UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL

ESTUDOS ELETROQUÍMICOS E
ESPECTROFOTOMÉTRICOS DE COMPLEXOS
DE COBRE (II) E COBRE (I).
NOVOS PROCEDIMENTOS PARA TRATAMENTO
DE DADOS EXPERIMENTAIS NO CÁLCULO
DE CONSTANTES DE EQUILÍBRIO.

Tese de Doutorado
ZACHEU LUÍS SANTOS

Orientador:
Prof. Dr. Eduardo A. Neves

SÃO PAULO
1980

À MEMÓRIA DOS MEUS PAIS

Ao Ted e a Lilia

Ao amigo, ao orientador, ao mestre EDUARDO NEVES, a minha gratidão e o meu reconhecimento pelo empenho, sábia orientação, grandeza de sentimentos e nobreza de caráter.

Presto uma homenagem toda especial aos velhos amigos e mestres da saudosa "Glete". Aqueles que, com a humildade própria do cientista e o desvelo do educador, prosseguem no sublime mister de lapidar mentes e formar gerações.

AGRADECIMENTOS

Ao GUTZ pela amizade, incentivo, valiosas suges
tões e inestimável ajuda na revisão do texto original e
elaboração de gráficos.

Às diletas amigas RUTH, NITA e SILVIA, pelo afe
to, colaboração e grande apoio nos momentos mais difí-
ceis.

Ao LÚCIO e JOSÉ FERNANDO, pela prestimosa coope
ração e grande companheirismo.

Ao TOKORO, GRACILIANO e JAIM, pelo coleguismo,
espontaneidade e proveitosas discussões.

Ao GILBERTO e MAZO pelo estímulo e elevado es-
pírito de camaradagem.

Aos demais colegas Professores e Pós-Graduan-
dos da Química Analítica, pela amizade.

À Srta. EVA, pela solicitude e esmero na parte
de datilografia.

À D. MEIRE, pela estima e atenções.

À Direção deste Instituto, pelas atenções e con
sideração sempre dispensadas.

Ao PICD-CAPES, pela bolsa de estudos concedida.

À UFRN, o meu carinho e dedicação.

INDICE

pág.

INTRODUÇÃO	1
I - O CARÁTER PSEUDO-HALOGÊNIO, PSEUDO-HALETO: UMA RE-VISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
I.1 - Generalidades	9
I.2 - Síntese das Características Particulares dos Principais Pseudo-haletos	14
II - CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE MÉTODOS DE CÁLCULO PARA DETERMINAÇÃO DE CONSTANTES DE EQUILÍBRIO POR VIA POLAROGRAFICA OU POTENCIOMÉTRICA	20
II.1 - Generalidades	21
II.2 - Grau de Complexação, $F_0(X)$	23
II.3 - Número Médio de Ligantes, $\bar{n}$	25
II.4 - Grau de Formação da Espécie α_j	28
II.5 - Obtenção do $F_0(X)$ por Via Potenciométrica ..	30
II.6 - Obtenção do $F_0(X)$ por Via Polarográfica ...	31
III - PROCEDIMENTOS ALTERNATIVOS PARA DETERMINAÇÃO DE CONSTANTES DE EQUILÍBRIO, POR CÁLCULO PROGRAMADO: LINEARIZAÇÃO DE CURVAS E EXTRAPOLAÇÃO MÚLTIPLA ...	35
III.1 - Generalidades	36
III.2 - O Procedimento por Linearização de Curvas.	39
III.3 - O Procedimento por Extrapolação Múltipla..	43
III.4 - Aplicação da Extrapolação Múltipla a Sistema Modelo Hipotético de Complexo Forte..	46
III.5 - Aplicação da Extrapolação Múltipla a Sistemas Modelo Hipotético de Complexo Fraco	59

IV - A INTERPOLAÇÃO REGRESSIVA COMO UMA POSSIBILIDADE DE COMPLEMENTAR DADOS POLAROGRAFICOS OU POTENCIOMÉTRICOS EM ESTUDOS DE EQUILÍBRIO	65
IV.1 - Considerações Preliminares	66
IV.2 - O Procedimento dos Mínimos Quadrados Aplicados à Função de LEDEN, Ponderada	67
IV.3 - A complementação de Dados Polarográficos ou Potenciométricos por Interpolação Regressiva	69
IV.4 - Fases Operacionais da Interpolação Regressiva	71
IV.5 - Aplicação da Interpolação Regressiva a um Sistema Modelo	72
V - ESTUDO POLAROGRAFICO DO SISTEMA COBRE(I)/AZOTETO..	78
V.1 - Generalidades	79
V.2 - Determinação Precisa dos Potenciais de Meia Onda, $E_{1/2}$	82
V.3 - Cálculo dos Valores de $F_o(X)$	91
V.4 - Cálculo das Constantes de Formação do Sistema	91
V.5 - Aplicação da Interpolação Regressiva	95
V.6 - Aplicação da Extrapolação Múltipla	98
VI - ESTUDO POLAROGRAFICO DO SISTEMA COBRE(I)/BROMETO..	106
VI.1 - Generalidades sobre a Redução Polarográfica do Cobre(II) em duas Etapas	107
VI.2 - Observações Preliminares sobre a Redução do Cobre(II) em meio Brometo	110
VI.3 - Determinação Precisa dos Potenciais de Meia Onda, $E_{1/2}$	111
VI.4 - Determinações das Constantes Globais de Equilíbrio do Sistema Cobre(I)/Brometo	114
VI.5 - Aplicação da Interpolação Regressiva	119

