de $F_1^t(X)$ e $|N_3^-|_2$, para obtenção das constantes de estabilidade dos complexos trinucleares.

$ N_3^- _2$	$F_1^t(X)$	$F_4^t(X) \cdot 10^{-5}$	$F_5^t(X) \cdot 10^{-6}$	$F_6^t(X) \cdot 10^{-7}$
0,1300	481,9			
0,1350	$1,612 \times 10^3$	2,184		
0,1400	$1,561 \times 10^3$	1,896*		
0,1450	$1,878 \times 10^3$	2,053		
0,1500	$3,400 \times 10^3$	3,358	2,239	
0,1550	$3,551 \times 10^3$	3,179*	2,051	
0,1600	$4,401 \times 10^3$	3,582*	2,238*	1,399
0,1650	$5,699 \times 10^3$	4,229*	2,563*	1,553
0,1700	$8,616 \times 10^3$	5,846	3,439	2,023
0,1750	$9,510 \times 10^3$	5,915*	3,380*	1,931
0,1800	$1,261 \times 10^4$	7,207	4,004*	2,224
0,1850	$1,525 \times 10^4$	8,028*	4,340*	2,346
0,1900	$1,881 \times 10^4$	9,141*	4,811*	2,532

(*) os dados assinalados foram utilizados para se fazer o ajuste a uma equação parabólica.

FIGURA 44 - Variação de $F_4^t(X)$ em função de $[N_3^-]_2$. Extra-
polação da curva para obtenção de β_{34} para o
sistema $Ni(II)/N_3^-$.

$$\beta_{34} < 0$$

Considerou-se, então, a possibilidade da não existência da espécie 3:4 ou da dificuldade em determinar a constante de estabilidade e calculou-se a função $F_5^t(X)$ obtida a partir da equação (141) e através de:

$$F_5^t(X) = \frac{F_4^t(X)}{|X|} = \beta_{35} + \beta_{36}|X| + \dots \quad (142)$$

Os valores de $F_5^t(X)$ encontram-se na TABELA XXXIII e, representados graficamente em função de $|N_3^-|_2$, mostram uma relação linear, conforme se observa na FIGURA 45. Isto indica a existência apenas de duas espécies, $|\text{Ni}_3(\text{N}_3)_5|^+$ e $\text{Ni}_3(\text{N}_3)_6$, cujas constantes de estabilidade podem ser obtidas pelo ajuste dos dados disponíveis a uma equação de reta, pelo método dos mínimos quadrados. Utilizando-se os valores de $F_5^t(X)$ assinalados na TABELA XXXIII os parâmetros obtidos foram:

$$a = -1,181 \times 10^7 \quad b = 8,736 \times 10^7 \quad r^2 = 0,9976$$

Considerar-se-á, então, como possibilidade final a determinação da constante de estabilidade da espécie 3:6, calculando-se a função $F_6^t(X)$ a partir da equação (142), através de:

$$F_6^t(X) = \frac{F_5^t(X)}{|X|} = \beta_{36} \quad (143)$$

Os valores de $F_6^t(X)$ representam então a constante de estabilidade do complexo $\text{Ni}_3(\text{N}_3)_6$ e encontram-se na TABELA XXXIII. Foram considerados os cinco valores mais altos de $F_6^t(X)$ e a partir deles calculou-se o valor médio de

FIGURA 45 - Variação de $F_5^t(X)$ em função de $[N_3^-]_2$. Ajuste dos dados a uma equação de reta:
coeficiente linear = $-1,181 \times 10^7$
coeficiente angular = $8,736 \times 10^7$

β_{36} :

$$\bar{\beta}_{36} = (2,21 \pm 0,24) \times 10^7$$

Finalmente, reunindo todos os resultados do tratamento gráfico indireto tem-se as constantes de estabilidade das espécies especificadas na TABELA XXXIV.

IV.6 - RESULTADOS FINAIS E DISCUSSÃO

Os dois métodos de cálculo utilizados para a obtenção das constantes de estabilidade dos complexos $[\text{Ni}_p(\text{N}_3)_q]^{+2p-q}$ foram totalmente concordantes quanto ao tipo de espécies existentes em equilíbrio. Ambos definiram a formação de espécies mono, bi e trinucleares. Entretanto, como se observa nas TABELAS XXVIII e XXXIV, algumas diferenças quantitativas são encontradas.

As espécies mononucleares mostram, com exceção da terceira, uma concordância excelente para os valores das respectivas constantes de estabilidade. Para β_{13} encontrou-se, pelo método direto, um valor mais baixo em relação a β_{12} enquanto que pelo método indireto obteve-se a relação inversa. Deve-se salientar, no entanto, que conforme será visto a seguir nos diagramas de distribuição a espécie $[\text{Ni}(\text{N}_3)_3]^-$ não aparece já que não chegou, na sua faixa de máxima predominância, a atingir o nível de 5% considerando-se $\beta_{13} = 7,54$ e não chegou a 10% considerando-se $\beta_{13} =$

TABELA XXXIV - Constantes de estabilidade dos complexos $[\text{Ni}_p(\text{N}_3)_q]^{2p-q}$, obtidos pelo método gráfico indireto. I = 2,0 M (NaClO_4) e T = $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

	complexos		complexos	
	mononucleares		binucleares	trinucleares
NiN_3^+	$\beta_{11} = 5,85$	$\text{Ni}_2\text{N}_3^{3+}$	$\beta_{21} = 3,62$	$\text{Ni}_3(\text{N}_3)_6$ $\beta_{36} = 2,21 \times 10^7$
$\text{Ni}(\text{N}_3)_2$	$\beta_{12} = 10,0$	$\text{Ni}_2(\text{N}_3)_2^{2+}$	$\beta_{22} = 21,0$	
$\text{Ni}(\text{N}_3)_3^-$	$\beta_{13} = 27,6$	$\text{Ni}_2(\text{N}_3)_3^+$	$\beta_{23} = 170$	
$\text{Ni}(\text{N}_3)_4^{=}$	$\beta_{14} = 526$	$\text{Ni}_2(\text{N}_3)_4$	$\beta_{24} = 7,54 \times 10^3$	
		$\text{Ni}_2(\text{N}_3)_5^-$	$\beta_{25} = 4,88 \times 10^5$	
		$\text{Ni}_2(\text{N}_3)_6^{=}$	$\beta_{26} = 4,46 \times 10^5$	

27,6. A determinação da constante de equilíbrio desta espécie é então afetada de um erro maior em relação às outras. Torna-se assim difícil julgar qual das duas está mais próxima do valor real.

Quanto aos complexos binucleares observa-se também uma razoável concordância entre as constantes de estabilidade, exceto para as relativas às espécies $[\text{Ni}_2(\text{N}_3)_4]$ e $[\text{Ni}_2(\text{N}_3)_5]^-$. Observar-se-á também nos diagramas de distribuição que a espécie 2:4 apesar de apresentar uma constante de estabilidade relativamente alta representa uma percentagem pouco maior que 5 na sua faixa mais favorável de formação, resultando um valor de β_{24} afetado de um erro maior em relação às outras espécies.

Em relação aos complexos trinucleares não foi possível pelo método indireto determinar as constantes das espécies $[\text{Ni}_3(\text{N}_3)_4]^{2+}$. Isto talvez se deva à faixa de $[\text{N}_3^-]_2$ utilizada nos dois métodos, para o cálculo das constantes de equilíbrio. Para o método direto trabalhou-se numa faixa de 0 a 0,4000 M de azoteto de equilíbrio, enquanto que a resolução pelo método indireto restringiu-se a uma faixa menor de concentração, cujo máximo foi 0,1900 M (TABELA XXXIII). Neste caso, a determinação da espécie $[\text{Ni}_3(\text{N}_3)_6]$ pelo último método talvez tenha sido possível em função do seu mecanismo de formação. Não se deve considerar como possibilidade única os processos sucessivos de entrada de ligante.

Levando-se em conta todos os fatores comentados, adotou-se como final o conjunto de constantes de estabilidade da TABELA XXVIII, encontrado através do método di

reto (capítulo IV.4).

Informações mais detalhadas podem, ainda, ser obtidas através da determinação da composição percentual do sistema. Os diagramas de distribuição convencionais, quando aplicados a sistemas envolvendo complexos polinucleares, permitem somente representar a percentagem das espécies em função de uma das concentrações de equilíbrio: a de ligante ou a do íon metálico. Pode-se, no entanto, fazer diversos diagramas mantendo fixa uma das concentrações. Mas para se ter uma visão global do sistema, torna-se necessário dispor de um grande número destes diagramas, o que é pouco conveniente. Por outro lado, os diagramas de áreas de predominância das espécies²⁴⁶, largamente utilizados para descrever sistemas com formação de complexos polinucleares, são bastante incompletos. Informam apenas em que faixa de concentrações determinada espécie predomina sobre as demais.

Para superar estas limitações, GUTZ¹²⁹ desenvolveu um novo tipo de diagramas, dos quais se pode extrair, semi-quantitativamente, a distribuição das espécies. Estes diagramas foram efetuados para um sistema que envolvia a formação de complexos mistos, Cd(II)/py/Cl^- , e em cada um deles os eixos correspondiam às concentrações livres dos dois ligantes. No caso da formação de complexos polinucleares o mesmo tipo de diagrama pode ser construído mas, neste caso, os eixos correspondem às concentrações livres de ligante e de metal²⁴⁷. Uma série de curvas equi-percentuais é, então, representada para cada espécie. Sobre qualquer ponto destas curvas, a espécie a que se referem estará con-

tribuindo com a percentagem indicada.

Para o cálculo da composição do sistema Ni(II)/N_3^- , que envolve a formação de complexos polinucleares, não se pode considerar unicamente a equação (18) da pág. 38. A contribuição de cada espécie será, então, dada pela expressão:

$$\alpha_{pq} = \frac{p |M|_p |X|_q}{C_M} \quad (144)$$

Utilizando-se as equações (70), (73) e (144) obtém-se a seguinte equação:

$$\alpha_{pq} = \frac{p \cdot \beta_{pq} \cdot |M|^p \cdot |X|^q}{|M| + \sum_{p=1}^P \sum_{q=1}^Q p \beta_{pq} \cdot |M|^p \cdot |X|^q} \quad (145)$$

A equação (145) pode ser simplificada dividindo-se o numerador e o denominador por $|M|$, resultando no último um somatório que corresponde à equação (79) e é representado por $F_O(X)$. A equação acima pode ser escrita como:

$$\alpha_{pq} = \frac{p \cdot \beta_{pq} \cdot |M|^{p-1} \cdot |X|^q}{F_O(X)} \quad (146)$$

A composição do sistema Ni(II)/N_3^- foi calculada utilizando-se a equação (146), explorando-se as faixas de concentrações molares do ligante de $-2 \leq \log |N_3^-| \leq 0$ e

do metal de $-4 \leq \log |\text{Ni}^{2+}| \leq 0$. O cálculo foi realizado para as 14 espécies cujas constantes de estabilidade foram determinadas. Os diagramas de todas as espécies quando sobrepostos, são pouco "legíveis". Foram, portanto, separados em quatro gráficos (FIGURAS 46 - 49) e agrupados de forma a minimizar a sobreposição das curvas das diversas espécies.

Para obter a distribuição aproximada em certa concentração de ligante e de metal basta estimar, por interpolação, a percentagem de cada espécie, examinando os quatro gráficos. As espécies $|\text{Ni}(\text{N}_3)_3|^-$, $|\text{Ni}_2(\text{N}_3)_2|^{2+}$, $|\text{Ni}_2(\text{N}_3)_3|^+$ e $|\text{Ni}_3(\text{N}_3)_4|^{2+}$ não aparecem nas figuras representadas, porque não chegaram a atingir o nível mínimo escolhido de 5%.

A representação gráfica torna-se mais proveitosa do que qualquer descrição que se queira fazer sobre as informações que encerram. Deve-se, no entanto, lembrar que as faixas de concentração de ligante e de metal consideradas excedem as utilizadas para o cálculo das constantes de estabilidade. As concentrações máximas de ligante e de metal livres foram, respectivamente, 0,4 e 0,1 M. Neste caso, além das espécies acima citadas não apareceria o complexo $|\text{Ni}_2(\text{N}_3)|^+$ formado somente em condições de grande excesso de Ni(II).

De forma similar aos diagramas de distribuição representados para complexos mononucleares pode-se obter um diagrama para sistemas que contêm complexos polinucleares, desde que seja fixada uma concentração de metal ou de ligante. No presente sistema achou-se interessante co-

FIGURA 46 - Distribuição das espécies do sistema Ni(II)/N_3^- .
Curvas equipercentuais do Ni^{2+} e $\text{Ni}_2(\text{N}_3)_5^-$. As
curvas correspondem, a partir da externa, aos
seguintes valores de α_{pq} : 5, 10, 20, ..., 90%.
OBS.: as cargas foram omitidas na indicação das
espécies.

FIGURA 47 - Distribuição das espécies do sistema Ni(II)/N_3^- .
 Curvas equipercentuais do NiN_3^+ e $\text{Ni}_2(\text{N}_3)_6^-$. As
 curvas correspondem, a partir da externa, aos
 seguintes valores de α_{pq} : 5, 10, 20, ..., 90%.
 OBS.: as cargas foram omitidas na indicação das
 espécies.

FIGURA 48 - Distribuição das espécies do sistema $Ni(II)/N_3^-$. Curvas equipercutuais do $Ni(N_3)_2$, $Ni_2(N_3)_4$ e $Ni_3(N_3)_6$. As curvas correspondem, a partir da externa, aos valores de α_{pq} : 5, 10, 20, ..., 90%. OBS.: as cargas foram omitidas na indicação das espécies.

FIGURA 49 - Distribuição das espécies do sistema $Ni(II)/N_3^-$. Curvas equipercentuais do $Ni(N_3)_4$, $Ni_2(N_3)_3^+$ e $Ni_3(N_3)_5^+$. As curvas correspondem, a partir da externa, aos valores de α_{pq} : 5, 10, 20,, 90%.

OBS.: as cargas foram omitidas na indicação das espécies.

nhecer a respectiva composição relativa a duas concentrações de níquel fixas e extremas: 10 e 100 mM, para as condições experimentais utilizadas. Os respectivos diagramas de distribuição são representados nas FIGURAS 50 e 51.

Uma análise mais aprofundada sobre a estabilidade das diversas espécies em equilíbrio pode ser feita examinando a TABELA XXXV, que contém as diversas constantes parciais de adição e de associação. As primeiras podem ser obtidas através das equações representadas a seguir, sucessivamente, para os complexos mono, bi e trinucleares:

$$\text{Ni}(\text{N}_3)_{q-1} + \text{N}_3^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{N}_3)_q \quad K_{1q} = \frac{|\text{Ni}(\text{N}_3)_q|}{|\text{Ni}(\text{N}_3)_{q-1}| \cdot |\text{N}_3^-|} = \frac{\beta_{1q}}{\beta_{1(q-1)}} \quad (147)$$

$$\text{Ni}_2(\text{N}_3)_{q-1} + \text{N}_3^- \rightleftharpoons \text{Ni}_2(\text{N}_3)_q \quad K_{2q} = \frac{|\text{Ni}_2(\text{N}_3)_q|}{|\text{Ni}_2(\text{N}_3)_{q-1}| \cdot |\text{N}_3^-|} = \frac{\beta_{2q}}{\beta_{2(q-1)}} \quad (148)$$

$$\text{Ni}_3(\text{N}_3)_{q-1} + \text{N}_3^- \rightleftharpoons \text{Ni}_3(\text{N}_3)_q \quad K_{3q} = \frac{|\text{Ni}_3(\text{N}_3)_q|}{|\text{Ni}_3(\text{N}_3)_{q-1}| \cdot |\text{N}_3^-|} = \frac{\beta_{3q}}{\beta_{3(q-1)}} \quad (149)$$

As constantes de associação representam a formação de algumas espécies a partir de dois ou mais complexos já existentes na solução. Como exemplo pode-se ter:

$$2\text{Ni}(\text{N}_3)_q \rightleftharpoons \text{Ni}_2(\text{N}_3)_{2q} \quad K_{a(2q)} = \frac{|\text{Ni}_2(\text{N}_3)_{2q}|}{|\text{Ni}(\text{N}_3)_q|^2} = \frac{\beta_{2(2q)}}{(\beta_{1q})^2} \quad (150)$$

FIGURA 50 - Diagrama de distribuição das espécies no sistema $\text{Ni(II)}/\text{N}_3^-$, calculado para $C_{\text{Ni(II)}} = 10 \text{ mM}$.
OBS.: A representação utilizada indica a razão $\text{Ni}^{2+} : \text{N}_3^-$ de cada espécie.

FIGURA 51 - Diagrama de distribuição das espécies no sistema Ni(II)/N_3^- , calculado para $C_{\text{Ni(II)}} = 100 \text{ mM}$.

OBS.: A representação utilizada indica a razão $\text{Ni}^{2+} : \text{N}_3^-$ de cada espécie.

TABELA XXXV - Constantes parciais de adição e associação dos complexos $[\text{Ni}_p(\text{N}_3)_q]^{+2p-q}$.
As cargas das espécies foram omitidas.

$$\text{Ni}(\text{N}_3)_q + \text{Ni}(\text{N}_3)_r \rightleftharpoons \text{Ni}_2(\text{N}_3)_{q+r} K_{a(q+r)} = \frac{|\text{Ni}_2(\text{N}_3)_{q+r}|}{|\text{Ni}(\text{N}_3)_q| \cdot |\text{Ni}(\text{N}_3)_r|} = \frac{\beta_{2(q+r)}}{\beta_{1q} \cdot \beta_{1r}} \quad (151)$$

$$3\text{Ni}(\text{N}_3)_q \rightleftharpoons \text{Ni}_3(\text{N}_3)_{3q} K_{a(3q)} = \frac{|\text{Ni}_3(\text{N}_3)_{3q}|}{|\text{Ni}(\text{N}_3)_q|^3} = \frac{\beta_{3(3q)}}{(\beta_{1q})^3} \quad (152)$$

Essas constantes parciais podem, como se observa das equações (147) e (152), ser obtidas diretamente da relação entre as constantes globais de formação das espécies envolvidas.

O diagrama da TABELA XXXV permite relacionar as diversas constantes parciais de adição e de associação. Em relação às espécies existentes em equilíbrio pode-se fazer então diversas considerações quanto ao mecanismo de formação:

- entrada sucessiva de ligante
- adição de íon metálico e
- associação de complexos

Pode-se utilizar também as informações dadas pelos diagramas de distribuição representados nas FIGURAS 46 - 49.