VI.6 - Aplicação da Extrapolação Múltipla	123
VII - ESTUDO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO SISTEMA COBRE(II)/BROMETO	129
VII.1 - Generalidades	130
VII.2 - Viabilidade do Estudo Espectrofotométrico do Sistema	133
VII.3 - Determinação de ϵ_1 e β_1 pelo método de McConnell e Davidson	135
VII.4 - Algumas Considerações Teóricas sobre a Caracterização da Segunda e Terceira Espécies	142
VII.5 - Análise dos Dados pelo Processo Iterativo para Caracterização da Espécies CuBr_2 e CuBr_3^-	144
VIII - ESTUDO PRELIMINAR DO SISTEMA COBRE(II)/ACETATO EM PRESENÇA DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	162
VIII.1 - Viabilidade de Ocorrência de Onda Catalítica envolvendo a reação de Cobre(I) com H_2O_2	163
VIII.2 - Observações sobre o Fenômeno Catalítico na superfície do Eletrodo em Meio Azoteto...	165
VIII.3 - Observações sobre o Efeito Catalítico em Meio acetato	168
VIII.4 - Comentários Finais sobre o Comportamento do Peróxido de Hidrogênio	171
IX - COMPORTAMENTO DO ELETRODO ÍON SELETIVO DE COBRE NO ESTUDO DOS SISTEMAS COBRE(II)/AZOTETO E COBRE(II)/BROMETO	175
IX.1 - Considerações Sobre o Uso do Eletrodo de Membrana de $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$, CuS , em meio complexante	174
IX.2 - Medidas em Meio Contendo Azoteto	175

IX.3 - Medidas em Meio Contendo Brometo	183
X - PARTE EXPERIMENTAL	186
X.1 - Aparelhagem e Procedimentos	187
X.1.1 - Polarografia	187
X.1.1.1 - Célula Polarográfica	187
X.1.1.2 - Eletrodos	188
X.1.2 - Espectrofotometria	188
X.1.2.1 - Cubeta Espectrofotométrica	188
X.1.2.2 - Potenciometria	190
X.2 - Soluções e Reagentes	190
X.2.1 - Perclorato de Cobre	190
X.2.2 - Perclorato de Sódio	191
X.2.3 - Brometo de Sódio	192
X.2.4 - Azoteto de Sódio	192
X.2.5 - Gelatina 0,5%	193
XI - CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES	194
RESUMO	198
ABSTRACT	200
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	202
APÊNDICE	205
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	215

INTRODUÇÃO

Indiscutivelmente, a maior parte da química dos compostos de coordenação está voltada para o estudo dos complexos mononucleares, mistos ou polinucleares⁽¹⁻³⁾, formados por íons dos elementos de transição com os mais diversos tipos de agentes complexantes. Entre os integrantes da 1.ª série de transição o cobre figura como um dos mais estudados, tanto em meio aquoso quanto em meio orgânico.

Pretende-se que o presente trabalho - onde se investigam os complexos mononucleares de cobre com azoteto, brometo e acetato e se propõem novas sistemáticas de cálculo de equilíbrio - venha a contribuir com novos dados para tão vasto e interessante campo de pesquisa.

Sobre estudos em sistemas do tipo $\text{Cu}^{2+}/\text{X}^-$ (onde X^- é um haleto ou pseudo-haleto) há atualmente uma extensa literatura realçando a afinidade do cobre por ligantes dessa natureza, os haletos e pseudo-haletos. Aliás, é notável o comportamento dos pseudo-haletos diante de numerosos íons metálicos da 1.ª série de transição. Destacam-se como bons agentes complexantes sendo realmente muito interessante o exame de certas peculiaridades comuns entre alguns membros da classe.

Tiocianato e azoteto por exemplo, mostram entre si uma estreita analogia quanto ao "poder de desdobramento de campo cristalino" em relação a determinados íons metálicos. Ambos são classificados como pseudo-haletos, sendo notável a semelhança que guardam entre si no que diz respeito ao

comportamento que apresentam diante dos íons de ferro(III) e de cobalto(II)⁽⁴⁾.

PATAI⁽⁵⁾, ao enumerar algumas propriedades dos halogenóides refere-se à semelhança entre Br^- e N_3^- quanto a seus momentos dipolares em compostos orgânicos, raio efetivo em cristais, etc. Há inclusive observações relativas a constantes de dissociação de ácidos carboxílicos α substituídos R-CXH-COOH , onde $\text{X} = \text{N}_3^-$ ou Br^- , os quais apresentam efeito indutivo semelhante.

O brometo, ao reagir com o cobre(II), produz também soluções coloridas (visivelmente castanhas) permitindo o estudo dos complexos sucessivos do sistema cobre(II)/brometo por medidas espectrofotométricas, como no caso do sistema cobre(II)/cloreto.

Desse modo o estudo de complexos de cobre envolvendo "pseudo-haletos" como agentes complexantes tem assumido, ao longo dos anos, aspectos sempre mais interessantes dentro da Química dos Compostos de Coordenação.

Diversos sistemas onde haletos e pseudo-haletos atuam como agentes complexantes, objeto de outras teses e artigos, foram já exaustivamente estudados em prosseguimento à linha de pesquisa iniciada e desenvolvida por SENISE e NEVES⁽⁶⁻¹⁶⁾.

GODINHO⁽¹⁷⁾ re-examina a formação do par CoN_3^+ bem como procura estudar, com particular atenção, o comportamento dos íons metálicos do grupo da platina em relação aos íons azoteto.

FRANCO⁽¹⁸⁾ investiga a afinidade do 1,2,3,4-tia-triazol-5-tiolato; CS_2N_3^- , por vários íons metálicos. Entre

estes, figura o Cu(II) que, em soluções de pseudo-haletos, apresenta ondas catódicas bem definidas relativas ao processo de redução do mesmo a Cu(I) .

OLIVEIRA⁽¹⁹⁾ trata do aproveitamento analítico da reação entre o pseudo-haleto N_3^- e o cobre(II), e re-estuda o comportamento das diversas espécies em equilíbrio no sistema, calculando ainda alguns parâmetros termodinâmicos.

Em face da discordância entre dados constantes da literatura, AZEVEDO⁽²⁰⁾ desenvolve extenso trabalho sobre complexos de Cu(II) e Cu(I) , em soluções de tiocianato, voltando especialmente a atenção para as características polarográficas desses compostos. A oxidação do ligante pelo sistema Cu(II)/Cu(I) explica uma série de anomalias nesse comportamento polarográfico.

TOKORO⁽²¹⁾, além de investigar a redução polarográfica do ácido azotídrico estabelece, de modo bem definido e pela primeira vez, as condições de ocorrência de ondas catalíticas no sistema com formação intermediária de cobalto(I), espécie responsável pelo fenômeno catalítico.

Medidas potenciométricas do par $(\text{SCN})_2/\text{SCN}^-$ realizadas por MAZO⁽²²⁾, revelam a existência de complexos fracos entre o tiocianogênio e o íon tiocianato, nunca anteriormente descritos. Resultaram desses estudos observações sobre o comportamento do tiocianogênio em meio aquoso quanto a sua tendência à polimerização ou ao desproporcionamento.

Percebe-se, a partir dessas referências, que o estudo analítico de sistemas químicos-objetivando estabelecer o poder complexante e outros parâmetros ainda desconhecidos dos haletos e pseudo-haletos-é assunto que não se exaure dentro

da Química dos Compostos de Coordenação.

A produção indiscutivelmente vasta de trabalhos diversos e textos sobre temas específicos ou não, bem como a importância sempre crescente conferida neste Instituto ao estudo dos complexos metálicos voltado para a elucidação de suas estruturas, composição e estabilidade, constituíram, evidentemente, a base do argumento maior em favor da realização do presente trabalho. Tem por objetivo estudar os complexos de Cu(II) em eletrólitos de suporte, constituídos por haleto e pseudo-haleto, capazes de estabilizarem cobre(I). Procura-se evidenciar o poder complexante do brometo em relação aos íons de cobre(II) e cobre(I), face à inexistência de dados na literatura particularmente quanto aos oriundos de medidas polarográficas. Dá-se especial atenção à continuidade de estudos anteriormente iniciados por NEVES⁽¹⁰⁾ sobre o sistema Cu(I)/azoteto bem como, adota-se nova sistemática para obtenção de dados por interpolação - em região de concentração de ligante experimentalmente inacessível - que conduz mais seguramente ao valor das constante de estabilidade.

Propõe-se igualmente um procedimento alternativo para extrapolação de constantes através de cálculo programado. Também é estudado, se bem que de forma sucinta, o sistema cobre(II)/acetato. Este estudo está ligado a observações preliminares que despertaram grande interesse em face dos resultados encontrados. Refere-se ao aparecimento de ondas catalíticas provocadas pela interação do peróxido de hidrogênio com o amálgama de cobre(I) formado no eletrodo gotejante. Esse efeito catalítico foi verificado tanto em eletrólitos de suporte capazes de estabilizar Cu(I) quanto em

sistemas como o de cobre(I)/acetato, onde não há essa estabilização. A importância deste estudo consiste na possibilidade de se alterar a redução do oxigênio (normalmente em duas etapas irreversíveis de dois elétrons cada) para um processo predominantemente de quatro elétrons. Trata-se de um assunto muito atual e de considerável interesse para fabricação de pilha combustível.

Deste modo, a presente tese, além desta introdução, apresenta a estrutura descrita a seguir.

A parte I contém uma revisão bibliográfica sobre as características gerais dos pseudo-haletos.

A parte II trata apenas de aspectos gerais sobre alguns métodos de cálculo de constantes de estabilidade. É uma apreciação sucinta, sem maiores deduções. Julgou-se oportuno incluí-la tendo em vista a preocupação de não se "pecar" por falta de clareza, quando do uso de algumas equações já consagradas no tratamento de dados experimentais.

Com base em observações feitas em trabalhos de outros investigadores sugere-se, na parte III, um procedimento alternativo para determinação de constantes de equilíbrio por cálculo programado - "extrapolação múltipla".

Propõe-se na parte IV, um outro procedimento, que utiliza também o cálculo programado, objetivando complementar dados polarográficos ou potenciométricos em estudos de equilíbrio - "a interpolação regressiva".

As partes V, VI e VII contém, respectivamente, os estudos polarográficos dos sistemas cobre(I)/azoteto e cobre(I)/brometo e espectrofotométrico do sistema cobre(II)/brometo.

Na parte VIII relatam-se observações preliminares relativas ao efeito catalítico do peróxido de hidrogênio sobre os sistemas cobre(II)/azoteto e cobre(II)/acetato.