A entrada de um N_3^- não é favorecida nos casos da formação das espécies $\text{Ni}(\text{N}_3)_3^-$ e $\text{Ni}_2(\text{N}_3)_3^+$. Esta última parece ser mais favoravelmente formada a partir da primeira por adição de um Ni^{2+} . Nenhuma das duas, entretanto, é formada em quantidades significativas.

A adição de um N_3^- é favorável para a formação das espécies neutras $\text{Ni}(\text{N}_3)_2$, $\text{Ni}_2(\text{N}_3)_4$ e $\text{Ni}_3(\text{N}_3)_6$. Entretanto, nas duas últimas parece mais favorável o mecanismo da associação. Para a espécie trinuclear neutra duas possibilidades podem ser consideradas: a de trimerização da espécie $\text{Ni}(\text{N}_3)_2$ e a de associação de $\text{Ni}(\text{N}_3)_2$ com $\text{Ni}_2(\text{N}_3)_4$. Das três espécies envolvidas nestes processos, a binuclear existe em uma percentagem pequena numa região comum de predominância das outras duas espécies, como se observa na FIGURA 49. Em percentagens elevadas encontra-se a espécie trinuclear. A sua formação talvez se deva, então, com maior probabilidade a um processo de trimerização.

Da mesma maneira, a formação da espécie $[\text{Ni}_2(\text{N}_3)_6]^{2-}$ parece ser mais favorável através do processo de dimerização do $\text{Ni}(\text{N}_3)_3^-$, do que pela adição de um N_3^- ou pela associação das espécies 1:2 e 1:4 ($K_a = 138$).

Cabe lembrar, finalmente, que todas essas considerações sobre os mecanismos de formação, principalmente, dos complexos bi e trinucleares são especulações baseadas nos dados disponíveis. Estes, no entanto, não permitem qualquer decisão. Resta, então, a identificação das espécies que predominam nas faixas de concentrações de ligante e de metal livres consideradas.

P A R T E V

ESTUDO COMBINADO, CONDUTO, POTENCIO E ESPECTROFOTOMÉTRICO
PARA O SISTEMA NÍQUEL(II)/AZOTETO

V.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS

O estudo efetuado para o sistema Níquel(II)/Azoteto permitiu determinar a distribuição e as constantes de formação das diversas espécies existentes em equilíbrio. Entretanto, como se observa na TABELA VIII (pág. 144), entre as constantes de equilíbrio encontradas para a espécie NiN_3^+ apenas o valor obtido por KUTNER e GALUS⁹¹ ($\beta_1 = 6 \pm 1$) é concordante com o encontrado neste trabalho (PARTE IV) - $\beta_{11} = 5,80$. Aquela constante foi determinada na mesma força iônica, mas a 20°C e por método espectrofotométrico. Dois outros estudos realizados em força iônica 1,0 M e a 25°C forneceram valores mais altos para β_1 , por método espectrofotométrico⁷⁰ ($6,9 \pm 0,1$) e potenciométrico⁸⁸ ($7,4 \pm 0,4$).

Devido a essas variações encontradas e aos diversos métodos utilizados, um estudo complementar foi realizado objetivando uma melhor comparação com os dados disponíveis na literatura. Esta parte é constituída por três estudos: espectrofotométrico e potenciométrico em condições de excesso de metal em relação ao ligante e condutométrico cujo objetivo é detectar a formação de complexos polinucleares. As condições serão as mesmas mantidas anteriormente, ou seja, força iônica 2,0 M ajustada com NaClO_4 e temperatura igual a $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$.

V.2 - ESTUDO ESPECTROFOTOMÉTRICO PARA DETERMINAÇÃO DAS CONSTANTES DE ESTABILIDADE, EM CONDIÇÕES DE EXCESSO DE NÍQUEL(II)

V.2.1 - Viabilidade da aplicação de método espectrofotométrico.

Diversos estudos mostram o aparecimento de uma banda de absorção na região do ultravioleta, quando se adiciona azoteto de sódio a uma solução contendo perclorato de níquel^{70,84}. Nesta região onde o poder de absorção de uma solução de perclorato de níquel é praticamente nulo, a adição de azoteto de sódio dá origem a bandas de absorção bastante intensas, conforme se observa na FIGURA 52. Pode-se ainda observar que é possível trabalhar com soluções que contêm excesso de Ni(II) em relação à concentração de N_3^- . Isto permitirá a determinação da constante de estabilidade da espécie NiN_3^+ , que deve ser predominante, assim como a verificação da formação de complexos polinucleares nas condições experimentais indicadas.

Alguns métodos espectrofotométricos são conhecidos e vastamente aplicados à determinação de constantes de equilíbrio ou mesmo à identificação dos complexos formados²⁴⁸. No caso da formação de complexos polinucleares, dispõe-se de um método gráfico que permite a sua diferenciação dos complexos mononucleares assim como a obtenção das respectivas constantes de estabilidade²²⁹. Restringe-se, no

FIGURA 52 - Espectros de absorção do sistema Ni(II)/ N_3^- .

	$C_{Ni(II)}$ (M)	$C_{N_3^-}$ (M)
(a)	$2,239 \times 10^{-2}$	-
(b)	$2,239 \times 10^{-2}$	$3,124 \times 10^{-3}$
(c)	$2,239 \times 10^{-2}$	$7,029 \times 10^{-3}$
(d)	$2,239 \times 10^{-2}$	$9,372 \times 10^{-3}$
(e)	$2,239 \times 10^{-2}$	$1,172 \times 10^{-2}$

$C_{H^+} (HClO_4) = 4,818 \times 10^{-4}$
 caminho ótico = 1,000 cm

entanto, a um sistema com poucas espécies em equilíbrio e a complexos fortes. Nas condições em que se efetuará este estudo, impõe-se a primeira mas conforme se verificou na PARTE IV desta tese a segunda condição não é satisfeita.

Quando se trabalha em condições que permitem a formação de um complexo apenas, ou melhor, a espécie MX, a obtenção de sua constante de estabilidade pode ser alcançada através do método espectrofotométrico de McCONNELL e DAVIDSON²⁴⁹ modificado às condições em que o ligante forma um ácido fraco.

V.2.2 - O método espectrofotométrico de McConnell e Davidson

A existência de apenas uma espécie em equilíbrio, MX, permite a aplicação do método de McCONNELL e DAVIDSON²⁴⁹ para o cálculo da sua constante de formação. A equação básica consiste em:

$$\frac{C_M \cdot C_X}{(A^* - A')} = \frac{1}{(\epsilon_1 - \epsilon_0) K_1} + \frac{1}{(\epsilon_1 - \epsilon_0)} \cdot C_M \quad (153)$$

onde:

C_M = concentração analítica de metal

C_X = concentração analítica de ligante

A^* = absorvância da solução contendo C_M e C_X

A' = absorvância da solução contendo C_M

ϵ_1 = absorvividade molar da espécie MX

ϵ_0 = absorvividade molar de M

K_1 = constante estequiométrica da espécie MX

Por questão de simplificação os termos (A^*-A') e ($\epsilon_1-\epsilon_0$) serão representados por A e ϵ respectivamente. Quando o metal não absorve, A é igual a A^* e ϵ é igual a ϵ_1 .

Esta equação é aplicável somente quando o ligante é um ânion forte, ou quando forma complexos na forma protonada. Em casos onde o ligante forma um ácido fraco aplica-se, então, uma equação derivada por SAINI e OSTACOLI⁶². A partir dos balanços de massa aplicados ao metal e ao ligante e da constante de ionização do ácido obtiveram a equação:

$$\frac{K_1}{1+|H^+|/K_a} = \frac{|MX|}{|M|(|X|+|HX|)} \quad (154)$$

onde o primeiro membro foi representado por k' por ser constante em condições de pH, temperatura e força iônica constantes.

A partir da equação (154) e considerando que $|MX| = A/\epsilon$ obtiveram então:

$$k' = \frac{K_1}{1+|H^+|/K_a} = \frac{A/\epsilon}{C_M \cdot C_X - \frac{A}{\epsilon}(C_M+C_X) + (A/\epsilon)^2} \quad (155)$$

Desprezando o termo $(A/\epsilon)^2$, por considerarem desprezível em relação aos outros termos, chegaram à expres-

são final:

$$\frac{C_M \cdot C_X}{A} = \frac{1}{\epsilon k'} + \frac{1}{\epsilon} (C_M + C_X) \quad (156)$$

NEVES e SENISE⁶ dividindo os termos da equação (156) por $(1 + |H^+|/K_a)$ obtiveram uma outra expressão, que permite trabalhar em condições de pH variável:

$$\underbrace{\frac{C_M \cdot C_X}{A(1 + |H^+|/K_a)}}_y = \frac{1}{\epsilon K_1} + \frac{1}{\epsilon} \cdot \underbrace{\frac{(C_M + C_X)}{(1 + |H^+|/K_a)}}_x \quad (157)$$

Os termos $\underline{x}$ e $\underline{y}$ da equação (157) podem ser obtidos, experimentalmente, através de medidas de absorbância em comprimentos de onda adequados e de pH em soluções contendo excesso de metal em relação à concentração de ligante. Levando-se a gráfico y vs. x , obtém-se uma reta cuja interseção com o eixo das ordenadas é igual a $1/\epsilon K_1$ e cuja inclinação corresponde a $1/\epsilon$ o que permite, então, calcular ϵ e K_1 .

Há casos, entretanto, em que o termo $(A/\epsilon)^2$ da equação (155) não pode ser desprezado e a equação deve ser transformada, conforme PETERS¹³² em:

$$\underbrace{\underbrace{\frac{C_M \cdot C_X}{A(1 + |H^+|/K_a)}}_y + \frac{A}{\epsilon^2 (1 + |H^+|/K_a)}}_{y'} = \frac{1}{\epsilon K_1} + \frac{1}{\epsilon} \cdot \underbrace{\frac{(C_M + C_X)}{(1 + |H^+|/K_a)}}_x \quad (158)$$

Neste caso é necessário conhecer-se, também, o valor de ϵ para o cálculo de y' . Assim, para se calcular o valor da constante K_1 pode-se, em primeira aproximação, calcular ϵ e K_1 usando a equação (157), conforme já foi descrito. Conhecendo-se o valor de ϵ pode-se calcular o termo y' da equação (158) (x não varia em função de ϵ) e obter, através do gráfico de y' vs. x , um valor mais adequado de ϵ e de K_1 . Este processo é repetido até que estes valores sejam constantes. Os valores de ϵ e K_1 , em cada aproximação sucessiva, são encontrados com maior exatidão aplicando-se o processo dos mínimos quadrados (regressão linear) aos valores x e y' .

V.2.3 - Determinação da constante de estabilidade, β_{11} , pelo método espectrofotométrico.

Até o momento considera-se apenas a formação da espécie MX , no sistema em estudo. Portanto, a variação de C_M ou C_X deve resultar num único valor médio de ϵ e K_1 . Entretanto, no sistema $Ni(II)/N_3^-$ pode ocorrer a formação da espécie binuclear $Ni_2(N_3)^{3+}$ além da mononuclear, dependendo da concentração do cátion metálico utilizada.

Com a finalidade de evidenciar a formação das espécies mono e binuclear e obter as respectivas constantes de formação, cada série de soluções será feita de maneira a conter a mesma $C_{Ni(II)}$ (em excesso) e $C_{N_3^-}$ variável. Para cada série de $C_{Ni(II)}$ constante obter-se-á um valor mé-

dio de ϵ e K_1 . A formação da espécie binuclear poderá ser, então, verificada através da possível variação de K_1 em função de $C_{Ni^{2+}}$. Neste caso adotaremos a representação β'_1 para a constante aparente a ser obtida.

Para este estudo partiu-se sempre de solução de perclorato de níquel(II) contendo azoteto de sódio em concentração pelo menos dez vezes menor e ácido perclórico $9,720 \times 10^{-4}$ M, a fim de evitar a hidrólise do níquel(II). Uma solução preparada da mesma maneira, não contendo entretanto azoteto era utilizada como solução de diluição para o azoteto. A concentração analítica de Ni(II) era neste caso mantida constante.

Para efeito de preparo de soluções aproveitou-se um dispositivo modificado por SANTOS¹²⁸ (ver detalhes na parte experimental) e que permitiu fazer as diversas diluições na amostra e no branco.

Por meio de duas buretas de pistão providas de capilares injetava-se a solução diluente da amostra e a solução diluente de perclorato de sódio no branco, fazendo-se variar, deste modo, a relação C_M/C_X , mas mantendo constante a concentração C_M .

Medidas experimentais foram obtidas para quatro séries de soluções com concentrações analíticas de Ni(II) iguais a: 21,49; 32,23; 50,14 e 60,89 mM. Os resultados são apresentados nas TABELAS XXXVI a XXXIX. Os valores de K_1 (ou β'_1) obtidos em cada tabela e para cada comprimento de onda foram calculados por aplicação da equação (157). Utilizando a equação (158) e através de processo iterativo ob-

TABELA XXXVI - Cálculo de β_1' e ϵ para o sistema $\text{Ni(II)}/\text{N}_3^-$, utilizando a equação (157). $I = 2,0 \text{ M (NaClO}_4\text{)}$ e $T = (25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$.
 C_{H^+} = concentração analítica de $\text{H}^+ = 9,720 \times 10^{-4} \text{ M}$.
 $C_{\text{Ni(II)}}$ = concentração analítica de $\text{Ni(II)} = 21,49 \text{ mM}$.

$C_{\text{N}_3^-}$ (M)	pH	$x \cdot 10^2$	A						$y \cdot 10^4$			
			299	296	293	290	287 (nm)	299	296	293	290	287 (nm)
$1,250 \times 10^{-2}$	5,922	3,241	0,525	0,582	0,593	0,585	0,572	4,879	4,401	4,320	4,379	4,478
$1,000 \times 10^{-2}$	5,783	2,951	0,420	0,466	0,474	0,469	0,459	4,795	4,322	4,249	4,294	4,388
$7,500 \times 10^{-3}$	5,600	2,630	0,311	0,345	0,352	0,348	0,342	4,702	4,239	4,155	4,202	4,276
$6,250 \times 10^{-3}$	5,477	2,443	0,255	0,284	0,289	0,286	0,282	4,638	4,165	4,093	4,136	4,194
			ϵ						333,9	346,3	351,9	332,0
			β_1'						7,66	8,33	8,35	10,6(*)

$$x = \frac{C_M + C_X}{1 + |\text{H}^+|/K_a} \quad y = \frac{C_M \cdot C_X}{A(1 + |\text{H}^+|/K_a)}$$

$$\bar{\beta}_1' = 8,30 \pm 0,49$$

(*) Este valor não foi considerado no cálculo de $\bar{\beta}$.

TABELA XXXVII - Cálculo de β_1' e ϵ para o sistema $\text{Ni(II)}/\text{N}_3^-$, utilizando a equação (157). $I = 2,0 \text{ M (NaClO}_4\text{)}$
e $T = (25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$.
 C_{H^+} = concentração analítica de $\text{H}^+ = 9,720 \times 10^{-4} \text{ M}$.
 $C_{\text{Ni(II)}}$ = concentração analítica de $\text{Ni(II)} = 32,23 \text{ mM}$.

$C_{\text{N}_3^-} \cdot 10^3$ (M)	pH	$x \cdot 10^2$	A					$y \cdot 10^4$				
			299	296	293	290	287(nm)	299	296	293	290	287(nm)
6,248	5,207	3,072	0,334	0,359	0,371	0,368	0,363	4,814	4,479	4,334	4,369	4,430
5,355	5,133	2,893	0,279	0,300	0,310	0,307	0,305	4,761	4,428	4,285	4,327	4,355
4,686	5,061	2,728	0,237	0,256	0,264	0,263	0,261	4,709	4,360	4,228	4,244	4,276
4,165	5,003	2,593	0,205	0,222	0,229	0,228	0,226	4,665	4,308	4,176	4,194	4,231
3,749	4,941	2,455	0,180	0,193	0,199	0,198	0,197	4,580	4,272	4,143	4,164	4,185
			ϵ					274,2	287,3	312,7	282,2	248,8
			β_1'					9,85	10,2	9,54	10,8	12,6(*)

$$x = \frac{C_M + C_x}{1 + [H^+]/K_a}$$

$$y = \frac{C_M \cdot C_x}{A(1 + [H^+]/K_a)}$$

$$\bar{\beta}_1' = 10,1 \pm 0,54$$

(*) Este valor não foi considerado no cálculo de $\bar{\beta}$.

TABELA XXXVIII - Cálculo de β_1' e ϵ para o sistema $\text{Ni(II)}/\text{N}_3^-$, utilizando a equação (157). $I = 2,0 \text{ M}$ (NaClO_4) e $T = (25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$.
 C_{H^+} = concentração analítica de H^+ = $9,720 \times 10^{-4} \text{ M}$.
 $C_{\text{Ni(II)}}$ = concentração analítica de Ni(II) = $50,14 \text{ mM}$.

$C_{\text{N}_3^-} \cdot 10^3$ (M)	pH	$x \cdot 10^2$	A									
			302	299	296	293	290	287 (nm)	302	299	296	293
6,542	5,011	4,059	0,470	0,506	0,541	0,561	0,553	0,544	4,998	4,643	4,342	4,187
5,997	4,969	3,908	0,424	0,456	0,488	0,506	0,499	0,492	4,937	4,590	4,289	4,137
5,535	4,928	3,762	0,385	0,414	0,443	0,459	0,454	0,447	4,871	4,530	4,233	4,086
5,140	4,893	3,637	0,351	0,378	0,405	0,419	0,415	0,409	4,830	4,485	4,186	4,046
4,797	4,861	3,522	0,323	0,348	0,372	0,385	0,381	0,376	4,774	4,431	4,145	4,005
			ϵ									
			β_1'									
			242,4 254,8 270,6 295,7 262,3 247,5									
			12,4 12,9 13,0 12,0 14,1 15,1(*)									

$$x = \frac{C_M + C_x}{1 + |\text{H}^+|/K_a} \quad y = \frac{C_M \cdot C_x}{A(1 + |\text{H}^+|/K_a)}$$

$$\beta_1' = 12,9 \pm 0,79$$

(*) Este valor não foi considerado no cálculo de β .

TABELA XXXIX - Cálculo de β_1' e ϵ para o sistema $\text{Ni(II)}/\text{N}_3^-$, utilizando a equação (157). $I = 2,0 \text{ M}$ (NaClO_4) c $T =$
 $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$.
 $C_{\text{H}^+} =$ concentração analítica de $\text{H}^+ = 9,720 \times 10^{-4} \text{ M}$.
 $C_{\text{Ni(II)}} =$ concentração analítica de $\text{Ni(II)} = 60,89 \text{ mM}$.

$C_{N_3^-} \cdot 10^3$ (M)	pH	A												
		$x \cdot 10^2$						$y \cdot 10^4$						
		302	299	296	293	290	287 (nm)	302	299	296	293	290	287 (nm)	
6,542	4,980	4,730	0,545	0,587	0,629	0,654	0,646	0,636	5,127	4,760	4,442	4,272	4,325	4,393
5,997	4,949	4,590	0,495	0,534	0,572	0,593	0,587	0,575	5,063	4,693	4,381	4,226	4,269	4,358
5,535	4,903	4,404	0,449	0,483	0,517	0,537	0,531	0,523	4,977	4,626	4,322	4,161	4,208	4,273
5,140	4,860	4,230	0,409	0,440	0,472	0,488	0,484	0,478	4,902	4,556	4,247	4,108	4,142	4,194
4,797	4,822	4,074	0,374	0,404	0,433	0,447	0,444	0,439	4,831	4,483	4,184	4,053	4,080	4,126
							ϵ	222,1	243,1	257,5	300,8	271,2	238,9	
							β_1'	15,0	14,6	14,9	12,3(*)	14,3	17,3(*)	

$$x = \frac{C_M + C_x}{1 + |H^+|/K_a} \quad y = \frac{C_M \cdot C_x}{A(1 + |H^+|/K_a)}$$

$$\bar{\beta}_1' = 14,7 \pm 0,32$$

(*) Estes valores não foram considerados no cálculo de $\bar{\beta}$.

tiveram-se os valores finais de ϵ e β'_1 . Os resultados estão contidos nas TABELAS XL a XLIII. O valor de K_a correspondente ao ácido azotídrico foi determinado potenciometricamente conforme será apresentado no capítulo V.3. Adotou-se o valor médio igual a $2,46 \times 10^{-5}$ M, determinado em força iônica 2,0 M e a $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$.

Para todos os casos, observou-se uma boa linearidade entre os valores de x e y' da equação (158). As FIGURAS 53 a 56 evidenciam a correlação linear existente entre x e y' para o sistema $\text{Ni(II)}/\text{N}_3^-$, nas quatro concentrações de Ni(II) utilizadas.

Com os dados das TABELAS XL a XLIII construiu-se a TABELA XLIV que reúne os valores de β'_1 . A partir destes obteve-se para cada concentração analítica de Ni(II) o valor de $\bar{\beta}'_1$, que representa a média dos β'_1 encontrados em cada comprimento de onda utilizado. É evidente a variação de $\bar{\beta}'_1$ em função da concentração analítica de níquel, comportamento contrário ao esperado se somente a espécie $\text{Ni(N}_3\text{)}^+$ estivesse presente em equilíbrio.

A representação gráfica de $\bar{\beta}'_1$ vs. $C_{\text{Ni(II)}}$ mostra, como se observa na FIGURA 57, uma curva levemente acentuada. A extrapolação dessa curva a $C_{\text{Ni(II)}}$ igual a zero permitirá então obter o valor de β_{11} , relativo à espécie $\text{Ni(N}_3\text{)}^+$. Uma extrapolação melhor será, no entanto, obtida fazendo-se o ajuste dos dados a uma equação parabólica, pelo método dos mínimos quadrados. Os parâmetros obtidos foram:

$$\begin{aligned} a &= 6,8964 & b &= 1,0450 \times 10^2 & c &= 1,1820 \times 10^3 \\ r^2 &= 0,9995 \end{aligned}$$

TABELA XLI - Cálculo de β_1' e ϵ para o sistema Ni(II)/N_3^- , utilizando a equação (158). $l = 2,0 \text{ M}$ (NaClO_4) e $T = (25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$.
 C_{H^+} = concentração analítica de $\text{H}^+ = 9,720 \times 10^{-4} \text{ M}$.
 $C_{\text{Ni(II)}}$ = concentração analítica de $\text{Ni(II)} = 32,23 \text{ mM}$.

$C_{\text{N}_3^-} \cdot 10^3$ (M)	pH	$x \cdot 10^2$	A						$y \cdot 10^4$			
			299	296	293	290	287 (nm)	299	296	293	290	287 (nm)
6,248	5,207	3,072	0,334	0,359	0,371	0,368	0,363	4,857	4,521	4,371	4,415	4,489
5,355	5,133	2,893	0,279	0,300	0,310	0,307	0,305	4,796	4,462	4,315	4,364	4,403
4,686	5,061	2,728	0,237	0,256	0,264	0,263	0,261	4,737	4,388	4,252	4,274	4,316
4,165	5,003	2,593	0,205	0,222	0,229	0,228	0,226	4,689	4,331	4,196	4,220	4,264
3,749	4,941	2,455	0,180	0,193	0,199	0,198	0,197	4,600	4,291	4,160	4,185	4,212
			ϵ						248,7	259,5	283,6	220,5
			β_1'						11,1	11,5	10,7	14,7(*)

$$x = \frac{C_M + C_X}{1 + |H^+|/K_a}$$

$$y = \frac{C_M \cdot C_X}{A(1 + |H^+|/K_a)} + \frac{A}{\epsilon^2(1 + |H^+|/K_a)}$$

$$\bar{\beta}_1' = 11,4 \pm 0,68$$

(*) Este valor não foi considerado no cálculo de $\bar{\beta}$.

TABELA XLII - Cálculo de β'_1 e ϵ para o sistema $\text{Ni(II)}/\text{N}_3^-$, utilizando a equação (158). $I = 2,0 \text{ M}$ (NaClO_4)
 $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$.
 C_{H^+} = concentração analítica de $\text{H}^+ = 9,720 \times 10^{-4} \text{ M}$.
 $C_{\text{Ni(II)}}$ = concentração analítica de $\text{Ni(II)} = 50,14 \text{ mM}$.

$C_{\text{N}_3^-} \cdot 10^3$ (M)	pH	$x \cdot 10^2$	A						$y \cdot 10^4$						e	T
			302	299	296	293	290	287 (nm)	302	299	296	293	290	287 (nm)		
6,542	5,011	4,059	0,470	0,506	0,541	0,561	0,553	0,544	5,071	4,713	4,410	4,245	4,322	4,402		
5,997	4,969	3,908	0,424	0,456	0,488	0,506	0,499	0,492	5,001	4,652	4,348	4,187	4,260	4,328		
5,535	4,928	3,762	0,385	0,414	0,443	0,459	0,454	0,447	4,928	4,584	4,286	4,130	4,188	4,260		
5,140	4,893	3,637	0,351	0,378	0,405	0,419	0,415	0,409	4,880	4,534	4,233	4,086	4,137	4,203		
4,797	4,861	3,522	0,323	0,348	0,372	0,385	0,381	0,376	4,819	4,474	4,187	4,040	4,093	4,153		
								ϵ	215,1	226,0	239,7	263,2	231,1	215,6		
								β'_1	14,6	15,2	15,4	14,1	16,9	18,4(*)		

$$x = \frac{C_M + C_x}{1 + |\text{H}^+|/K_a} \quad y = \frac{C_M \cdot C_x}{A(1 + |\text{H}^+|/K_a)} + \frac{A}{\epsilon^2(1 + |\text{H}^+|/K_a)}$$

$$\bar{\beta}'_1 = 15,2 \pm 1,06$$

(*) Este valor não foi considerado no cálculo de $\bar{\beta}$.

FIGURA 53 - Linearidade entre $x = \frac{C_M + C_X}{(1 + |H^+|/K_a)}$ e $y' = \frac{C_M \cdot C_X}{A(1 + |H^+|/K_a)} + \frac{A}{\epsilon^2(1 + |H^+|/K_a)}$ de acordo com os dados da tabela XL, para o sistema Ni(II)/ N_3^- . Valores obtidos para 287, 290, 293, 296 e 299 nm.

$C_{Ni(II)} = 21,49 \text{ mM}$.

FIGURA 54 - Linearidade entre $x = \frac{C_M + C_x}{(1 + |H^+|/K_a)}$ e $y' = \frac{C_M \cdot C_x}{A(1 + |H^+|/K_a)} + \frac{A}{\epsilon^2(1 + |H^+|/K_a)}$ de acordo com os dados da tabela XLI, para o sistema $Ni(II)/N_3^-$. Valores obtidos para 287, 290, 293, 296 e 299 nm.

$C_{Ni(II)} = 32,23 \text{ mM}$.

FIGURA 55 - Linearidade entre $x = \frac{C_M + C_X}{(1 + |H^+|/K_a)}$ e $y' = \frac{C_M \cdot C_X}{A(1 + |H^+|/K_a)} + \frac{A}{\epsilon^2 (1 + |H^+|/K_a)}$ de acordo com os dados da tabela XLI, para o sistema Ni(II)/N₃⁻. valores obtidos para 287, 290, 293, 296, 299 e 320 nm.

$C_{Ni(II)} = 50,14 \text{ mM}$.

FIGURA 56 - Linearidade entre $x = \frac{C_M + C_X}{(1 + |H^+|/K_a)}$ e $y' = \frac{C_M \cdot C_X}{A(1 + |H^+|/K_a)} + \frac{A}{\epsilon^2 (1 + |H^+|/K_a)}$ de acordo com os dados da tabela XLI, para o sistema Ni(II)/ $\bar{N}_3^-$. Valores obtidos para 287, 290, 293, 296, 299 e 302 nm.
 $C_{Ni(II)} = 60,89 \text{ mM}$.

TABELA XLIV - Valores de β_1' retirados das TABELAS XL a XLIII, obtidos em diferentes comprimentos de onda e β_1' correspondentes a cada $C_{Ni(II)}$.

$C_{Ni(II)} \cdot 10^2$	λ (nm)						β_1'
	302	299	296	293	290	287	
2,149	---	8,86	9,79	9,78	10,5	12,9*	$9,73 \pm 0,67$
3,223	---	11,1	11,5	10,7	12,3	14,7*	$11,4 \pm 0,68$
5,014	14,6	15,2	15,4	14,1	16,9	18,4*	$15,2 \pm 1,06$
6,089	18,0	17,5	17,9	14,4*	17,0	21,3*	$17,6 \pm 0,46$

(*) Estes valores não foram considerados para o cálculo de β_1' .

FIGURA 57 - Extrapolação dos valores de $\bar{\beta}'_1$ vs. $C_{Ni(II)}$ para obtenção de β_{11} , do sistema Ni(II)/ N_3^- .

$$\beta_{11} = 6,90 \text{ M}^{-1}$$

Encontra-se então o valor da constante de equilíbrio da espécie $\text{Ni}(\text{N}_3)^+$:

$$\beta_{11} = 6,90 \text{ M}^{-1}$$

Esse valor extrapolado é coincidente com aquele obtido por SENISE e GODINHO⁷⁰ (TABELA VIII), por método espectrofotométrico, em força iônica 1,0 M. A constante β_{11} foi obtida a partir de uma única série de medidas onde variou a concentração de $\text{Ni}(\text{II})$ enquanto que a concentração analítica de N_3^- e o pH foram mantidos constantes. Isto provavelmente compensou a formação da espécie binuclear durante a extrapolação do termo "y", na equação (157), a "x" igual a zero. O procedimento utilizado não permitiu detetar a formação da espécie $\text{Ni}_2(\text{N}_3)^{3+}$.

Com o método aqui empregado evidenciou-se a existência de outra espécie em solução além da mononuclear. Não foi possível, entretanto, relacionar as medidas obtidas e as constantes de formação nem mesmo identificar a ou as espécies formadas.

Para completar este estudo espectrofotométrico, objetivando identificar a formação de outras espécies, realizaram-se medidas potenciométricas nas mesmas condições de $C_{\text{Ni}(\text{II})}$ e $C_{\text{N}_3^-}$, ou seja, com excesso da primeira em relação à segunda.

V.3 - ESTUDO POTENCIOMÉTRICO PARA DETERMINAÇÃO DAS CONSTANTES DE ESTABILIDADE, EM CONDIÇÕES DE EXCESSO DE NÍQUEL(II)

V.3.1 - Considerações gerais.

Utilizou-se para este estudo o mesmo método experimental da PARTE IV desta tese, variando-se apenas as condições. Medidas de pH foram realizadas a partir de soluções tampão N_3^-/HN_3 contendo concentrações praticamente iguais de N_3^- e HN_3 (este pela adição de HClO_4) resultando numa relação de concentrações igual a 1. A cada solução foram feitas 5 adições de Ni(II) resultando em concentrações de 3 a 13 vezes maiores que a concentração analítica de azoteto.

O tratamento das medidas experimentais obtidas, pH_1 e pH_2 , é idêntico ao utilizado na PARTE IV, exceto o cálculo da função $\bar{n}$, número médio de ligantes, desnecessário neste caso por não se tratar de um estudo em ampla faixa de concentração de ligante (o programa original foi ligeiramente modificado eliminando-se o cálculo de $\bar{n}$).

Como se observa na equação (48) da pág. 53, a obtenção da função $\bar{n}$ exige o cálculo do consumo de ligante devido à complexação com o íon metálico. Este consumo de ligante será representado por $\Delta|\text{N}_3^-|$ e diretamente relacionado à composição do sistema através de um balanço de massa:

$$\Delta|\text{N}_3^-| = |\text{Ni}(\text{N}_3)^+| + |\text{Ni}_2(\text{N}_3)^{3+}| + 2|\text{Ni}_2(\text{N}_3)_2^{2+}| + \dots \quad (159)$$

Da equação (70) tem-se que $|M_p X_q| = \beta_{pq} \cdot |M|^p \cdot |X|^q$, o que permite transformar a equação (159) em:

$$\Delta |N_3^-| = \beta_{11} |Ni^{2+}| \cdot |N_3^-| + \beta_{21} |Ni^{2+}|^2 \cdot |N_3^-| + 2\beta_{22} \cdot |Ni^{2+}| \cdot |N_3^-|^2 + \dots \quad (160)$$

A equação (160) pode agora ser simplificada dividindo-se todos os termos por $|Ni^{2+}| \cdot |N_3^-|$, obtendo-se a função y dada por:

$$y = \frac{\Delta |N_3^-|}{|Ni^{2+}| \cdot |N_3^-|} = \beta_{11} + \beta_{21} |Ni^{2+}| + 2\beta_{22} |Ni^{2+}| \cdot |N_3^-| + \dots \quad (161)$$

Os valores de y em primeira aproximação podem ser facilmente obtidos pois o tratamento dos dados experimentais fornece a concentração de equilíbrio de N_3^- e nas condições empregadas, $C_{Ni(II)} \gg C_{N_3^-}$, a $|Ni^{2+}|$ pode ser considerada em primeira aproximação como:

$$|Ni^{2+}| \cong C_{Ni(II)} - \Delta |N_3^-| \quad (162)$$

Se somente existir a espécie $Ni(N_3)^+$ em equilíbrio o cálculo de y fornecerá, numa série de medidas, o mesmo valor e corresponderá a β_{11} , conforme se observa na equação (161) e:

$$y = \text{constante} = \beta_{11} \quad (163)$$

Se outras espécies existirem, a mesma relação não será então observada.

V.3.2 - Obtenção da função y e determinação das constantes de formação, β_{11} e β_{21} .

Três séries de medidas foram realizadas com adições de níquel a soluções tampão de N_3^-/HN_3 com as seguintes composições:

Solução		1	2	3
NaN_3	(M)	$1,999 \times 10^{-2}$	$2,799 \times 10^{-2}$	$3,998 \times 10^{-2}$
HClO_4	(M)	$1,004 \times 10^{-2}$	$1,406 \times 10^{-2}$	$2,008 \times 10^{-2}$
NaClO_4	(M)	1,98	1,97	1,96
pH		4,609	4,608	4,611

As TABELAS XLV a XLVII contém os dados experimentais assim obtidos e os valores de y e $|\text{Ni}^{2+}|$ calculados em primeira aproximação através das equações (161) e (162) e representados por y_1 e $|\text{Ni}^{2+}|_1$. Não se observa, neste caso, a obtenção de valores constantes para y_1 dentro de cada série de medidas. Verifica-se a existência de uma relação linear entre a função y_1 e a $|\text{Ni}^{2+}|_1$ o que evidencia a

TABELA XLV - Variações de pH e concentração de azoto devido à complexação com Ni(II) em diferentes concentrações. Cálculo de γ ($\Delta|N_3^-|/|N_3^-|_2 \cdot |Ni^{2+}|$) e concentração de equilíbrio de Ni(Ii).
 Concentração analítica de azoto = $1,999 \times 10^{-2}$ M.
 Concentração analítica de H^+ = $1,004 \times 10^{-2}$ M.
 Força iônica 2,00 M, com $NaClO_4$.
 $T = (25,0 \pm 0,1)^\circ C$.
 pH (inicial) = 4,609.

$C_{Ni^{2+}}$ (M)	C_{H^+}, M (M)	pH ₂	$ N_3^- _1 \cdot 10^3$ (M)	pK	$ N_3^- _2 \cdot 10^3$ (M)	$\Delta N_3^- \cdot 10^3$ (M)	$ Ni^{2+} _1$ (M)	γ_1	$ Ni^{2+} _2$ (M)	γ_2	$ Ni^{2+} _3$ (M)	γ_3
$5,957 \times 10^{-2}$	$9,659 \times 10^{-5}$	4,440	8,940	4,611	6,116	2,740	$5,683 \times 10^{-2}$	7,883	$5,679 \times 10^{-2}$	7,889	$5,679 \times 10^{-2}$	7,889
$7,816 \times 10^{-2}$	$1,268 \times 10^{-4}$	4,395	8,617	4,610	5,332	3,174	$7,499 \times 10^{-2}$	7,938	$7,491 \times 10^{-2}$	7,947	$7,490 \times 10^{-2}$	7,948
$9,591 \times 10^{-2}$	$1,555 \times 10^{-4}$	4,354	8,309	4,610	4,694	3,479	$9,243 \times 10^{-2}$	8,019	$9,232 \times 10^{-2}$	8,028	$9,230 \times 10^{-2}$	8,030
$1,124 \times 10^{-1}$	$1,823 \times 10^{-4}$	4,318	8,023	4,610	4,186	3,678	$1,087 \times 10^{-1}$	8,083	$1,086 \times 10^{-1}$	8,091	$1,086 \times 10^{-1}$	8,091
$1,323 \times 10^{-1}$	$2,145 \times 10^{-4}$	4,276	7,678	4,610	3,653	3,839	$1,285 \times 10^{-1}$	8,178	$1,283 \times 10^{-1}$	8,191	$1,283 \times 10^{-1}$	8,191

TABELA XLVI - Variações de pH e concentração de azoto devido à complexação com Ni(II), em diferentes concentrações. Cálculo de γ ($\Delta|N_3^-|/|N_3^-|_2 \cdot |Ni^{2+}|$) e concentração de equilíbrio de Ni(II).
 Concentração analítica de azoto = $2,799 \times 10^{-2}$ M.
 Concentração analítica de H^+ = $1,406 \times 10^{-2}$ M.
 Força iônica 2,00 M, com $NaClO_4$.
 $T = (25,0 \pm 0,1) ^\circ C$.
 pH (inicial) = 4,608.