Finalmente, na parte IX, procura-se mostrar o comportamento do eletrodo íon seletivo de cobre - com membrana de $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$, CuS - no estudo dos sistemas cobre(II)/azoteto e cobre(II)/brometo.

P A R T E I

O Caráter Pseudo-Halogênio, Pseudo-Haleto: Uma Revisão Bibliográfica.

I.1 - GENERALIDADES

Pseudo-halogênio foi a expressão originalmente usada por BIRCKENBACH e KELLERMANN⁽²³⁾, na designação de agrupamentos atômicos tais como

e seus isômeros estruturais, para denotar que algumas de suas propriedades físicas e químicas são similares às dos halogênios e haletos.

Posteriormente, BROWNE e colaboradores⁽²⁴⁻²⁸⁾ adotaram o termo halogenóide para denominar "qualquer agregado químico", constituído de dois ou mais átomos eletronegativos, que manifestasse certas características dos halogênios e haletos, quando no estado molecular e iônico respectivamente.

Segundo WALDEN e AUDRIETH⁽²⁹⁾, os haletos e pseudo-haletos foram ordenados por BIRCKENBACH e KELLERMANN, de acordo com a série eletromotriz abaixo

tendo por base a condutividade elétrica de alguns de seus sais, em soluções aquosas e alcoólicas.

Na verdade não se compreende como a condutividade elétrica (segundo WALDEN e AUDRIETH) poderia ter levado ao estabelecimento da sequência acima que parece indicar, a rigor, o caráter crescente como agente redutor. Todavia, a dúvida se desfaz com a leitura do texto original de BIRCKENBACH e KELLERMANN⁽²³⁾.

O texto em alemão refere-se a potenciais de de-

composição e não condutividade elétrica conforme relatado na resenha de WALDEN e AUDRIETH⁽²⁹⁾. Assim, a interpretação que se pode dar é a de que a referida série está relacionada efetivamente com os potenciais de óxido-redução dos sistemas se bem que, neste caso, as posições do CS_2N_3^- e I^- , em face dos valores de E° hoje conhecidos, deveriam aparecer invertidos conforme observa MOELLER⁽³⁰⁾. O iodeto oxida o íon 1,2,3,4-tiatriazol-5-tiolato a $(\text{CS}_2\text{N}_3)_2$.

Outra objeção diz respeito ao N_3^- quanto à sua localização na série considerada. Trata-se de um íon termodinamicamente muito instável, não obstante pouco reativo. Seu potencial de oxidação, E° , é - 3 V, para a reação⁽³¹⁾:

WALDEN e AUDRIETH⁽²⁹⁾, em sua extensa resenha sobre "radicais inorgânicos livres" - especificamente os mesmos estudados por BIRCKENBACH e KELLERMANN⁽²⁹⁾ adotaram também a designação "halogenóides" ao enumerarem algumas das principais semelhanças destes com os haletos. Descrevem métodos de obtenção da forma livre e ainda aspectos de caráter histórico.

No decorrer desta tese, serão usadas indistintamente as duas designações por se entender que os vocábulos em si mesmos - pela própria etimologia - não exercem qualquer influência de valor teórico ou prático sobre os compostos onde tais grupos aparecem como agentes complexantes.

Há vários textos de Química Inorgânica tratando do assunto, uns mais extensamente que outros. MOELLER⁽³⁰⁾, por exemplo, não apenas refina a resenha de WALDEN e AUDRIETH⁽²⁹⁾ como ainda acrescenta outras informações, tornando-a

mais ampla e completa.

MOELLER⁽³⁰⁾, COTTON e WILKINSON⁽³²⁾, HUHEY⁽³³⁾, BRASTED⁽³⁴⁾, PATAI⁽⁵⁾ e DOWNS e ADAMS⁽³⁵⁾, entre outros, enumeram algumas propriedades físicas e químicas comuns aos haletos e pseudo-haletos e que servem para evidenciar a estreita semelhança existente entre essas duas classes. Em resumo, essas propriedades são as seguintes:

- a) geralmente são substâncias voláteis, quando no estado livre;
- b) os ânions, X^- , mostram afinidade por metais com os quais reagem diretamente formando sais;
- c) seus sais de Ag^+ , Hg_2^{2+} e Pb^{2+} são insolúveis em água;
- d) reagem entre si (tanto X^- como X_2) formando compostos tais como I_2Cl^- , $I_2Br_2Cl^-$, FN_3 , $ClCN$, ClN_3 , $(SeCN)_3^-$, $I(SCN)_2^-$, etc;
- e) formam complexos metálicos podendo ser oxidados, mediante oxidante adequado, passando da forma X^- a X_2 ;
- f) os ânions ligam-se a radicais orgânicos (alquilas) formando compostos covalentes, RX .

O poder oxidante dos haletos e pseudo-haletos, na sua forma livre, decresce do F_2 para $(SeCN)_2$ na ordenação abaixo:

Para efeito de visão global, os halogenóides e seus ânions correspondentes foram dispostos no quadro a seguir:

HALOGENÓIDES LIVRES	ÍONS HALOGENÓIDES
$(\text{CN})_2$, cianogênio	CN^- , cianeto
$(\text{SCN})_2$, tiocianogênio	SCN^- , tiocianato
$(\text{SeCN})_2$, selenocianogênio	SeCN^- , selenocianato
$\text{Te}(\text{CN})_2$, telurocianogênio	TeCN^- , telurocianato
$(\text{CS}_2\text{N}_3)_2$, di(1,2,3,4-tiatriazol-5-il)	CS_2N_3^- , 1,2,3,4-tia- triazol-5-tiolato
$(\text{OCN})_2$, oxicianogênio	NCO^- , cianato CNO^- , fulminato
$\text{Te}(\text{SCN})_2$, telurotiocianogênio	TeCN^- , telurotiocia- nato
$(\text{N}_3)_2$, azida	N_3^- , azoteto

Não há registro na literatura sobre a existência real dos pseudo-halogênios $(\text{OCN})_2$, $(\text{N}_3)_2$ e do íon TeCN^- (30,32).

Segundo BRASTED⁽³⁴⁾, uma possível razão para a similaridade entre haletos e halogenóides está na constituição de suas estruturas eletrônicas. Considerando-se a teoria do octeto, os eletrons de valência de todos os átomos do grupo halogenóide podem ser arranjados de tal modo que resultem sempre orbitais saturados e mais um com apenas sete eletrons:

$$\text{CN}^- = (4+5) \text{ ou } 2+7 = 9$$

$$\text{SCN}^- = (6+4+5) \text{ ou } 8+7 = 15$$

$$\text{N}_3^- = (5+5+5) \text{ ou } 8+7 = 15$$

$$\text{SeCN}^- = (6+4+5) \text{ ou } 8+7 = 15$$

$$\text{CS}_2\text{N}_3^- = (4+12+15) \text{ ou } 8+8+8+7 = 31$$

Apesar da grande similaridade entre as duas classes (haletos e halogenóides), há pelo menos duas diferenças consideradas marcantes entre as mesmas. A primeira, consiste na insaturação dos halogênios, a qual lhes confere acentuadas propriedades como agentes complexantes, destacando-se o CN^- . A segunda está na força de seus respectivos ácidos. Ácidos constituídos por haletos são bem mais fortes conforme pode ser verificado, por exemplo, pelos valores de pK_a seguintes: $\text{HCl} \sim -7,0$; $\text{HN}_3 = 4,7$ e $\text{HCN} = 9,1$ ⁽³⁶⁾.

Um dos aspectos mais importantes mencionados pela literatura sobre pseudo-haletos é, sem dúvida, a marcada capacidade de formarem complexos estáveis com a grande maioria dos metais da série de transição.

Há diversos "reviews" sobre o assunto. Entre eles deve ser feita menção, por exemplo, aos apresentados por BECK e FEHLHAMMER⁽³⁷⁾ sobre complexos metálicos com pseudo-haletos contendo nitrogênio, por NELSON⁽³⁸⁾ versando sobre complexos com ligantes que apresentam oxigênio e nitrogênio e por NORBURY⁽³⁹⁾ e GRIFFITH⁽⁴⁰⁾ sobre a química de coordenação dos íons cianato, tiocianato e selenocianato.

Uma singularidade interessante deve ser ressaltada nos pseudo-haletos: todos apresentam o nitrogênio, e a maioria o carbono, como elementos integrantes de suas estruturas. São triatômicos com exceção apenas do CN^- e CS_2N_3^- que, evidentemente, constituem agrupamentos de dois e seis átomos respectivamente. São lineares (apenas o CS_2N_3^- foge a esta regra) e mantêm essa linearidade na estrutura do complexo. Gra

ças ao par de eletrons solitário dos átomos terminais podem, em geral, coordenar-se ao íon metálico por qualquer de suas extremidades dando origem a numerosos casos, já bem conhecidos, de "isomeria de ligação".

Em face da natureza ambivalente de suas estruturas, grande parte da química dos pseudo-haletos está voltada para o estudo da formação de complexos. Comportam-se em muitos casos como ligantes pontes - em particular o CN^- , SCN^- e N_3^- - exercendo marcada influência na estabilidade, estrutura e outras propriedades dos compostos de coordenação.

I.2 - SÍNTESE DAS CARACTERÍSTICAS PARTICULARES DOS PRINCIPAIS PSEUDO-HALETOS

Cianeto, CN^-

Entre os ligantes que integram a "série espectro-química", o CN^- aparece com destaque. Isto se deve ao fato de provocar efeito de campo cristalino bastante forte. Em razão de suas peculiaridades estruturais este íon provoca ainda acentuados efeito nefelauxético e efeito trans⁽³²⁾, formando complexos com a maioria dos metais de transição, em particular com os do bloco b, onde é possível a existência de ligação do tipo π , $M \rightarrow L$ e $M \leftarrow L$. Este tipo de ligação reforça a ligação σ metal-ligante, conferindo maior estabilidade ao complexo. Trata-se de um dos pseudo-haletos mais estudados, conforme pode ser visto em diversos "reviews" e artigos onde o comportamento deste ânion, como ligante, é exhaustivamente discutido⁽³⁹⁻⁴⁵⁾.

O íon CN^- coordena-se ao metal usualmente através do carbono, podendo fazê-lo também através do nitrogênio, dando lugar a formação dos isocianatos-complexos⁽⁴⁶⁻⁴⁹⁾. A existência dos isocianatos-complexos tem sido postulada com base em "traçadores" e estudos de cinética^(42,50-51). Há ainda, um grande número de compostos já bem estabelecidos onde o CN^- atua como ligante ponte. Neste caso, C e N são simultaneamente envolvidos na coordenação. Entre os principais exemplos, estão: AgCN , AuCN , $\text{Zn}(\text{CN})_2$, $\text{Cd}(\text{CN})_2$, $\text{AgCN} \cdot 2\text{AgO}_3$ e $\text{CuCN} \cdot \text{N}_2\text{H}_2$ que são polímeros com cadeias infinitas⁽⁵²⁻⁵⁵⁾.