$C_{Ni^{2+}}$ (M)	C_{H^+} , M (M)	pH ₂	$ N_3^- _1 \cdot 10^2$ (M)	pK	$ N_3^- _2 \cdot 10^3$ (M)	$\Delta N_3^- \cdot 10^3$ (M)	$ Ni^{2+} _1$ (M)	γ_1	$ Ni^{2+} _2$ (M)	γ_2	$ Ni^{2+} _3$ (M)	γ_3
$5,957 \times 10^{-2}$	$9,659 \times 10^{-5}$	4,446	1,251	4,610	8,671	3,750	$5,582 \times 10^{-2}$	7,748	$5,571 \times 10^{-2}$	7,763	$5,570 \times 10^{-2}$	7,764
$7,816 \times 10^{-2}$	$1,268 \times 10^{-4}$	4,402	1,205	4,610	7,570	4,372	$7,379 \times 10^{-2}$	7,827	$7,363 \times 10^{-2}$	7,844	$7,361 \times 10^{-2}$	7,846
$9,591 \times 10^{-2}$	$1,555 \times 10^{-4}$	4,362	1,162	4,610	6,674	4,813	$9,110 \times 10^{-2}$	7,916	$9,089 \times 10^{-2}$	7,934	$9,087 \times 10^{-2}$	7,936
$1,124 \times 10^{-1}$	$1,823 \times 10^{-4}$	4,327	1,122	4,610	5,959	5,103	$1,073 \times 10^{-1}$	7,981	$1,070 \times 10^{-1}$	8,003	$1,070 \times 10^{-1}$	8,003
$1,323 \times 10^{-1}$	$2,145 \times 10^{-4}$	4,287	1,074	4,610	5,218	5,335	$1,270 \times 10^{-1}$	8,051	$1,266 \times 10^{-1}$	8,076	$1,266 \times 10^{-1}$	8,076

TABELA XLVII - Variações de pH e concentração de azoteto devido à complexação com Ni(II), em diferentes concentrações. Cálculo de γ ($\Delta[N_3^-]/[N_3^{2+}] \cdot [Ni^{2+}]$) e concentração de equilíbrio de Ni(II).
 Concentração analítica de azoteto = $3,998 \times 10^{-2}$ M.
 Concentração analítica de H^+ = $2,008 \times 10^{-2}$ M.
 Força iônica 2,00 M, com $NaClO_4$.
 $T = (25,0 \pm 0,1)^\circ C$.
 pH (inicial) = 4,611.

$C_{Ni^{2+}}$ (M)	C_{H^+} , M (M)	pH ₂	$[N_3^-]_1 \cdot 10^2$ (M)	pK	$[N_3^-]_2$ (M)	$\Delta[N_3^-] \cdot 10^3$ (M)	$[Ni^{2+}]_1$ (M)	γ_1	$[Ni^{2+}]_2$ (M)	γ_2	$[Ni^{2+}]_3$ (M)	γ_3
$5,957 \times 10^{-2}$	$9,659 \times 10^{-5}$	4,456	1,786	4,614	$1,256 \times 10^{-2}$	5,214	$5,436 \times 10^{-2}$	7,637	$5,415 \times 10^{-2}$	7,666	$5,413 \times 10^{-2}$	7,669
$7,816 \times 10^{-2}$	$1,268 \times 10^{-4}$	4,414	1,721	4,614	$1,100 \times 10^{-2}$	6,092	$7,207 \times 10^{-2}$	7,684	$7,175 \times 10^{-2}$	7,719	$7,173 \times 10^{-2}$	7,721
$9,591 \times 10^{-2}$	$1,555 \times 10^{-4}$	4,375	1,659	4,614	$9,717 \times 10^{-3}$	6,739	$8,917 \times 10^{-2}$	7,778	$8,878 \times 10^{-2}$	7,812	$8,876 \times 10^{-2}$	7,814
$1,124 \times 10^{-1}$	$1,823 \times 10^{-4}$	4,341	1,602	4,614	$8,690 \times 10^{-3}$	7,170	$1,052 \times 10^{-1}$	7,841	$1,048 \times 10^{-1}$	7,873	$1,047 \times 10^{-1}$	7,880
$1,323 \times 10^{-1}$	$2,145 \times 10^{-4}$	4,302	1,533	4,614	$7,619 \times 10^{-3}$	7,524	$1,248 \times 10^{-1}$	7,913	$1,242 \times 10^{-1}$	7,951	$1,242 \times 10^{-1}$	7,951

formação também da espécie $\text{Ni}_2(\text{N}_3)^{3+}$. A equação (161) pode, então, ser reduzida a:

$$y_1 \cong \beta_{11} + \beta_{21} |\text{Ni}^{2+}| \quad (164)$$

Pode-se agora obter pelo método dos mínimos quadrados (por regressão linear) os valores de β_{11} e β_{21} , em primeira aproximação já que a equação (162) não representa corretamente a distribuição do íon metálico devido à formação da espécie $\text{Ni}_2(\text{N}_3)^{3+}$ que consome o dobro de Ni(II) em relação ao N_3^- .

O conhecimento dos valores de β_{11} e β_{21} em primeira aproximação permite agora corrigir a $|\text{Ni}^{2+}|_1$, através do balanço de massa aplicado ao cátion, sendo:

$$C_{\text{Ni(II)}} = |\text{Ni}^{2+}| + |\text{Ni}(\text{N}_3)^+| + 2|\text{Ni}_2(\text{N}_3)^{3+}| \quad (165)$$

ou

$$C_{\text{Ni(II)}} = |\text{Ni}^{2+}| + \beta_{11} |\text{Ni}^{2+}| \cdot |\text{N}_3^-| + 2\beta_{21} |\text{Ni}^{2+}|^2 \cdot |\text{N}_3^-| \quad (166)$$

A equação (166) rearranjada fornece uma equação de segundo grau em relação à $|\text{Ni}^{2+}|$ e que facilmente permite calcular essa concentração:

$$\underbrace{2\beta_{21} |\text{N}_3^-| \cdot |\text{Ni}^{2+}|^2}_a + \underbrace{(1+\beta_{11} |\text{N}_3^-|) \cdot |\text{Ni}^{2+}|}_b - \underbrace{C_{\text{Ni}^{2+}}}_c = 0$$

ou

$$a \cdot x^2 + b \cdot x + c = 0$$

onde $x = |\text{Ni}^{2+}|$

As TABELAS XLV a XLVII reúnem os valores y e $|\text{Ni}^{2+}|$ obtidos através do método iterativo e a FIGURA 58 mostra o comportamento dos valores finais obtidos por esse processo. Por regressão linear aplicada aos valores de y_3 e $|\text{Ni}^{2+}|_3$ obteve-se os seguintes parâmetros:

Solução	1	2	3
$a(\beta_{11})$	7,639	7,521	7,437
$b(\beta_{21})$	4,237	4,453	4,171
r^2	0,9972	0,9980	0,9965

Os valores finais das constantes de formação são dados, então, pela média dos valores acima representados, sendo:

$$\beta_{11} = 7,53 \pm 0,10$$

$$\beta_{21} = 4,29 \pm 0,15$$

V.3.3 - Tentativas para obtenção de outras constantes de estabilidade.

Conforme se observa no item anterior, os dados obtidos evidenciaram nitidamente a existência das es-

FIGURA 58 - Valores finais de y , obtidos através da equação (151), vs. $|\text{Ni}^{2+}|$ para o sistema $\text{Ni(II)}/\text{N}_3^-$.

	$\text{C}_{\text{N}_3^-}$	C_{HClO_4}
(1)	$1,999 \times 10^{-2}$	$1,004 \times 10^{-2}$
(2)	$2,799 \times 10^{-2}$	$1,406 \times 10^{-2}$
(3)	$3,998 \times 10^{-2}$	$2,008 \times 10^{-2}$

pécies mono e binuclear. Resta no entanto verificar se não ocorre nestas condições de estudo a formação de outras espécies tais como $\text{Ni}(\text{N}_3)_2$ ou $|\text{Ni}_2(\text{N}_3)_2|^{2+}$. As condições utilizadas permitem restringir essas possibilidades deixando como possível a existência da espécie binuclear, talvez formada pela dimerização de NiN_3^+ .

Essa verificação será realizada através do método dos mínimos quadrados aplicado à equação (160), que neste caso se restringe aos termos nela indicados. A aplicação deste método ao cálculo de constantes de estabilidade foi bem detalhado por TAVARES¹²⁵.

A equação (160) será nivelada com o fator de ponderação $\alpha = 1/\Delta|\text{N}_3^-|$, ou seja, todos os termos da equação serão multiplicados por α resultando em:

$$1 = \beta_{11}|\text{Ni}^{2+}||\text{N}_3^-|\alpha + \beta_{21}|\text{Ni}^{2+}|^2|\text{N}_3^-|\alpha + 2\beta_{22}|\text{Ni}^{2+}|^2|\text{N}_3^-|^2\alpha \quad (168)$$

Uma função residual $\underline{S}$ será definida por:

$$S = \Sigma(\beta_{11}|\text{Ni}^{2+}||\text{N}_3^-|\alpha + \beta_{21}|\text{Ni}^{2+}|^2|\text{N}_3^-|\alpha + 2\beta_{22}|\text{Ni}^{2+}|^2|\text{N}_3^-|^2\alpha - 1)^2 \quad (169)$$

Essa função $\underline{S}$ é, então, derivada em relação a cada uma das constantes. Obtém-se:

$$\frac{\partial S}{\partial \beta_{11}} = 0 = 2\Sigma(\beta_{11}|\text{Ni}^{2+}||\text{N}_3^-|\alpha + \beta_{21}|\text{Ni}^{2+}|^2|\text{N}_3^-|\alpha + 2\beta_{22}|\text{Ni}^{2+}|^2|\text{N}_3^-|^2\alpha - 1) |\text{Ni}^{2+}||\text{N}_3^-|\alpha \quad (170)$$

$$\therefore \Sigma |\text{Ni}^{2+}| |\text{N}_3^-|_\alpha = \beta_{11} |\text{Ni}^{2+}|^2 |\text{N}_3^-|_\alpha^2 + \Sigma \beta_{21} |\text{Ni}^{2+}|^3 |\text{N}_3^-|_\alpha^2 + \Sigma 2 \beta_{22} |\text{Ni}^{2+}|^3 |\text{N}_3^-|_\alpha^2 \quad (170a)$$

$$\frac{\partial S}{\partial \beta_{21}} = 0 = 2 \Sigma (\beta_{11} |\text{Ni}^{2+}| |\text{N}_3^-|_\alpha + \beta_{21} |\text{Ni}^{2+}|^2 |\text{N}_3^-|_\alpha + 2 \beta_{22} |\text{Ni}^{2+}|^2 |\text{N}_3^-|_\alpha^2 - 1) |\text{Ni}^{2+}|^2 |\text{N}_3^-|_\alpha \quad (171)$$

$$\therefore \Sigma |\text{Ni}^{2+}|^2 |\text{N}_3^-|_\alpha = \Sigma \beta_{11} |\text{Ni}^{2+}|^3 |\text{N}_3^-|_\alpha^2 + \Sigma \beta_{21} |\text{Ni}^{2+}|^4 |\text{N}_3^-|_\alpha^2 + \Sigma 2 \beta_{22} |\text{Ni}^{2+}|^4 |\text{N}_3^-|_\alpha^2 \quad (171a)$$

e

$$\frac{\partial S}{\partial \beta_{22}} = 0 = 2 \Sigma (\beta_{11} |\text{Ni}^{2+}| |\text{N}_3^-|_\alpha + \beta_{21} |\text{Ni}^{2+}|^2 |\text{N}_3^-|_\alpha + \beta_{22} |\text{Ni}^{2+}|^2 |\text{N}_3^-|_\alpha^2 - 1) 2 |\text{Ni}^{2+}|^2 |\text{N}_3^-|_\alpha^2 \quad (172)$$

$$\therefore \Sigma 2 |\text{Ni}^{2+}|^2 |\text{N}_3^-|_\alpha^2 = \Sigma \beta_{11} 2 |\text{Ni}^{2+}|^3 |\text{N}_3^-|_\alpha^2 + \Sigma \beta_{21} 2 |\text{Ni}^{2+}|^4 |\text{N}_3^-|_\alpha^2 + \Sigma \beta_{22} 4 |\text{Ni}^{2+}|^4 |\text{N}_3^-|_\alpha^2 \quad (172a)$$

As equações (170a), (171a) e (172a) consti-
tuem, substituindo-se $|\text{Ni}^{2+}|$ e $|\text{N}_3^-|$ pelos valores encontra-
dos nas TABELAS XLV a XLVII, uma matrix 3 x 3 cuja resolu-

ção fornece os valores de β_{11} , β_{21} e β_{22} .

Obteve-se para o sistema $\text{Ni(II)}/\text{N}_3^-$, nas condições estabelecidas no ítem V.3.2, os seguintes valores:

$$\beta_{11} = 7,71 \quad \beta_{21} = 5,55 \quad \text{e} \quad \beta_{22} = -237$$

Elimina-se neste caso a existência da espécie $\text{Ni}_2(\text{N}_3)_2^{2+}$ em equilíbrio, pelo menos numa concentração que permita a sua detecção.

Eliminando-se a equação (172a) e os últimos termos das equações (170a) e (171a) relativos à constante β_{22} , chega-se a uma matriz 2 x 2 cuja resolução fornece:

$$\beta_{11} = 7,51 \quad \text{e} \quad \beta_{21} = 4,48$$

Os valores de β_{11} e β_{21} aqui obtidos pelo método dos mínimos quadrados são concordantes com os obtidos no ítem anterior ($\beta_{11} = 7,53$ e $\beta_{21} = 4,29$), confirmando a existência das espécies NiN_3^+ e $\text{Ni}_2(\text{N}_3)^{3+}$.

V.3.4 - Correção das constantes de estabilidade β_{11} e β_{21} .

Como se observa nas TABELAS XLV a XLVII as adições de solução de Ni(II) a soluções tampão N_3^-/HN_3 provocam variações muito grandes de pH (até 0,333 unidades de pH). As duas medidas de pH efetuadas, pH_1 (solução tampão N_3^-/HN_3) e pH_2 (solução tampão + $\text{Ni(ClO}_4)_2$), podem então conter entre si algumas variações devidas à resposta não nernstiana do eletrodo de vidro utilizado.

A correção dos valores de pH obtidos nas três séries de medidas (TABELAS XLV a XLVII) foi então efetuada através da determinação do fator de proporcionalidade²⁵⁰ (S) na equação¹³⁶ abaixo:

$$E = K - S \cdot \text{pH} \quad (173)$$

Essa correção foi obtida em relação ao eletrodo de vidro utilizado e numa faixa de pH que compreende os valores de pH encontrados para o sistema $\text{Ni(II)}/\text{N}_3^-$. O valor de S encontrado²⁵⁰ resultou igual a $(60,04 \pm 0,3)$ mV e os valores de pH das TABELAS XLV a XLVII foram então corrigidos e utilizados para o cálculo de β_{11} e β_{21} conforme está descrito no capítulo V.3.2.

A média dos valores de β_{11} e β_{21} encontrados nas três séries de medidas resultou em:

$$\beta_{11} = 7,43 \pm 0,13 \quad \beta_{21} = 3,85 \pm 0,31$$

Não se observou então uma diferença acentuada entre os valores aqui encontrados e os do capítulo V.3.2 ($\beta_{11} = 7,53 \pm 0,10$ e $\beta_{21} = 4,29 \pm 0,15$). Além disso apresentam um desvio maior que permite considerá-los praticamente iguais aos anteriormente calculados.

V.4 - OBTENÇÃO DAS ABSORTIVIDADES MOLARES DAS ESPÉCIES NiN_3^+ E $\text{Ni}_2(\text{N}_3)^{3+}$

Conhecidas as constantes β_{11} e β_{21} determinadas em soluções contendo uma relação $C_{\text{Ni(II)}}/C_{\text{N}_3^-}$ elevada, pode-se obter os valores de ϵ_{11} e ϵ_{21} , as respectivas absorptividades molares, desde que medidas de absorbância sejam efetuadas. Neste caso pela composição e propriedades do sistema $\text{Ni(II)}/\text{N}_3^-$ a absorbância de cada solução é dada por:

$$A = A_{\text{NiN}_3^+} + A_{\text{Ni}_2\text{N}_3^{3+}} \quad (174)$$

Sendo $A = \epsilon \cdot b \cdot c$ e $b = 1,000$ cm tem-se:

$$A = \epsilon_{11} \cdot |\text{NiN}_3^+| + \epsilon_{21} \cdot |\text{Ni}_2(\text{N}_3)^{3+}| \quad (175)$$

e

$$A = \epsilon_{11} \cdot \beta_{11} \cdot |\text{Ni}^{2+}| |\text{N}_3^-| + \epsilon_{21} \cdot \beta_{21} \cdot |\text{Ni}^{2+}|^2 |\text{N}_3^-| \quad (176)$$

A composição das soluções utilizadas assim como as respectivas absorbâncias medidas em cinco comprimentos de onda estão contidos na TABELA XLVIII.

Para o cálculo de ϵ_{11} e ϵ_{21} torna-se necessário, como se observa na equação (176) conhecer os valores de $|\text{Ni}^{2+}|$ e $|\text{N}_3^-|$. Estas concentrações, através de balanços de massa e das constantes de estabilidade, serão calculadas por processo iterativo.