Mecanismos possíveis sobre isomeria de posição com determinados metais como ferro, manganês, cobalto e cromo também têm sido frequentemente apresentados, merecendo referência ainda os compostos polinucleares de ferro, cromo e tungstênio onde além desse grupo de ligantes, figura igualmente o grupo carbonilo⁽⁵⁶⁾.

Tiocianato, SCN^-

Relativamente ao SCN^- , são bastante familiares os compostos nos quais este íon pode ligar-se ao metal, tanto através do S como do N, resultando os tiocianatos e isotiocianatos complexos, respectivamente⁽⁵⁷⁻⁷²⁾. Sugerem alguns estudiosos que a mudança de coordenação da forma M-SCN para M-NCS está relacionada com o tipo de metal da classe a ou b⁽⁷³⁻⁷⁵⁾, isto é, os "ácidos duros e moles" da concepção de PEARSON⁽⁷⁶⁾. No caso de "ácidos duros" a ligação se estabeleceria através do N formando os isotiocianatos e, através do S no caso dos "ácidos moles" dando lugar aos tiocianatos. Es

sas concepções induzem a considerar o S e o N, dentro do mesmo agrupamento, como sendo "bases mole e dura", respectivamente⁽³⁷⁾.

Nos compostos em que aparecem ligantes associados com capacidade π -aceptora aumentada, evidências existem mostrando que a ligação através do S é favorecida⁽⁷⁷⁻⁸¹⁾. Outro aspecto a considerar é a natureza do solvente. Solventes com alta constante dielétrica dão lugar a uma só forma complexa enquanto que os de baixa polaridade podem dar lugar a ambos os isômeros⁽⁸²⁻⁸³⁾.

Vários exemplos sobre isomeria de posição, em complexos deste íon com metais de transição, acham-se contidos nos trabalhos de BURMEISTER e BASOLO⁽⁸⁴⁾ e outros investigadores⁽⁸⁵⁻⁹³⁾.

Estudos de raio-x evidenciam o bom desempenho do mesmo como ligante ponte em um número bem elevado de complexos⁽⁹⁴⁻⁹⁹⁾.

Azoteto, N_3^-

Com respeito ao N_3^- , além do seu notável caráter de agente complexante, torna-se interessante ressaltar a extraordinária semelhança deste íon com o tiocianato, especialmente nas reações com o ferro(III) e com o cobalto(II)⁽¹⁷⁾. Cálculos sobre a distribuição da densidade eletrônica entre seus átomos foram realizados por WAGNER⁽¹⁰⁰⁾. Aspectos relacionados com a simetria do grupo em diversos tipos de complexos são bem discutidos por DORI⁽¹⁰¹⁾, DRUMMOND e WOOD⁽¹⁰²⁾ e ARGELL^(103,104). Há igualmente estudos relativos à estabi-

lidade de ânions azido-complexos do tipo $|M(N_3)_4|^{n-}$ ($M = Co(II), Pd(II), Pt(II), Zn(II)$ e $Au(III)$) ou $|M(N_3)_6|^{n-}$ ($M = Cr(III), Ru(III), Rh(III)$ e $Pt(IV)$)⁽³⁸⁾, onde M é um **metal** de transição. Quanto a sua posição na série espectroquímica está localizado acima do NCS^- , e em termos de efeito nefelauxético situa-se entre o brometo e o dietilfosfato^(105 e 106).

Seu comportamento como ligante ponte tem sido também amplamente demonstrado⁽¹⁰⁷⁻¹¹¹⁾. DORI e ZIOLO⁽¹¹²⁾ acham conveniente dividir os azido-complexos em três grupos:

- a) complexos contendo o N_3^- ligado a um só íon metálico;
- b) complexos contendo o N_3^- ligado a dois íons metálicos através do mesmo nitrogênio e, finalmente,
- c) complexos contendo o N_3^- ligado a dois íons metálicos através dos nitrogênios terminais.

Nestes dois últimos casos, o N_3^- atua evidentemente como ponte, formando anéis com quatro e oito membros respectivamente.

Cianato, NCO^-

O grande interesse deste íon nos anos recentes, vem sendo voltado para a natureza ambivalente de sua estrutura⁽¹¹³⁻¹¹⁷⁾. Como os demais da série, pode ligar-se ao íon metálico por qualquer das duas extremidades resultando os isocianatos, quando a coordenação se estabelece via nitrogênio. Também pode ligar-se a dois íons metálicos através do C e do N atuando como ponte⁽¹¹⁷⁾. Neste particular é semelhante aos íons NCS^- , NCS^- e N_3^- porém, com menor tendência. Estudos de

n.m.r. revelam que a maior parte da densidade eletrônica do íon OCN^- está localizada sobre o N, ao contrário dos NCS^- e NCSe^- que apresentam essa densidade moderadamente distribuída sobre os átomos terminais⁽³⁸⁾, o que lhes confere maior desempenho como ligante ponte.

Fulminato, CNO^-

A coordenação deste íon com os metais também ocorre através do carbono ou do nitrogênio. Diversos complexos com metais de transição e de não transição têm sido objeto de estudos onde fica evidenciada a similaridade com os complexos do íon cianeto. Possuem, como este, forte efeito de campo ligante e semelhante efeito nefelauxético⁽³⁸⁾.

Como ligante ponte coordena-se aos metais apenas por meio do átomo do C ou N, diferentemente de seus congêneres CN^- , SCN^- e SeCN^- que podem fazê-lo via ambas as extremidades⁽³⁷⁾.

Selenocianato, SeCN^-

Há diversos registros na literatura mostrando a estreita semelhança com o SCN^- relativamente ao caráter de sua ambivalência^(39,113,114,118). É, porém, menos sensível que o SCN^- quanto a influência eletrônica de outros ligantes na esfera de coordenação do complexo.

Coordena-se aos metais da classe a e b através do átomo do N (isoselenocianatos) e do Se (selenocianatos), respectivamente, se bem que seu modo de ligação preferencial se-

ja através do selênio; provavelmente por ser o átomo menos negativamente carregado^(119,120). Outros fatores contudo, devem ser considerados quanto ao modo de ligação⁽¹²¹⁻¹²⁵⁾.

1,2,3,4-tiatriazol-5-tiolato, CS_2N_3^-

Este é o único integrante da série que apresenta estrutura heterocíclica⁽¹²⁶⁻¹²⁸⁾. Suas características de pseudo-haleta, hoje bem estabelecidas, foram inicialmente evidenciadas através dos estudos de BROWNE⁽²⁴⁻²⁷⁾, tornando-se, a partir de então, objeto da atenção de vários pesquisadores. FRANCO⁽¹⁸⁾, trabalhando em meio aquoso, desenvolve interessante estudo sobre o comportamento, poder de complexação e outras propriedades frente a diversos íons metálicos. Mais recentemente, NEVES e FRANCO⁽¹²⁹⁾, com base em características espectrais, propõem um método rápido, simples e sensível para determinação analítica desse íon.

P A R T E I I

Considerações Gerais Sobre Métodos De Cálculo Para Determinação De Constantes De Equilíbrio Por Via Polarográfica Ou Potenciométrica.

II.1 - GENERALIDADES

Uma reação de complexação envolve fundamentalmente duas entidades: um íon metálico M e um ligante X (molecular ou iônico), contendo este último um par solitário de elétrons⁽¹³⁰⁾.

De um modo muito simplista, e para complexos mononucleares, a reação global pode ser representada do seguinte modo, omitindo-se evidentemente as cargas:

ou mais expressivamente de modo sucessivo, como realmente se dá a formação do complexo, em meio aquoso, levando em conta a probabilidade de choque das partículas:

Ao se estudar um complexo, três aspectos principais devem ser considerados. Em primeiro lugar, os tipos de ligações existentes em MX_n , em segundo a cinética de formação e finalmente, as constantes de equilíbrio que quantitativamente caracterizam o sistema.

Relativamente ao primeiro ponto há essencialmente quatro teorias que através de abordagens convenientes, procuram explicar o fenômeno da ligação química nos complexos: Teoria da Ligação da Valência, Teoria do Campo Cristalino, Teoria do Campo Ligante e Teoria do Orbital Molecular⁽¹³¹⁾. Cada uma tem peculiaridades próprias, vantagens e desvantagens. São aplicadas correntemente e deve ser adotada a que melhor se ajuste ao caso em estudo.

No presente trabalho, será dedicada atenção somente ao terceiro aspecto, ou seja, ao estudo das constantes de equilíbrio sucessivas.

A constante de equilíbrio caracteriza quantitativamente a estabilidade do complexo. A partir dela, muitas conclusões de importância prática podem ser tiradas; daí, o interesse sempre suscitado por esse tipo de estudo.

Para chegar ao seu valor numérico parte-se, via de regra, da medida de uma das propriedades espectrais, potenciométricas ou polarográficas do sistema, uma vez que essas propriedades estão intimamente relacionadas com a formação de complexos. A avaliação quantitativa das constantes, a partir dos dados iniciais do metal e do ligante, nada mais é que simples aplicação de cálculos.

Diversos métodos de cálculo levam ao valor das constantes de estabilidade dos complexos em solução⁽¹³²⁾; desde os mais simples aos mais sofisticados e, muitos estudiosos continuam se empenhando na busca de maiores refinamentos. Daí, os conhecidos métodos de BJERRUM⁽¹³³⁾, LEDEN⁽¹³⁴⁾, FRONAEUS⁽¹³⁵⁾, ROSSOTTI-ROSSOTTI⁽¹³⁶⁾, LINGANE⁽¹³⁷⁾, DeFORD e HUME⁽¹³⁸⁾ entre outros, hoje largamente aplicados. Todos empregam tratamento matemático adequadamente elaborado.

Neste trabalho, particularmente no que diz respeito à determinação de constantes oriundas de medidas polarográficas dos sistemas $\text{Cu(I)}/\text{N}_3^-$ e $\text{Cu(I)}/\text{Br}^-$, procurou-se desenvolver uma sistemática própria de cálculo, sem contudo desprezar os aspectos positivos oferecidos pelos métodos clássicos de LEDEN⁽¹³⁴⁾ e DeFORD e HUME⁽¹³⁸⁾.

No estudo espectrofotométrico das espécies sucessivas do $\text{Cu(II)}/\text{Br}^-$, além do método de McCONNELL⁽¹³⁹⁾, usou

se também uma outra sistemática já anteriormente aplicada por CHIERICE⁽¹⁴⁰⁾, quando do estudo dos sistemas UO_2^{++}/N_3^- e UO_2^{++}/SCN^- .