TABELA XLVIII - Valores de absorvância e composição das soluções (1), (2) e (3) utilizadas para o cálculo de ϵ_{11} e ϵ_{21} .

	Soluções			ϵ_{11}	ϵ_{12}
	(1)	(2)	(3)		
$C_{\text{NaN}_3} \cdot 10^2$	1,999	1,999	1,999		
$C_{\text{HClO}_4} \cdot 10^2$	1,004	1,004	1,004		
$C_{\text{Ni(II)}} \cdot 10^2$	2,686	3,134	3,582		
C_{NaClO_4}	1,90	1,89	1,87		
$ \text{Ni}^{2+} \cdot 10^2$	2,524	2,949	3,375		
$ \text{N}_3^- \cdot 10^3$	8,313	8,082	7,861		
$ \text{HN}_3 \cdot 10^2$	1,008	1,009	1,010		
A(302 nm)	0,491	0,558	0,623	309	221
A(299 nm)	0,527	0,599	0,669	331	271
A(296 nm)	0,562	0,638	0,714	352	347
A(293 nm)	0,580	0,660	0,738	362	475
A(290 nm)	0,570	0,650	0,726	354	542

O balanço de massa do ligante é dado por:

$$C_{N_3^-} = |N_3^-| + |HN_3| + \beta_{11}|Ni^{2+}||N_3^-| + \beta_{21}|Ni^{2+}|^2|N_3^-| \quad (177)$$

ou

$$C_{N_3^-} - |HN_3| = |N_3^-|(1 + \beta_{11}|Ni^{2+}| + \beta_{21}|Ni^{2+}|^2) \quad (177a)$$

A equação (177a) rearranjada fornece:

$$|N_3^-| = (C_{N_3^-} - |HN_3|)/(1 + \beta_{11}|Ni^{2+}| + \beta_{21}|Ni^{2+}|^2) \quad (177b)$$

O valor de $|HN_3|$ pode ser obtido através da equação:

$$|HN_3| = C_{HClO_4} + C_{H^+, Ni(II)} \quad (178)$$

onde:

C_{HClO_4} = concentração analítica de $HClO_4$ adicionado à solução contendo N_3^- , para formar o ácido fraco HN_3 , e

$C_{H^+, Ni(II)}$ = acidez livre presente na solução de $Ni(II)$ que leva, também, à formação de HN_3 .

A $|N_3^-|$ é então calculada através da eq. (177) considerando a $|Ni^{2+}|$ em primeira aproximação como $C_{Ni(II)}$ (concentração analítica de $Ni(II)$ presente na solução tam-

pão N_3^-/HN_3).

Com o valor de $|N_3^-|$ obtido em primeira aproximação, a $|Ni^{2+}|$ é calculada através da equação (167). Faz-se então o cálculo iterativo até que valores constantes de $|N_3^-|$ e $|Ni^{2+}|$ sejam encontrados (o programa para este cálculo pode ser encontrado no apêndice).

As concentrações de equilíbrio de N_3^- , Ni^{2+} e HN_3 assim como os valores de ϵ_{11} e ϵ_{21} calculados através da equação (176) pelo método dos mínimos quadrados encontram-se na TABELA XLVIII. Conforme se observa nesta tabela, a absorvidade molar ϵ_{11} , da espécie NiN_3^+ , alcança um valor máximo em 293 nm que corresponde ao máximo de absorção encontrado nesse comprimento de onda. Por outro lado, a espécie $Ni_2(N_3)^{3+}$ mostra um ϵ_{21} variando de forma crescente para comprimentos de onda decrescentes. Essas diferentes tendências podem explicar a variação da constante aparente, β_1' , observada na TABELA XLIV. O valor de β_1' aumenta para comprimentos de onda menores, onde a espécie $Ni_2(N_3)^{3+}$ absorve preferencialmente.

V.5 - ESTUDO CONDUTOMÉTRICO PARA IDENTIFICAÇÃO DAS ESPÉCIES EM EQUILÍBRIO NO SISTEMA $Ni(II)/N_3^-$

Com a finalidade de identificar as espécies existentes em equilíbrio em soluções contendo $Ni(II)$ e N_3^- em concentrações variáveis, desde excesso de Níquel até excesso de azoteto, realizou-se uma titulação condutométrica cujo

resultado está representado na FIGURA 59.

Em meio aquoso, medidas de condutância foram realizadas a partir de solução de Ni(II) e adições crescentes de solução de azoteto de sódio, crescendo assim a relação entre as concentrações de N_3^- e Ni(II). A curva obtida define dois segmentos de reta com intersecção correspondente a uma relação $C_{\text{N}_3^-}/C_{\text{Ni}^{2+}}$ igual a 2,43. Este valor foi obtido a partir do ajuste dos dados de cada segmento a uma equação de reta (método dos mínimos quadrados) e do cálculo do valor de x que satisfaz as duas equações para o mesmo valor de y. Caracterizou-se, então, unicamente a formação da espécie com a razão $\text{Ni}^{2+} : \text{N}_3^-$ igual a 1 : 2,43 ou com os números inteiros de 2:5, ou seja, a espécie $[\text{Ni}_2(\text{N}_3)_5]^-$.

A espécie identificada teve a sua constante de estabilidade determinada na PARTE IV desta tese além da sua contribuição percentual na composição do sistema Ni(II)/ N_3^- . Conforme se observa na FIGURA 46 (PARTE IV) a espécie $[\text{Ni}_2(\text{N}_3)_5]^-$ apresenta sua predominância máxima na faixa de altas concentrações de metal e de ligante, o que coincide com as condições utilizadas para realização da titulação condutométrica.

FIGURA 59 - Valores obtidos na titulação condutométrica de soluções de $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ com NaN_3 .

Volume inicial de solução de $\text{Ni}(\text{II})$ 0,400 M = 32,0 ml.

Solução de NaN_3 = 3,904 M. $T = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

P A R T E V I

DETALHES EXPERIMENTAIS

VI.1 - APARELHAGEM E PROCEDIMENTOS

VI.1.1 - Potenciometria

Utilizou-se um potenciômetro digital ORION RESEARCH, Digital Ionalyser modelo 801A, que apresenta uma precisão de 0,001 unidades de pH e um eletrodo de vidro combinado da Metrohm (modelo EA-121) com um eletrodo de referência Ag/AgCl, contendo solução 3,0 M de cloreto de sódio.

O eletrodo de vidro era mantido, antes das medidas, em solução de perclorato de sódio 2,00 M, durante pelo menos 30 minutos, e termoequilibrado a $(25,0 \pm 0,1)^{\circ}\text{C}$. Para calibração do eletrodo utilizou-se uma solução 0,01000 M de ácido perclórico, com força iônica 2,00 M ajustada com perclorato de sódio, resultando um pH condicional igual a 2,000. Esta medida de pH refere-se à concentração e não à atividade hidrogeniônica.

As medidas de pH para o sistema $\text{Co(II)}/\text{N}_3^-$ foram feitas em bēquers, de 25 ml, adaptados com um tubo de vidro lateral para permitir a passagem de nitrogênio pela solução de medida, a fim de impedir a oxidação dos íons Co(II) . Trabalhou-se em sistema fechado, termostatizado e sob agitação constante.

Nessas condições, a um volume inicial de solução de azoteto de sódio ($V_{\text{N}_3^-} = 22,00 \text{ ml}$), ajustada com perclorato de sódio a força iônica 2,0 M e de concentração ana-

lítica inicial $C'_{N_3^-}$, introduzia-se o eletrodo de vidro recém-calibrado. A seguir, um pequeno volume calculado de ácido perclórico (V_{H^+}) era injetado, mediante o auxílio de uma bureta de pistão (Metrohm) provida de capilares flexíveis ou eventualmente com pipeta graduada. O valor constante de pH referente à solução tampão formada era então medido. A seguir, com o emprego de uma segunda bureta, injetava-se um pequeno volume de solução de Co(II), V_M , de concentração C'_M . A pequena acidez livre ($C'_{H^+}_M$) presente nesta solução adicionada deve ser considerada nos cálculos. Uma segunda posição de equilíbrio era rapidamente alcançada e o respectivo valor de pH era medido (pH_2). Outras adições de Co(II) eram feitas e os respectivos pH_2 medidos. Terminada esta série de medidas, o eletrodo era lavado, seco e recalibrado.

As medidas para o sistema Ni(II)/ N_3^- , apresentadas na PARTE IV, foram realizadas da mesma maneira que para o Co(II), sem as desvantagens da tendência à oxidação. Utilizou-se, entretanto, uma cela Karl Fischer (modelo EA 876-20) e partiu-se de um volume inicial de solução de azoteto de sódio igual a 20,00 ml.

As demais medidas (PARTE V) foram obtidas utilizando um erlenmeyer adaptado por PETERS¹³², já que se partiu de volumes menores (iguais a 5,00 ml) de solução tampão N_3^-/HN_3 , preparada em balões volumétricos de 10,0 ml. Aqui também, sucessivas adições de solução de Ni(II) foram feitas e os respectivos pH_2 eram medidos.

VI.1.2 - Espectrofotometria

Os espectros foram registrados com um espectrofotômetro Beckman DB-G com registrador (Recorder 10'') acoplado.

As medidas em comprimentos de onda fixos foram obtidas com um espectrofotômetro Carl Zeiss - modelo PM QII, com monocromador MM 12.

As medidas de transmitância foram feitas em cubetas de quartzo, de caminho ótico igual a 1,000 cm e com tampa de teflon para evitar perda de HN_3 .

Quando foi necessário fazer adições sucessivas de outras soluções utilizou-se o sistema adaptado por SANTOS¹²⁸ ou seja, um recipiente de vidro, com formato de pera e capacidade de 30 ml, adaptado, por meio de juntas esmerilhadas, a uma cubeta de quartzo, de caminho ótico igual a 1,000 cm. O recipiente era fechado com tampa de teflon (FIGURA 60).

Todas as medidas foram realizadas com soluções termoequilibradas a $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$. Partiu-se, nesta etapa, de volumes iguais a 5,00 ml de soluções tampão N_3^-/HN_3 . As soluções de diluição da amostra e do branco eram adicionadas através de bureta pistão.

FIGURA 60 - Cella de diluição utilizada nas medidas espectrofotométricas.

(a) tampa de teflon

(b) dispositivo de diluição, com juntas esmerilhadas.

(c) cubeta de quartzo, de 1,000 cm de caminho ótico.

VI.1.3 - Condutometria

A titulação condutométrica foi realizada utilizando-se uma ponte de Wheatstone Metrohm Herisau, modelo E 382, e eletrodos de 1 cm^2 de platina platinizada. Partiu-se de 32,0 ml de solução de $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ 0,400 M e adições sucessivas de solução de NaN_3 3,904 M foram feitas com uso de uma bureta de pistão. A temperatura foi mantida em $25,0^\circ\text{C}$.

VI.2 - SOLUÇÕES E REAGENTES

VI.2.1 - Ácido perclórico

Para estudos potenciométricos a solução de ácido perclórico foi preparada a partir de reagente Merck. A solução concentrada após sofrer uma diluição adequada foi padronizada com hidróxido de sódio (Titrisol-Merck) e fenolftaleína como indicador.

VI.2.2 - Perclorato de sódio

Utilizou-se sal da Merck e Eastman purifica-

do através de recristalização. A solução preparada por dissolução em água era filtrada em funil de placa porosa e, a seguir, evaporada até atingir uma condição de super-saturação. A seguir, a solução ficava em repouso por 24 horas, à temperatura ambiente, para que houvesse a recristalização. Após filtração em funil de placa porosa o sal era colocado em cápsula de porcelana e deixado em dessecador por mais 24 horas. A seguir, o sal era colocado em estufa, à 100°C.

Preparava-se, então, a solução concentrada, ~ 7 M, e padronizava-se por gravimetria, colocando em três pesa-filtros alíquotas de volumes diferentes (3,0 ou 4,0 ml) e levando à estufa, a 110°C, até obter peso constante.

VI.2.3 - Azoteto de sódio

O sal, de procedência Fischer e Eastman, foi purificado por recristalização. Após dissolução em água quente, numa quantidade próxima do ponto de saturação, e filtração a quente, adicionou-se álcool etílico P.A. num volume igual ao da solução para recristalização do azoteto de sódio. Deixou-se em repouso durante umas 12 horas e filtrou-se. O sal foi lavado com álcool etílico e deixado sob vácuo, em dessecador com cloreto de cálcio, por aproximadamente 12 horas. A partir do sal preparava-se a solução concentrada e padronizava-se.

Para se fazer a padronização preparou-se uma solução mais diluída, ~ 0,1 M. Tomaram-se então porções de

25,00 ml e juntou-se 50,00 ml de solução de H_2SO_4 padronizada ($\sim 0,1 \text{ M}$). Após fervura para eliminação do HN_3 formado, titulou-se o ácido sulfúrico restante utilizando-se hidróxido de sódio padronizado.

VI.2.4 - Perclorato de cobalto

O perclorato de cobalto foi preparado tratando-se carbonato de cobalto com ácido perclórico $4,0 \text{ M}$, à temperatura ambiente. Deixou-se em agitação durante três dias e filtrou-se em funil de placa porosa. A adição de ácido perclórico foi feita de maneira a fornecer um excesso de aproximadamente 10^{-2} M , para evitar hidrólise do cobalto(II). A padronização foi feita por titulação com EDTA²⁵¹.

VI.2.5 - Perclorato de níquel

Sintetizou-se perclorato de níquel fazendo-se a reação de carbonato de níquel - "Baker Analyzed" - com ácido perclórico $4,0 \text{ M}$. A adição de ácido perclórico foi feita com um excesso de aproximadamente 10^{-2} M , a fim de evitar a hidrólise. Deixou-se sob agitação durante três dias, a frio. Após decantação filtrou-se em funil de placa porosa. A padronização foi efetuada por titulação com EDTA e por eletrodeposição na presença de sulfato de hidrazina para

evitar a oxidação anódica do tampão de amônia utilizado. Neste caso utilizou-se o Electrolytic analyzer da Sargent-Slomin.

A concentração de H^+ da solução de $Ni(ClO_4)_2$ foi determinada através de medidas de pH formal, para várias concentrações de $Ni(II)$.

P A R T E V I I

CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

O presente trabalho de tese permitiu chegar às seguintes conclusões, acrescidas de alguns comentários:

1. Em relação ao sistema $\text{Co(II)}/\text{N}_3^-$ encontra-se, através dos dados contidos na literatura, a determinação apenas da constante de estabilidade da espécie $\text{Co(N}_3\text{)}^+$. O complexo de Co(II) tetracoordenado pelo azoteto foi também identificado apresentando estrutura tetraédrica. Em relação à coloração dos complexos de Co(II) observa-se que, de maneira geral, os complexos octaédricos são rosa enquanto que os tetraédricos tem cor azul.

2. As condições empregadas neste trabalho permitiram determinar as constantes de estabilidade das espécies existentes em equilíbrio pois as soluções utilizadas apresentavam concentrações de azoteto variando numa ampla faixa (0 a 2,0 M). Para concentrações baixas de azoteto (em relação ao íon Co^{2+}) as soluções apresentavam-se com coloração vinho e chegavam à cor violeta e azul quando com excesso de ligante. Este fato coincide com o acima citado. O íon Co(II) hidratado que apresenta configuração octaédrica deve sofrer uma alteração estrutural chegando a tetraédrico quando coordenado a 4 íons azoteto. Essa mudança estrutural pode ser evidenciada também através da variação dos valores de K_1 (constantes parciais de formação), que seguem a seguinte ordem: $K_1 > K_2 > K_3 < K_4 > K_5$.

3. Verificou-se ainda ser fundamental a eliminação do oxigênio das soluções contendo o íon Co(II) , principalmente na presença de altas concentrações de azoteto. A oxidação a Co(II) leva à formação de complexos mais fortes¹⁴⁰

e ao aparecimento de cor marrom.

4. Na determinação dos valores da função $\bar{n}$ utilizaram-se os valores de pK individuais, ou seja, relativos a cada solução tampão N_3^-/HN_3 (pK condicional). A não utilização do valor médio de todos os pK determinados permitiu compensar uma série de fatores que podem provocar erros nas medidas de ΔpH , realizadas em soluções com concentrações e composições (equilíbrios) variáveis. O uso de valores de pK condicionais corrige as possíveis variações de potencial de junção resultantes da troca de íons perclorato por íons azoteto; variações de potencial assimétrico do eletrodo de vidro; desvios da resposta Nernstiana ou pequenas quantidades de hidróxido residual nas soluções estoque de azoteto de sódio.

5. Na obtenção da função $\Gamma_o(X)$ a partir do número médio de ligantes ($\bar{n}$), o processo de integração por cálculo da área relativa a pequenos incrementos de $\bar{n}$ e $\log|N_3^-|_2$ apresenta uma exatidão maior em relação ao método da pesagem do papel para integrar a área. Neste processo, erros de ordem física podem ser provocados, já que o mesmo se baseia no corte de trechos grandes de papel milimetrado limitados pelos eixos das ordenadas e abcissas e pela curva de formação. O corte de uma área conhecida de papel milimetrado, utilizada como padrão, também é afetada de erro. Verificou-se que a obtenção da massa padrão de papel era em média afetada de um desvio de 2%.

6. Quanto ao estudo teórico sobre a formação de complexos polinucleares (PARTE III) observou-se a predo-

minante aplicação de computadores de alta capacidade de programação e memória no cálculo de constantes de estabilidade, principalmente a partir da década de 1960. Os programas apresentados na literatura são de difícil elaboração e implantação já que exigem um amplo conhecimento de computação e um acesso facilitado a um computador. Cabe salientar que alguns programas permitem também obter as concentrações de equilíbrio de uma das espécies envolvidas na formação dos complexos. Além dos problemas citados, a utilização de processos computacionais exige um número muito grande de dados experimentais e homogeneamente distribuídos na faixa de concentrações em que se trabalha, caso contrário erros de ordem quantitativa ou mesmo qualitativa poderão ocorrer.

7. A formação de complexos polinucleares parece ser frequente nos sistemas onde ocorrem processos de hidrólise. Uma série muito grande de íons metálicos apresenta esse comportamento, não sendo possível associar esse fenômeno a determinadas estruturas eletrônicas.

8. Os sistemas constituídos por íons metálicos e outros ligantes que não o ânion hidroxila não apresentam a mesma frequência na formação de complexos polinucleares. Numa análise superficial parece que o fenômeno ocorre principalmente com íons de configuração eletrônica d^8 , como Rh(I), Ir(I), Au(I), Pd(II), Pt(II) e Ni(II). Encontra-se ainda o mesmo processo em íons d^{10} como Hg(I) e Cu(I). Um único exemplo foi encontrado com íons d^5 : Mn(II). Com exceção do íon Hg(I) observa-se ainda que, geralmente, a coordenação é feita entre os dois íons metálicos através de um ou mais ligantes ponte.

9. Em relação aos íons Ni(II) observa-se, através das informações contidas na literatura, a formação de complexos polinucleares, inclusive de espécies com ligantes mistos incluindo o íon azoteto. Verificou-se neste trabalho a formação de complexos polinucleares contendo somente os íons Ni(II) e N_3^- . Foram identificadas as seguintes espécies e determinadas suas constantes de formação:

mononucleares	binucleares	trinucleares
$Ni(N_3)^+$	$Ni_2(N_3)^{3+}$	$Ni_3(N_3)_4^{2+}$
$Ni(N_3)_2$	$Ni_2(N_3)_2^{2+}$	$Ni_3(N_3)_5^+$
$Ni(N_3)_3^-$	$Ni_2(N_3)_3^+$	$Ni_3(N_3)_6$
$Ni(N_3)_4^{=}$	$Ni_2(N_3)_4$	
	$Ni_2(N_3)_5^-$	
	$Ni_2(N_3)_6^{=}$	

10. No trabalho realizado por AHRLAND e AVSAR⁸⁸ encontra-se somente a formação de complexos mononucleares e o cálculo das constantes de estabilidade das espécies 1:1; 1:2 e 1:3. O tratamento dos dados foi feito até uma concentração de azoteto livre igual a ~ 120 mM. Conforme se observa nas curvas de formação obtidas neste trabalho (FIGURA 13), até $|N_3^-|_2 \approx 100$ mM não ocorre uma definição visível de diversas curvas. Pode-se concluir então pela predominância de complexos mononucleares. A análise mais detalhada dos dados não permite, entretanto, excluir a formação de outras espécies (polinucleares). A detecção da quarta espécie mono-

nuclear torna-se difícil já que a relação $C_{N_3^-}/C_{Ni(II)}$ não é suficientemente alta para possibilitar a sua formação. Finalmente, as constantes de estabilidade encontradas por AHRLAND e AVSAR apresentam valores mais altos que os obtidos na PARTE IV desta tese e estão afetados de erros (as segunda e terceira constantes) relativamente grandes.

11. O valor de β_{11} encontrado na PARTE IV apresenta uma excelente concordância com o valor encontrado por KUTNER e GALUS⁹¹ na mesma condição de força iônica (2,0 M), ajustada com $NaClO_4$ e a 20°C.

12. Em relação ao tipo de ligação formada nos complexos polinucleares de Ni(II) com N_3^- uma análise realizada por método Raman não deu evidências da existência de ligações metal-metal. A participação do azoteto como ligante ponte mostrou-se então mais favorável.

13. Considerando-se as condições experimentais utilizadas na PARTE IV pode-se, finalmente, concluir através da análise das FIGURAS 46 a 49 que o sistema Ni(II)/ N_3^- é basicamente constituído pelas seguintes espécies:

mononucleares: 1:1; 1:2 e 1:4

binucleares : 2:5 e 2:6

trinucleares : 3:5 e 3:6

RESUMO

ABSTRACT

GLOSSÁRIO DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

APÊNDICE

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

RESUMO

Desenvolveu-se sistemática de trabalho para coletar valores da função $\bar{n}$ vs. concentração de ligante e processos de cálculo de constantes de equilíbrio.

Os sistemas $\text{Co(II)}/\text{N}_3^-$ e $\text{Ni(II)}/\text{N}_3^-$ foram analisados com o objetivo de identificar os complexos formados e determinar as respectivas constantes de estabilidade. O estudo desses sistemas foi realizado a $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ e em força iônica 2,0 M ajustada com NaClO_4 .

Com base na formação de soluções tampão N_3^-/HN_3 e na variação de pH provocada pela adição do íon metálico Co(II) ou Ni(II) , realizou-se um estudo potenciométrico para cada um dos sistemas acima indicados. Estes estudos foram realizados numa ampla faixa de concentração analítica de azoteto (0 a 2,000 M) e para diversas concentrações do íon metálico, para possibilitar uma análise mais detalhada sobre a formação dos complexos.

Em relação ao sistema $\text{Co(II)}/\text{N}_3^-$ foi possível determinar a formação de cinco espécies mononucleares. As respectivas constantes de estabilidade foram calculadas por três métodos diferentes. A comparação dos desvios calculados para os valores de $\bar{n}$ obtidos a partir de cada um dos três conjuntos de constantes permitiu decidir pelo seguinte conjunto de constantes:

$$\begin{aligned}\beta_1 &= 5,67 \pm 0,20 \quad \text{M}^{-1} \\ \beta_2 &= 19,5 \pm 2,1 \quad \text{M}^{-2}\end{aligned}$$

$$\beta_3 = 6,52 \pm 4,66 \text{ M}^{-3}$$

$$\beta_4 = 15,8 \pm 2,0 \text{ M}^{-4}$$

$$\beta_5 = 4,83 \pm 0,31 \text{ M}^{-5}$$

Num comportamento diverso ao dos íons Co(II) o níquel levou à formação de complexos polinucleares. Realizou-se então um estudo monográfico envolvendo aspectos estruturais, qualitativos e quantitativos sobre a formação de complexos polinucleares.

O sistema Ni(II)/N₃⁻ foi então analisado através do método potenciométrico citado mas em condições que permitiram a obtenção de um número maior de dados experimentais em relação ao sistema Co(II)/N₃⁻, para tornar possível a determinação da composição assim como o cálculo das constantes de estabilidade das espécies existentes em equilíbrio.

Dois métodos de cálculo foram utilizados, adotando-se o seguinte conjunto de constantes de equilíbrio:

mononucleares

$$\text{Ni}(\text{N}_3)^+ \quad \beta_{11} = 5,80$$

$$\text{Ni}(\text{N}_3)_3^- \quad \beta_{13} = 7,54$$

$$\text{Ni}(\text{N}_3)_2 \quad \beta_{12} = 9,69$$

$$\text{Ni}(\text{N}_3)_4^= \quad \beta_{14} = 534$$

binucleares

$$\text{Ni}_2(\text{N}_3)^{3+} \quad \beta_{21} = 4,06$$

$$\text{Ni}_2(\text{N}_3)_4 \quad \beta_{24} = 2,06 \times 10^4$$

$$\text{Ni}_2(\text{N}_3)_2^{2+} \quad \beta_{22} = 31,8$$

$$\text{Ni}_2(\text{N}_3)_5^- \quad \beta_{25} = 2,30 \times 10^5$$

$$\text{Ni}_2(\text{N}_3)_3^+ \quad \beta_{23} = 173$$

$$\text{Ni}_2(\text{N}_3)_6^= \quad \beta_{26} = 7,15 \times 10^5$$

trinucleares

Três estudos complementares foram realizados para o sistema Ni(II)/N_3^- . A utilização de métodos espectrofotométrico e potenciométrico em condições de excesso de metal em relação ao ligante permitiu determinar as constantes de estabilidade das espécies mono e binucleares mais simples: NiN_3^+ e $\text{Ni}_2\text{N}_3^{3+}$.

O método espectrofotométrico forneceu um valor de $\beta_{11} = 6,90 \text{ M}^{-1}$, enquanto que o segundo método forneceu $\beta_{11} = 7,53 \pm 0,10 \text{ M}^{-1}$ e $\beta_{21} = 4,29 \pm 0,15 \text{ M}^{-2}$. Medidas espectrofotométricas realizadas nas condições do segundo método permitiram calcular as absorvidades molares das duas espécies, em cinco comprimentos de onda na faixa do ultravioleta. No comprimento de onda de absorção máxima dos complexos (293 nm) os valores de ϵ encontrados foram os seguintes:

$$\epsilon_{11} = 362 \quad \text{e} \quad \epsilon_{21} = 475 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}.$$

Finalmente, um estudo condutométrico feito em alta concentração de Ni(II) (0,4 M) e para concentrações variáveis de azoteto permitiu identificar a formação da espécie $\text{Ni}_2(\text{N}_3)_5^-$.

Fez-se uma série de diagramas de distribui-

ção, os quais mostraram as contribuições de cada espécie em função do ligante e, eventualmente, da concentração total do íon metálico (sistemas polinucleares).

ABSTRACT

A systematic approach in order to obtain $\bar{n}$ data vs. free ligand concentration was developed as well as calculation procedures for treatment of the data to obtain stability constants.

The $\text{Co(II)}/\text{N}_3^-$ and $\text{Ni(II)}/\text{N}_3^-$ systems were analysed with the purpose to identify the formed complexes and to compute its stability constants. The equilibria studies were performed at $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ and 2.0 M ionic strength maintained with NaClO_4 .

The pH change in azide/hydrazoic acid buffers caused by the metal cation addition was the basis of the potentiometric method to study the complex formation. A wide range of azide concentration was used at several metal cation (cobalt or nickel) concentration in order to provide reliable results.

With regard to the $\text{Co(II)}/\text{N}_3^-$ system the formation of five stepwise complexes was detected. The stability constants were computed from three different calculation procedures. The best set of formation constants is:

$$\begin{aligned}\beta_1 &= 5.67 \pm 0.20 \text{ M}^{-1} \\ \beta_2 &= 19.5 \pm 2.1 \text{ M}^{-2} \\ \beta_3 &= 6.52 \pm 4.66 \text{ M}^{-3} \\ \beta_4 &= 15.8 \pm 2.0 \text{ M}^{-4} \\ \beta_5 &= 4.83 \pm 0.31 \text{ M}^{-5}\end{aligned}$$

The nickel(II)/azide system presented a quite different behaviour as compared with the cobalt(II) one, as extensive polynuclear complex formation is attained. A monographic study about this kind of complex formation seemed interesting to be included in this thesis.

An extensive study of the nickel(II)/azide system was performed at conditions which provide enough experimental data to be treated on basis of polynuclear complex formation.

Two different calculation procedures lead to the following set of equilibrium constant:

mononuclear

binuclears

trinuclears

Two complementary studies, potentiometric and spectrophotometric, were performed at high metal cation/ligand ratio in order to create conditions for the existence of only a few species as $\text{Ni}(\text{N}_3)^+$ and $\text{Ni}_2(\text{N}_3)^{3+}$. β_{11} from spectrophotometric method is 6.90 M^{-1} ; from potentiometric method β_{11} is $7.53 \pm 0.10 \text{ M}^{-1}$ and β_{21} is $4.29 \pm 0.15 \text{ M}^{-2}$. The molar absorptivities at λ_{max} , 293 nm, was calculated as $\epsilon_{11} = 362 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l}$ and $\epsilon_{21} = 475 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l}$.

Finally a conductometric titration of 0.4 M nickel(II) with 3.9 M sodium azide showed a high contribution of $\text{Ni}_2(\text{N}_3)_5^-$ in agreement with the potentiometric study.

A series of distribution diagrams were plotted in order to have the percent contribution of each species vs. the ligand concentration and, eventually, vs. the metal concentration when polynuclear complexes are formed.

GLOSSÁRIO DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

a	atividade
ap.	aparente
Λ	absorbância
Λ^*	absorbância de C_M mais C_X
Λ'	absorbância de C_M
$\text{\AA}$	angstrom
AN	acetonitrila
b	caminho ótico ou binuclear
calc.	calculado
cm^2	centímetro quadrado
"core"	parte fixa de um complexo "core + links"
corr.	corrigido
cpx.	complexado
C'	concentração analítica de uma espécie na solução estoque.
C_M	concentração analítica do íon metálico
C_{pq}	concentração da espécie $M_p X_q$
	concentração de equilíbrio
_x	concentração de equilíbrio numa determinada etapa x.
d	desvio ou diferença
$\bar{d}$	média dos desvios
d_i	desvio de um valor calculado, em relação ao experimental.
dtb	ditiobenzoato
dtpa	ditiofenilacetato
DMA	N,N-dimetilacetamida

DMSO	dimetilsulfóxido
D ₂ O	água pesada
exp.	experimental
E	potencial
E _a	potencial assimétrico
E _j	potencial de junção
E _{1/2}	potencial de meia onda
E _%	erro percentual
Et	radical etileno
EDTA	etilenodiaminotetraacetato
f	fator de correção para diluição
f _i	fator de nivelamento do grau de complexação
F	Faraday = 96487 Coulombs
F _O	grau de complexação para complexos polinucleares
F _n	funções sucessivas de Leden para complexos polinucleares.
F _p	grau de complexação de complexos polinucleares (exceto os mononucleares).
F _O (X)	grau de complexação = C _M / M
F _O (X) _{máx.}	valor máximo alcançado para o grau de complexação.
F _n ^b (X)	funções sucessivas de Leden para complexos binucleares.
F _n ^m (X)	funções sucessivas de Leden para complexos mononucleares.
F _n ^t (X)	funções sucessivas de Leden para complexos trinucleares.
g	grama
h	concentração de íons H ⁺
HP	Hewlett-Packard
I	força iônica

K	fator de proporcionalidade entre pH e potencial
K_a	constante de ionização ácida ou de associação
$K_{a(2a)}$	constante de associação para formação de espécie binuclear (dimerização).
$K_{a(3q)}$	constante de associação para formação de espécies trinucleares (trimerização).
$K_{a(q+r)}$	constante de associação de espécies $Ni(N_3)_q + Ni(N_3)_r$.
K_n	constante parcial de formação de espécies MX_n
K_{pq}	constante parcial de formação para complexos polinucleares.
l	litro
"links"	unidades que se repetem
log	logarítmo com base 10
ln	logarítmo com base e
L	ligante
L'	ligante diferente de L
m	massa ou mononuclear
ml	mililitro
mM	milimolar
M	metal ou molar
Me	metal
$ML_nL'_n$	complexo misto
MX_n	complexos mononucleares
$M(X_tM)_n$	complexos "core + links"
M_pX_q	complexos polinucleares
$\bar{n}$	número médio de ligantes
nm	nanometro
N	número de valores de um conjunto
ohm	unidade de resistência

pág.	página
pH	antilog da concentração hidrogeniônica
pH ₁	pH de uma solução tampão sem adição de íon metálico.
pH ₂	pH de uma solução tampão com adição de íon metálico.
pK	antilog da constante de ionização
py	piridina
P	valor máximo de p em complexos $M_p X_q$
PDC	carbonato de propanodiol-1,2
Q	valor máximo de q em complexos $M_p X_q$
r ²	coeficiente de determinação (mínimos quadrados)
R	radical orgânico ou constante universal dos gases (8,314 volt.coulomb.K ⁻¹ .mol ⁻¹).
Ref.	referência
s _d	desvio padrão
s _{$\bar{n}$}	desvio dos valores de $\bar{n}$
s _{pH}	margem de erro atribuída às medidas de pH
S	soma de complexidade (Leden) ou função residual no cálculo por mínimos quadrados ou fator de proporcionalidade entre pH e potencial.
t	trinuclear ou valor tabelado do teste "student" ou espaçamento entre as curvas de formação paralelas para sistemas com complexos polinucleares.
tot	total
trien	triétilenotetraamina
TMP	fosfato de trimetila
u	definido por $ M \cdot X ^t$
vs.	versus (contra)
V	volume

V_{H^+}	volume de solução de H^+ injetado
V_M	volume de solução do íon metálico injetado
$V_{N_3^-}$	volume inicial de solução de azoteto
V_T	volume total
X	ligante
y	definido por Z/t
y_{pq}	constante genérica característica da espécie $M_p X_q$
Z	número médio de ligantes para complexos polinucleares.
α	relação $ X /C_X$ ou fator de nivelamento de equações simultâneas.
α_o	inverso do grau de complexação - $F_o(X)$
α_j	grau de formação da espécie MX_j
α_{pq}	grau de formação da espécie $M_p X_q$
β	relação $ M /C_M$
$\beta_{ap.}$	constante de equilíbrio aparente
β_n	constante global de formação de MX_n
$\bar{\beta}_n$	média dos valores de β_n
$\beta_n(af.)$	β_n afetada de um desvio
β_{pq}	constante global de formação de complexos $M_p X_q$
β_{1n}	constante de formação de complexos mononucleares
β_{2n}	constante de formação de complexos binucleares
β_{3n}	constante de formação de complexos trinucleares
γ	coeficiente de atividade
Δ	variação
ϵ	absortividade molar ($cm^{-1}.mol^{-1}.l$)
ϵ_o	absortividade molar de M

ϵ_1	absortividade molar da espécie MX
η	logarítmo da relação $C_M/ M $
λ	comprimento de onda
Σ	somatório

APÊNDICE

Este apêndice reúne os principais programas de cálculo utilizados no desenvolvimento da presente tese.

1. PROGRAMA PARA CÁLCULO DE $|N_3^-|_2$ e $\bar{n}$.

A. LISTAGEM

001 *LBLA	032 $P \nrightarrow S$	063 FO?	094 -
002 DSP4	033 ST00	064 PRTX	095 FO?
003 FIX	034 FO?	065 ST09	096 PRTX
004 RCLA	035 PRTX	066 RCLE	097 RCLI
005 RCLB	036 RCL3	067 CHS	098 +
006 +	037 RCLC	068 10^x	099 RCL6
007 RCLC	038 x	069 ST-0	100 ÷
008 +	039 RCL6	070 RCLI	101 FIX
009 ST06	040 ÷	071 -	102 PRTX
010 FO?	041 ST06	072 SCI	103 RCL5
011 PRTX	042 FO?	073 STOI	104 RCLE
012 SCI	043 PRTX	074 FO?	105 +
013 RCL1	044 RCLD	075 PRTX	106 RCL9
014 RCLA	045 CHS	076 $P \nrightarrow S$	107 -
015 x	046 10^x	077 RCLO	108 RCLO
016 RCL6	047 STOI	078 -	109 LOG
017 ÷	048 ST-8	079 STOI	110 +
018 ST07	049 ST+0	080 $P \nrightarrow S$	111 10^x
019 RCL4	050 RCL8	081 RCLO	112 RCL7
020 RCLB	051 FO?	082 FO?	113 $X \nrightarrow Y$
021 x	052 PRTX	083 PRTX	114 -
022 RCL6	053 ST-7	084 LOG	115 RCLI
023 ÷	054 ST+0	085 RCLE	116 +
024 ST08	055 RCL7	086 +	117 RCL6
025 RCL2	056 FO?	087 RCL9	118 ÷
026 RCLC	057 PRTX	088 -	119 -
027 x	058 ÷	089 10^x	120 PRTX
028 RCL6	059 LOG	090 FO?	121 SPC
029 ÷	060 RCLD	091 PRTX	122 RTN
030 $P \nrightarrow S$	061 +	092 RCL7	123 R/S
031 ST00	062 FIX	093 $X \nrightarrow Y$	

B. INSTRUÇÕES

(1) Gravar o programa

(2) Dados de armazenamento:

$V_{N_3^-}$	STO A	$C_{N_3^-}'$	STO 1
V_{H^+}	STO B	$ H^+ _M$	STO 2
V_M	STO C	C_M'	STO 3
pH_1	STO D	C_{H^+}'	STO 4
pH_2	STO E	s_{pH}	STO 5

(3) Pressionar comando A

(4) Dados de saída, na seguinte ordem:

V_T ; $C_{H^+,M}$; C_M ; $|HN_3|_1$; $|N_3^-|_1$;
 pK ; $\Delta |H^+|$; $|HN_3|_2$; $|N_3^-|_2$; $\Delta |N_3^-|$; $\bar{n}$; $\Delta \bar{n}$.

2. OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS DE UM POLINÔMIO DE SEGUNDO GRAU, PELO MÉTODO DOS MÍNIMOS QUADRADOS.

A. EQUAÇÕES E MATRIX UTILIZADAS

equação: $y = a + bx + cx^2$

$$\begin{aligned} \text{matrix : } \Sigma y &= \begin{bmatrix} a \\ a \\ a \end{bmatrix} N + \begin{bmatrix} b \\ b \\ b \end{bmatrix} \Sigma x + \begin{bmatrix} c \\ c \\ c \end{bmatrix} \Sigma x^2 \\ \Sigma xy &= \begin{bmatrix} a \\ a \\ a \end{bmatrix} \Sigma x + \begin{bmatrix} b \\ b \\ b \end{bmatrix} \Sigma x^2 + \begin{bmatrix} c \\ c \\ c \end{bmatrix} \Sigma x^3 \\ \Sigma x^2 y &= \begin{bmatrix} a \\ a \\ a \end{bmatrix} \Sigma x^2 + \begin{bmatrix} b \\ b \\ b \end{bmatrix} \Sigma x^3 + \begin{bmatrix} c \\ c \\ c \end{bmatrix} \Sigma x^4 \end{aligned}$$

coeficiente de correlação:

$$r^2 = \frac{a\Sigma y + b\Sigma xy + c\Sigma x^2 y - 1/N(\Sigma y)^2}{\Sigma (y^2) - 1/N(\Sigma y)^2}$$

B. LISTAGEM DO PROGRAMA

001	*LBLA	056	RCLC	111	x	166	ST-7
002	STOA	057	x	112	RCLI	167	RCL3
003	R↓	058	RCLE	113	x	168	RCL1
004	STOB	059	x	114	STO6	169	x
005	RCLA	060	ST+4	115	RCL0	170	RCLE
006	ST+0	061	RCLC	116	RCLE	171	x
007	X ²	062	X ²	117	x	172	ST-7
008	ST+8	063	RCLI	118	RCLD	173	RCL0
009	RCLA	064	x	119	x	174	RCLD
010	RCLB	065	ST-4	120	ST+6	175	X ²
011	x	066	RCL3	121	RCLD	176	x
012	ST+1	067	RCLE	122	RCLC	177	ST-7
013	RCLB	068	X ²	123	x	178	RCL5
014	X ²	069	x	124	RCL2	179	RCL4
015	RCLA	070	ST-4	125	x	180	÷
016	x	071	RCLD	126	ST+6	181	STOA
017	ST+2	072	3	127	RCL0	182	PRTX
018	1	073	y ^x	128	RCLC	183	RCL6
019	ST+3	074	ST-4	129	x	184	RCL4
020	RCLB	075	RCL0	130	RCLI	185	÷
021	ST+4	076	RCLD	131	x	186	STOB
022	RCLB	077	x	132	ST-6	187	PRTX
023	X ²	078	RCLI	133	RCL3	188	RCL7
024	ST+5	079	x	134	RCLE	189	RCL4
025	RCLB	080	STO5	135	x	190	÷
026	3	081	RCLC	136	RCL2	191	STOC
027	y ^x	082	RCLE	137	x	192	PRTX
028	ST+6	083	x	138	ST-6	193	RCLA
029	RCLB	084	RCL2	139	RCLD	194	RCL0
030	4	085	x	140	X ²	195	x
031	y ^x	086	ST+5	141	RCL1	196	STO9
032	ST+7	087	RCLD	142	x	197	RCLB
033	RTN	088	RCL1	143	ST-6	198	RCL1
034	*LBLB	089	x	144	RCL3	199	x
035	RCL4	090	RCLE	145	RCLD	200	ST+9
036	STOC	091	x	146	x	201	RCLC
037	RCL5	092	ST+5	147	RCL2	202	RCL2
038	STOD	093	RCLC	148	x	203	x
039	RCL6	094	RCL1	149	STO7	204	ST+9
040	STOE	095	x	150	RCLC	205	RCL0
041	RCL7	096	RCLI	151	RCL1	206	X ²
042	STOI	097	x	152	x	207	RCL3
043	RCL3	098	ST-5	153	RCLD	208	÷
044	RCLD	099	RCL0	154	x	209	ST-9
045	x	100	RCLE	155	ST+7	210	RCL8
046	RCLI	101	X ²	156	RCL0	211	RCL0
047	x	102	x	157	RCLC	212	X ²
048	STO4	103	ST-5	158	x	213	RCL3
049	RCLC	104	RCLD	159	RCLE	214	÷
050	RCLE	105	X ²	160	x	215	-
051	x	106	RCL2	161	ST+7	216	RCL9
052	RCLD	107	x	162	RCLC	217	X↗Y
053	x	108	ST-5	163	X ²	218	÷
054	ST+4	109	RCL3	164	RCL2	219	PRTX
055	RCLD	110	RCL1	165	x	220	RTN

C. INSTRUÇÕES

(1) Gravar o programa

(2) Obtenção da matrix 3 x 3

1. Dados de armazenamento e comando:

x_1 pressionar a tecla ENTER

y_1 pressionar comando A

x_2 pressionar a tecla ENTER

y_2 pressionar comando A

$\vdots$

x_N pressionar a tecla ENTER

y_N pressionar comando A

(3) Resolução da matrix 3 x 3 :

1. pressionar comando B

2. dados de saída:

a; b; c; r^2

3. PROGRAMA PARA CÁLCULO DE $|\text{Ni}^{2+}|$ e $|\text{N}_3^-|$, EM APROXIMAÇÕES SUCESSIVAS.

A. LISTAGEM

001	*LBLA	026	x
002	RCLD	027	RCLE
003	x^2	028	RCLB
004	RCLI	029	x
005	x	030	1
006	STO1	031	+
007	RCLD	032	x^2
008	RCLE	033	+
009	x	034	$\sqrt{x}$
010	ST+1	035	RCLE
011	1	036	RCLB
012	ST+1	037	x
013	RCLA	038	1
014	RCL0	039	+
015	-	040	-
016	RCL1	041	4
017	$\div$	042	$\div$
018	STOB	043	RCLI
019	PRTX	044	$\div$
020	8	045	RCLB
021	RCLI	046	$\div$
022	x	047	STOD
023	RCLB	048	PRTX
024	x	049	SPC
025	RCLC	050	GSBA
		051	R/S

B. INSTRUÇÕES

(1) Gravar o programa

(2) Dados de armazenamento:

β_{11} STO E

β_{21} STO I

$|\text{HN}_3|$ STO O

$C_{\text{N}_3^-}$ STO A, STO B

$C_{\text{Ni}^{2+}}$ STO C, STO D

(3) Informar à calculadora o número de algarismos significativos.

(4) Pressionar comando A

(5) Dados de saída:

$|\text{N}_3^-|$, em primeira aproximação

$|\text{Ni}^{2+}|$, em primeira aproximação

$|\text{N}_3^-|$, em segunda aproximação

$|\text{Ni}^{2+}|$, em segunda aproximação

⋮

Quando forem atingidos valores constantes de $|\text{N}_3^-|$ e

$|\text{Ni}^{2+}|$, PRESSIONAR A TECLA R/S.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

001. SENISE, P. - "Sobre a reação entre íons de cobalto(II) e íon azoteto". Tese apresentada na Faculdade de Filosofia de Ciências e Letras da Universidade de São Paulo, São Paulo (1955).
002. SENISE, P. - An. Assoc. Brasil. Quím., 18, 77 (1959).
003. SENISE, P. e NEVES, E.A. - J. Am. Chem. Soc., 83, 4146 (1961).
004. SENISE, P. e NEVES, E.A. - Anal. Chim. Acta, 48, 177 (1969).
005. SENISE, P. e NEVES, E.A. - J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 351 (1971).
006. NEVES, E.A. e SENISE, P. - J. Inorg. Nucl. Chem., 34, 1915 (1972).
007. NEVES, E.A. - "Estudos sobre a reação entre íons azoteto e cátions metálicos em meio aquoso". Tese orientada pelo Prof. P. Senise, Faculdade de Filosofia de Ciências e Letras da USP, São Paulo (1965).
008. NEVES, E.A. - J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 571 (1971).
009. FRANCO, D.W. - "Sobre a formação de complexos de pseudo-haleto, 1,2,3,4-tiatriazol-5-tiolato, $CS_2N_3^-$, com íons metálicos em meio aquoso". Tese orientada pelo Prof. E.A. Neves, Instituto de Química da USP, São Paulo (1972).

010. OLIVEIRA, E. - "Aproveitamento analítico da reação de cobre(II)/azoteto, equilíbrios e dados termodinâmicos". Tese orientada pelo Prof. E.A. Neves, Instituto de Química, USP, São Paulo (1974).
011. MAZO, L.H. - "Estudos potenciométricos no sistema tiocianato - tiocianogênio". Dissertação orientada pelo Prof. E.A. Neves, Instituto de Química, USP, São Paulo (1978).
012. MENDICELLI, V.L.S.L. - "Equilíbrios no sistema cobalto(II)/tiocianato". Dissertação orientada pelo Prof. E.A. Neves, Instituto de Química, USP, São Paulo (1980).
013. NEVES, E.A., OLIVEIRA, E. e SANTOS, Z.L. - Talanta, 27, 609 (1980).
014. ANDRADE, J.F. - "Estudo espectrofotométrico e aproveitamento analítico das reações do íon azoteto com cobre(II) e ferro(III). Formação de complexos e equilíbrios". Tese orientada pelo Prof. E.A. Neves, Instituto de Química, USP, São Paulo (1981).
015. POLITO, W.L. - "Estudos oxidimétricos e eletroanalíticos do íon 1,2,3,4-tiatriazol-5-tiolato, $CS_2N_3^-$ ". Tese orientada pelo Prof. E.A. Neves, Instituto de Química, USP, São Paulo (1983).
016. GODINHO, O.E.S. - "Estudos de reações de íons metálicos com íons azoteto em solução aquosa e seu aproveitamento analítico". Tese orientada pelo Prof. P. Senise, Faculdade de Filosofia de Ciências e Letras, USP,

São Paulo (1969).

017. TOKORO, R. - "A existência de onda catalítica no sistema cobalto(II)/azoteto/ácido azotídrico". Dissertação orientada pelo Prof. E.A. Neves, Instituto de Química, USP, São Paulo (1974).
018. TOKORO, R. - "Estudos sobre a redução polarográfica de ácido azotídrico e das condições de aparecimento de ondas catalíticas". Tese orientada pelo Prof. E.A. Neves, Instituto de Química, USP, São Paulo (1976).
019. GRIESS, P. - Ann., 137, 39 (1866).
020. CURTIUS, T. - Ber., 23, 3023 (1890).
021. DENNIS, L.M. e BROWNE, A.W. - J. Am. Chem. Soc., 26, 577 (1904).
022. TURRENTINE, J.W. e MOORE, R.L. - J. Am. Chem. Soc., 34, 385 (1912).
023. Id., ibid., 34, 375 (1912).
024. BROWNE, A.W. et al. - J. Am. Chem. Soc., 45, 2541 (1923).
025. BIRCKENBACH, L. e KELLERMANN, K. - Ber., 58, 786 (1925).
026. WALDEN, P. e AUDRIETH, L.F. - Chem. Rev., 5, 339 (1928).
027. SNEED, M.C., MAYNARD, J.L. e BRASTED, R.C. - "Comprehensive Inorganic Chemistry". Vol. 3, D. Van Nostrand Company, Inc., New York (1954), p. 223.
028. AUDRIETH, L.F. - Chem. Rev., 15, 169 (1934).

029. MELLOR, J.W. - "Inorganic and Theoretical Chemistry".
Vol. 8, Longmans, London (1962) p. 328.
030. EVANS, B.L., YOFFE, A.D. e GRAY, P. - Chem. Rev., 59,
515 (1959).
031. GRAY, P. - Quart. Rev., 17, 441 (1963).
032. PATAI, S. - "The chemistry of the azido group". John
Wiley & Sons, London (1971) 626 p.
033. FISCHER, E. - Ann., 190, 67 (1878).
034. LANGMUIR, I. - J. Am. Chem. Soc., 41, 1543 (1919).
035. HENDRICKS, S.B. e PAULING, L. - J. Am. Chem. Soc., 47,
2904 (1925).
036. JOLLY, W.L. - "The Inorganic Chemistry of Nitrogen". W.
A. Benjamin, Inc., New York (1964), p. 62.
037. LAGOWSKI, J.J. - "Modern Inorganic Chemistry", Marcel
Dekker, Inc., New York (1973) 806 p.
038. MÜLLER, U. - "Structure and Bonding 14 - Inorganic Che-
mistry". Ed. Dunitz, Springer-Verlag, New York (1973)
p. 141.
039. DORI, Z. e ZIOLO, R.F. - Chem. Rev., 73, 247 (1973).
040. BECK, W., FEHLHAMMER, W.P., PÖLLMANN, P., SCHUIERER, E.
e FELDL, K. - Chem. Ber., 100, 2335 (1967).
041. BECK, W., FEHLHAMMER, W.P., PÖLLMANN, P. e TOBIAS, R.S. -
Inorg. Chim. Acta, 2, 467 (1968).

042. FEHLHAMMER, W.P., BECK, W. e PÖLLMANN, P. - Chem. Ber., 102, 3903 (1969).
043. FEHLHAMMER, W.P. e DAHL, L.F. - J. Am. Chem. Soc., 94, 3377 (1972).
044. SNELLGROVE, R. e KING, E.L. - J. Am. Chem. Soc., 84, 4609 (1962).
045. HAIM, A. - ibid., 88, 2324 (1966).
046. ZIOLO, R.F., GAUGHAN, A.P., DORI, Z., PIERPONT, C.G. e EISENBERG, R. - Inorg. Chem., 10, 1289 (1971).
047. NELSON, J. e NELSON, S.M. - J. Chem. Soc. (A), 1597 (1969).
048. NORBURY, A.H. e SINHA, A.I.P. - J. Chem. Soc., 1598 (1968).
049. BENREATH, A. - Z. anorg. chem., 54, 328 (1908).
050. HANTZSCH, A. e SHIBATA, Y. - Z. anorg. chem., 73, 309 (1912).
051. MARSH, J.E. - Chem. News, 109, 171 (1914).
052. ALLEN, F.J. e MIDDLETON, A.R. - Proc. Indiana Acad. Sci., 153 (1922).
053. HANTZSCH, A. - Z. anorg. allgem. chem., 159, 273 (1927).
054. MIEZIS, A. - Acta Chem. Scand., 27, 3801 (1973).
055. BJERRUM, J., HALONIN, A.S. e SKIBSTED, L.H. - Acta Chem. Scand. A, 29, 326 (1975).

056. BOBTELSKY, M. e SPIEGLER, K.S. - J. Chem. Soc., 143
(1949).
057. CURTIUS, T. e RISSOM, J. - J. prakt. chem., |2| 58, 292
(1898).
058. CURTIUS, T. e DARAPSKY, A. - J. prakt. chem., |2| 61,
418 (1900).
059. WÖHLER, L. e MARTIN, F. - Ber., 50, 586 (1917).
060. SENISE, P. - Mikrochim. Acta, 5, 640 (1957).
061. SENISE, P. - J. Am. Chem. Soc., 81, 4196 (1959).
062. SAINI, G. e OSTACOLI, G. - J. Inorg. Nucl. Chem., 8,
346 (1958).
063. IRVING, H.M. e WILLIAMS, R.J.P. - J. Chem. Soc., 3192
(1953).
064. GEORGE, P., McCLURE, D.S., GRIFFITH, J.S. e ORGEL, L.E. -
J. Chem. Phys., 24, 1269 (1956).
065. COTTON, F.A. e GOODGAME, M. - J. Am. Chem. Soc., 83,
1777 (1961).
066. COTTON, F.A., GOODGAME, D.M.L. e GOODGAME, M. - J. Am.
Chem. Soc., 83, 4690 (1961).
067. LEVER, A.B.P. - "Inorganic Electronic Spectroscopy".
Ed. M.F. Lippert, Elsevier Publishing Company, Ams-
terdam (1968) p. 322.
068. GUTMANN, V e LEITMANN, O. - Mh. Chem., 97, 926 (1967).

069. ABU-EITTAH, R. e ARAFA, G. - J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 3337 (1970).
070. SENISE, P. e GODINHO, O.E.S. - J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 3641 (1970).
071. GODINHO, O.E.S. e STEIN, E. - Z. Phys. Chemie, 259, 161 (1978).
072. SENISE, P. e NEVES, E.A. - An. Acad. Brasil. Ciênc., 41, 333 (1969).
073. TOKORO, R. e NEVES, E.A. - J. Electroanal. Chem., 125, 115 (1981).
074. CARLIN, R.L. - "Transition Metal Chemistry". Ed. Richard L. Carlin, Edward Arnold (Publishers) Ltd., London, Vol. 1 (1965) p. 1.
075. ORIOLI, P.L. - Coord. Chem. Rev., 6, 285 (1971).
076. SACCONI, L. - Coord. Chem. Rev., 8, 351 (1972).
077. NISHIDA, Y. e KIDA, S. - Coord. Chem. Rev., 27, 275 (1979).
078. HAY, R.W. - Coord. Chem. Rev., 35, 85 (1981).
079. CSÁSZÁR, J. e BALOG, J. - Nature, 188, 402 (1960).
080. MAGGIO, F., ROMANO, V. e PELLERITO, L. - J. Electroanal. Chem., 15, 227 (1967).
081. GUTMANN, V. e BARDY, H. - Z. anorg. allgem. chemie, 361, 213 (1968).

082. FRITZER, H.P. e TORKAR, K. - Mh. Chem., 99, 2333 (1968).
083. GODINHO, O.E.S. - Ref. 16, p. 35.
084. EGGHART, H.C. - J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 1538 (1969).
085. WERNER, K.V. e BECK, W. - Chem. Ber., 105, 3209 (1972).
086. ABU-EITTAH, R. e ELMABABATY, S. - Bul. Chem. Soc. Japan, 46, 3427 (1973).
087. ABU-EITTAH, R. e ELMABABATY, S. - J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 291 (1973).
088. AHRLAND, S. e AVSAR, E. - Acta Chem. Scand. A - 29, 881 (1975).
089. CAJA, J., MacDONALD, H.C., KIROWA-EISNER, E., McCOY, L.R. e MARK, H.B. - J. Phys. Chem., 76, 1170 (1972).
090. DANDOY, J. e GIERST, L. - J. Electroanal. Chem., 2, 116 (1961).
091. KUTNER, W. e GALUS, Z. - J. Electroanal. Chem., 51, 363 (1974).
092. TOKORO, R. - Ref. 17 - p. 20.
093. TOKORO, R. - Ref. 18 - p. 94.
094. JONASSEN, H.B. e DOUGLAS, B.E. - J. Am. Chem. Soc., 71, 4094 (1949).
095. SACCONI, L. - J. Chem. Soc., 1326 (1954).

096. GOODGAME, D.M.L. e VENANZI, L.M. - J. Chem. Soc., 616
(1963).
097. BALL, P.W. e BLAKE, A.B. - J. Chem. Soc. (A), 1415
(1969).
098. CHARALAMBOUS, J., FRAZER, M.J. e TAYLOR, F.B. - J. Chem.
Soc. D, 921 (1969).
099. SILLÉN, L.G. e MARTELL, A.E. - "Stability Constants of
Metal-Ion Complexes". Special Publication, N° 17.
Chemical Society, London (1964).
100. GAYER, K.H. e WOONTNER, L. - J. Am. Chem. Soc., 74,
1436 (1952).
101. SCHWAB, G.M. e POLYDOROPOULOS, K. - Z. anorg. chem.
274, 234 (1953).
102. VEPREK-SISKA, J. - Coll. Czech. Chem. Commun., 20, 1018
(1955).
103. CUTA, F., KSANDR, Z. e HEJTMÁNEK, M. - Coll. Czech. Chem.
Commun., 21, 1388 (1956).
104. ACHENZA, F. - Ann. Chim. (Rome) - 49, 624 (1959).
105. MAEDA, M., KOGURE, K. e OKAMOTO, M. - J. Inorg. Nucl.
Chem., 43, 2143 (1981).
106. KAWAI, T., OTSUKA, H. e OHTAKI, H. - Bull. Chem. Soc.
Japan, 46, 3753 (1973).
107. NYHOLM, R.S. - Chem. Rev., 53, 263 (1953).

108. SACCONI, L. - "Transition Metal Chemistry". Ed. Richard L. Carlin, Edward Arnold (Publishers), Ltd. London, Vol. 4 (1968), p. 199.
109. NAG, K. e CHAKRAVORTY, A. - Coord. Chem. Rev., 33, 87 (1980).
110. TOMLINSON, A.A.G. - Coord. Chem. Rev., 37, 221 (1981).
111. YATSIMIRSKII, K.B. e VASIL'EV, V.P. - "Instability Constants of Complex Compounds", Consultants Bureau, New York (1960).
112. BODLÄNDER, G. e FITTIG, R. - Z. phys. chem., 39, 597 (1902).
113. BJERRUM, J. - Chem. Rev., 46, 381 (1950).
114. BRØNSTED, J.N. e PEDERSEN, K. - Z. phys. chem., 103, 307 (1922).
115. BIEDERMANN, G. e SILLÉN, L.G. - Arkiv Kemi, 5, 425 (1952).
116. ROSSOTTI, F.J.C. e ROSSOTTI, H. - "The determination of Stability Constants", McGraw-Hill, New York (1961) 425 p.
117. BECK, M.T. - "Chemistry of Complex Equilibria". Van Nostrand C., London (1970) 285 p.
118. ROSSOTTI, H. - "The Study of Ionic Equilibria". Longman, London (1978) 193 p.

119. CROW, D.R. - "Polarography of Metal Complexes". Academic Press, New York (1969).
120. JONES, M.M. - "Elementary Coordination Chemistry". Prentice Hall Inc., London (1964).
121. BECK, M.T. - Ref. 117 - p. 33.
122. FRONAEUS, S. - Acta Chem. Scand., 4, 72 (1950).
123. LEDEN, I. - Z. phys. chem., A 188, 160 (1941).
124. BOND, A.M. - Coord. Chem. Rev., 6, 377 (1971).
125. TAVARES, R.G. - "Estudos potenciométricos e de solubilidade no sistema Iodo/Iodeto. Desenvolvimento de método de cálculo de constantes de equilíbrio". Tese orientada pelo Prof. E.A. Neves, Instituto de Química, USP, São Paulo (1981).
126. MILCKEN, N.C. - "Nova sistemática de Cálculo de Constante de Formação de Complexos Sucessivos Mononucleares, por Solução de Equações Simultâneas". Dissertação orientada pelo Prof. E.A. Neves, Instituto de Química, USP, São Paulo (1977) p. 27.
127. CHIERICE, G.O. - "Potencialidades Analíticas dos Sistemas $\text{UO}_2^{2+}/\text{N}_3^-$ e $\text{UO}_2^{2+}/\text{SCN}^-$. Estudos de Equilíbrio e Novas Idéias para Tratamento de Dados Experimentais". Tese orientada pelo Prof. E.A. Neves, Instituto de Química, USP, São Paulo (1979).
128. SANTOS, Z.L. - "Estudos eletroquímicos e espectrofotométricos de complexos de cobre(II) e cobre(I). No-

- vos procedimentos para tratamento de dados experimentais no cálculo de constantes de equilíbrio". Tese orientada pelo Prof. E.A. Neves, Instituto de Química, USP, São Paulo (1980).
129. GUTZ, I.G.R. - "Estudos de adsorção e de equilíbrios no sistema cádmio(II)/piridina/cloreto. Desenvolvimento de instrumentação". Tese orientada pelo Prof. E.A. Neves, Instituto de Química, USP, São Paulo (1978).
130. ANGNES, L. - "Estudos Potenciométricos e Espectrofotométricos dos Sistemas $\text{UO}_2^{++}/\text{SCN}^-$, H^+ e HNCS/SCN^- ". Dissertação orientada pelo Prof. E.A. Neves, Instituto de Química, USP, São Paulo (1981).
131. VELLOSO, N.C.F. - Tese em andamento.
132. PETERS, M.P. - "Estudos de equilíbrios em sistemas mistos Cobre(II)/Aminas Heterocíclicas/Azoteto e aproveitamento analítico". Tese orientada pelo Prof. E.A. Neves, Instituto de Química, USP, São Paulo (1980).
133. BATES, R.G. - "Electrometric pH Determinations". Chapman and Hall, London, 1954.
134. BRITTON, H.T.S. - "Hydrogen Ions", 4 th. ed., Chapman and Hall, London (1955) 476 p.
135. ROSSOTTI, H.S. - Talanta, 21, 809 (1974).
136. BATES, R.G. - CRC Critical Rev. Anal. Chem., 10, 247 (1981).

137. MOODY, G.I. e THOMAS, J.C.R. - Talanta, 19, 623 (1972).
138. BUTLER, J.M. - "Ionic Equilibrium - A Mathematical Approach", Addison-Wesley Pub. Comp., Inc., London (1964) p. 63.
139. PERRIN, D.D. e DEMPSEY, B. - "Buffers for pH and Metal Ion Control", Chapman and Hall Laboratory Manuals, (1974) p. 5.
140. NEVES, E.A. e SILVA, T.V. - "Proceedings of the 124th Annual Meeting of the American Chemical Society", Section CHAS, N°. 59, U.S.A. (1982).
141. BJERRUM, J. - Acta Chem. Scand., 18, 843 (1964).
142. BJERRUM, J. - Acta Chem. Scand., 27, 970 (1973).
143. ROSSOTTI, F.J.C. e ROSSOTTI, H. - Acta Chem. Scand., 9, 1166 (1955).
144. REYNOLDS, G.F. e SHALGOVSKY, H. - Anal. Chim. Acta, 10, 386 (1954).
145. GAIZER, F. - Coord. Chem. Rev., 27, 195 (1979).
146. BENNETT, C.A. e FRANKLIN, N.L. - "Statistical Analysis in Chemistry and Chemical Industry", Sponsored by the Committee on Applied Mathematical Statistics the National Research Council. John Wiley and Sons, Inc., New York (1954) p. 180.
147. BROSSET, C. - Arkiv Kemi, 1, 353 (1949).
148. SHELDON, J.C. - J. Chem. Soc., 1007 (1960).

149. HIETANEN, S. e SILLÉN, L.G. - Arkiv Kemi, 10, 103 (1956).
150. JONES, M.M. - Ref. 123 - p. 215.
151. LAGOWSKI, J.J. - Ref. 37 - p. 636.
152. HEIN, F. e DANIEL, W. - Z. anorg. allgem. chem., 234,
155 (1937).
153. KANE, R. - J. prakt. chem., 19, 405 (1840).
154. SRTÖMHOLM, D. - Z. anorg. chem., 84, 208 (1913).
155. PECSOK, R.L. e SAWYER, D.T. - J. Am. Chem. Soc., 78,
5496 (1956).
156. CHABEREK, S., FROST, A.E., DORAN, M.A. e BICKNELL, N.J.-
J. Inorg. Nucl. Chem., 11, 184 (1959).
157. HAWKINS, C.J. e PERRIN, D.D. - Inorg. Chem., 2, 839
(1963).
158. BOHIGIAN, T.A. e MARTELL, A.E. - Inorg. Chem., 4, 1264
(1965).
159. ZOMPA, L.J. e BOGUICKI, R.F. - J. Am. Chem. Soc., 88,
5186 (1966).
160. CHAN, S.I., KULA, R.J. e SAWYER, D.T. - J. Am. Chem.
Soc., 86, 377 (1964).
161. LANGER, H.G. - J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 767 (1964).
162. SCHMID, R.W. e REILLEY, C.N. - J. Am. Chem. Soc., 78,
5513 (1956).

163. SCHWARZENBACH, G. e ACKERMANN, H. - *Helv. Chim. Acta*, 31, 1029 (1948).
164. BECK, M.T. - Ref. 117 - p. 232.
165. WHITNEY, J.E. e DAVIDSON, N. - *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 2076 (1947).
166. Id., *ibid.*, 71, 3809 (1949).
167. McCONNELL, H. e DAVIDSON, N. - *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 3168 (1950).
168. Id., *ibid.*, 72, 5557 (1950).
169. EMELÉUS, H.J. e ANDERSON, J.S. - "Modern Aspects of Inorganic Chemistry", 3rd. ed., Routledge and Kegan Paul, London (1960) p. 246.
170. SILLÉN, L.G. - *Acta Chem. Scand.*, 8, 299 (1954).
171. Id., *ibid.*, 8, 318 (1954).
172. HIETANEN, S. e SILLÉN, L.G. - *Acta Chem. Scand.*, 8, 1607 (1954).
173. BIEDERMANN, G. e SILLÉN, L.G. - *Acta Chem. Scand.*, 10, 1011 (1956).
174. GRANÉR, F. e SILLÉN, L.G. - *Acta Chem. Scand.*, 1, 631 (1947).
175. HEDSTRÖM, B. - *Arkiv Kemi*, 6, 1 (1953).
176. BIEDERMANN, G., KILPATRICK, M., POKRAS, L. e SILLÉN, L. G. - *Acta Chem. Scand.*, 10, 1327 (1956).

191. EMELEÚS, H.J. e ANDERSON, J.S. - Ref. 171, cap. 5, 7 e 8.
192. WERNER, A. - Ber., 40, 2103 (1907).
193. Id., ibid., 40, 4434 (1907).
194. Id., ibid., 40, 4441 (1907).
195. SILLÉN, L.G. - Pure Applied Chem., 17, 55 (1968).
196. SPITALSKY, E. - Z. anorg. chem., 54, 265 (1907).
197. SASAKI, Y. - Acta Chem. Scand., 16, 719 (1962).
198. ILLINGWORTH, J.W. e KEGGIN, J.F. - J. Chem. Soc., 575 (1935).
199. HIETANEN, S. e SILLÉN, L.G. - Acta Chem. Scand., 13, 533 (1959).
200. WERNER, A. - Ber., 40, 4605 (1907).
201. WELLS, A.F. - "Structural Inorganic Chemistry", 3rd ed., Oxford University Press, London (1962), 1055 p.
202. KRAUSS, A. - Z. anorg. chem., 169, 273 (1928).
203. WEINLAND, R.F. e HOLTMEIR, H. - Z. anorg. chem., 173, 49 (1929).
204. WELLS, A.F. - Ref. 201 - p. 736.
205. GAUGHAN, A.P., ZIOLO, R.F. e DORI, Z. - Inorg. Chem., 10, 2776 (1971).

206. MASON, R., RUSHOLME, G.A., BECK, W., ENGELMANN, H.,
JOOS, K., LINDENBERG, B. e SMEDAL, H.S. - Chem.
Commun., 496 (1971).
207. CABLE, J.W. e SHELINE, R.K. - Chem. Rev., 56, 1 (1956).
208. BROSSET, C. - Acta Chem. Scand., 6, 910 (1952).
209. ROSSOTTI, F.J.C. e ROSSOTTI, H. - Acta Chem. Scand.,
10, 957 (1956).
210. KAKIHANA, H. e SILLÉN, L.G. - Acta Chem. Scand., 10,
985 (1956).
211. TOBIAS, R.S. - Acta Chem. Scand., 12, 198 (1958).
212. INGRI, N. e BRITO, F. - Acta Chem. Scand., 13, 1971
(1959).
213. OLIN, A. - Acta Chem. Scand., 14, 126 (1960).
214. BIEDERMANN, G. e CIAVATTA, L. - Acta Chem. Scand., 15,
1347 (1961).
215. INGRI, N. - Acta Chem. Scand., 16, 439 (1962).
216. HIETANEN, S. e SILLÉN, L.G. - Acta Chem. Scand., 22,
265 (1968).
217. GOBOM, S. - Acta Chem. Scand., A 30, 745 (1976).
218. SILLÉN, L.G. - Recueil, 75, 705 (1956).
219. INGRI, N. - Acta Chem. Scand., 17, 573 (1963).
220. INGRI, N. - Acta Chem. Scand., 17, 581 (1963).

221. DUNSMORE, H.S., HIETANEN, S. e SILLÉN, L.G. - Acta Chem. Scand., 17, 2644 (1963).
222. HIETANEN, S. e SILLÉN, L.G. - Acta Chem. Scand., 13, 1828 (1959).
223. BURKOV, K.A., LILIC, L.S. e SILLÉN, L.G. - Acta Chem. Scand., 19, 14 (1965).
224. SILLÉN, L.G. - Quart. Rev., 13, 146 (1959).
225. SILLÉN, L.G. - "Coordination Chemistry". Vol. I - ACS Monograph - A.E. Martell, ed.. Van Nostrand Reinhold Cp., New York (1971) cp. 9.
226. KLAUSEN, K.S. e LANGMYHR, F.J. - Anal. Chim. Acta, 28, 335 (1963).
227. KLAUSEN, K.S. - Anal. Chim. Acta, 44, 377 (1969).
228. BUDESINSKY, B. - J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 1345 (1969).
229. GARCIA, D.V.G., RAMIREZ, A.A. e CEBA, M.R. - Talanta, 26, 215 (1979).
230. FERRI, D., GRENTHE, I. e SALVATORE, F. - Acta Chem. Scand., A 35, 165 (1981).
231. OHMAN, L. e SJÖBERG, S. - Acta Chem. Scand., A 35, 201 (1981).
232. HEDSTRÖM, B. - Acta Chem. Scand., 9, 613 (1955).
233. SILLÉN, L.G. - Acta Chem. Scand., 15, 1981 (1961).

234. ROSSOTTI, F.J.C. e ROSSOTTI, H. - Ref. 116, p. 347.
235. SILLÉN, L.G. - Acta Chem. Scand., 16, 159 (1962).
236. SASAKI, Y., LINDQVIST, I. e SILLÉN, L.G. - J. Inorg. Nucl. Chem., 9, 93 (1959).
237. SASAKI, Y. e SILLÉN, L.G. - Arkiv Kemi, 29, 253 (1968).
238. POUCKE, L.C. e HERMAN, M.A. - Anal. Chim. Acta, 41, 1 (1968).
239. POUCKE, L.C., HERMAN, M.A. e ECKHAUT, Z. - Anal. Chim. Acta, 40, 55 (1968).
240. SILLÉN, L.G. - Acta Chem. Scand., 16, 1051 (1962).
241. ROSSOTTI, F.J.C., ROSSOTTI, H.S. e WHEWELL, R.J. - J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 2051 (1971).
242. FIELD, T.B. e MCBRYDE, W.A.E. - Can. J. Chem., 56, 1202 (1978).
243. SILLÉN, L.G. - Acta Chem. Scand., 16, 173 (1962).
244. SILLÉN, L.G. - Acta Chem. Scand., 18, 1085 (1964).
245. INGRI, N. e SILLÉN, L.G. - Arkiv Kemi, 23, 97 (1964).
246. ROSSOTTI, H. - Ref. 121 - p. 168.
247. GUTZ, I.G.R. - Trabalho a ser publicado.
248. MCBRYDE, W.A.E. - Talanta, 21, 979 (1974).
249. McCONNELL, H. e DAVIDSON, N. - J. Am. Chem. Soc., 72, 3164 (1950).

250. SILVA, T.V. - Tese de doutoramento em andamento.

251. FLASCKA, H.A. - "EDTA Titration", Pergamon Press, Oxford (1964), p. 66.