Para o cálculo das constantes de equilíbrio pelos métodos clássicos, duas funções auxiliares bastante conhecidas são vantajosas e usualmente utilizadas. Trata-se de

- a) Grau de Complexação, $F_o(X)$;
- b) Número Médio de Ligantes, $\bar{n}$.

A despeito da abundância de material bibliográfico já existente sobre os detalhes matemáticos dessas funções, julgou-se oportuno, ainda assim, apresentar aqui algumas considerações elementares, pelo menos quanto à interrelação de $F_o(X)$, $\bar{n}$ e α_j com as constantes sucessivas de formação de um determinado sistema.

II.2 - GRAU DE COMPLEXAÇÃO, $F_o(X)$

A relação entre a concentração analítica do metal, C_M , e a sua concentração livre, $|M|$, define a conhecida função de LEDEN⁽¹³⁴⁾, por ele denominada de "grau de complexação" e representada por $F_o(X)$:

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

YATSIMIRSKII⁽¹⁴¹⁾ propôs que essa função fosse chamada de "grau de formação do complexo", uma vez que caracteriza a extensão segundo a qual a formação do complexo ocorre.

Ora, em sistemas homogêneos, a concentração total ou analítica do metal, C_M , e do ligante, C_X , na solução

é a soma das concentrações das diversas espécies presentes:

$$C_M = |M| + |MX| + |MX_2| + \dots + |MX_n| \quad (2)$$

$$C_X = |X| + |MX| + 2|MX_2| + \dots + n|MX_n| \quad (3)$$

Então, substituindo-se as equações 2 em 1, tem-se:

$$\frac{C_M}{|M|} = F_O(X) = \frac{|M| + |MX| + |MX_2| + \dots + |MX_n|}{|M|} \quad (4)$$

Dos equilíbrios globais, tem-se as seguintes relações estequiométricas:

$$|MX| = \beta_1 |M| |X| ; |MX_2| = \beta_2 |M| |X|^2 ; \dots ; |MX_n| = \beta_n |M| |X|^n$$

Substituindo-se agora as expressões acima na equação 4, resulta finalmente

$$F_O(X) = 1 + \beta_1 |X| + \beta_2 |X|^2 + \dots + \beta_n |X|^n \quad (5)$$

ou ainda

$$F_O(X) = 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i |X|^i$$

$$\text{onde } \lim_{|X| \rightarrow 0} F_O(X) = 1$$

Observa-se que o "grau de complexação", $F_O(X)$, depende exclusivamente, nos complexos mononucleares, da concentração de ligante livre.

A representação gráfica de $F_O(X)$ contra a $|X|$ é uma curva suavemente ascendente. A inclinação desta, quando $|X| \rightarrow 0$, expressa o valor aproximado de β_1 . Para uma extrapolação mais refinada de β_1 aplica-se a função $F_1(X)$, oriun-

da da equação 5:

$$F_1(X) = \frac{F_0(X) - 1}{|X|} = \beta_1 + \beta_2 |X| + \dots + \beta_n |X|^{n-1} \quad (6)$$

De modo semelhante pode-se determinar β_2 a partir de $F_2(X)$:

$$F_2(X) = \frac{F_1(X) - \beta_1}{|X|} = \beta_2 + \beta_3 |X| + \dots + \beta_n |X|^{n-2} \quad (7)$$

e assim sucessivamente até a constante de formação da última espécie, determinada por

$$F_n(X) = \frac{F_{n-1}(X) - \beta_{n-1}}{|X|} = \beta_n \quad (8)$$

Percebe-se a partir dessas considerações a grande importância da função de LEDEN⁽¹³⁴⁾, $F_0(X)$, no estudo de espécies complexas, em equilíbrio. Seu valor numérico pode ser obtido, com certa facilidade, através do tratamento matemático das medidas experimentais obtidas por via potenciométrica ou polarográfica.

Para execução dessas medidas em complexos mononucleares, e dentro das condições experimentais previamente determinadas, geralmente a concentração analítica do íon metálico é mantida fixa, variando-se apenas a do ligante.

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

BJERRUM⁽¹³³⁾, estudando complexos amínicos com diversos metais, introduziu um novo parâmetro de grande importância no cálculo das constantes de equilíbrio de complexos. Trata-se de uma outra função, à qual chamou de "fun-

ção de formação", representada por $\bar{n}$ e definida como sendo a relação entre o número de ligantes coordenados e a concentração analítica do metal:

$$\bar{n} = \frac{C_X - |X|}{C_M} = \frac{|\text{ligante coordenado}|}{C_M} \quad (9)$$

O significado físico desta função consiste em representar o número médio de ligantes coordenados ao íon metálico central, podendo variar desde zero (quando não há complexo, é óbvio) até o número de coordenação máximo do metal. Pode ocorrer ainda a formação de uma única espécie mesmo com suficiente excesso de ligante. Neste caso o $\bar{n}$ é igual ao número de coordenação do íon central.

Substituindo-se as equações 2 e 3 na equação 9 é possível relacionar $\bar{n}$ com as constantes sucessivas do sistema, chegando-se a seguinte expressão:

$$\bar{n} = \frac{\beta_1 |X| + 2\beta_2 |X|^2 + \dots + n\beta_n |X|^n}{1 + \beta_1 |X| + \beta_2 |X|^2 + \dots + \beta_n |X|^n} \quad (10)$$

ou na forma reduzida

$$\bar{n} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} i\beta_i |X|^i}{\sum_{i=0}^{i=n} \beta_i |X|^i} \quad (11)$$

Os dados experimentais para determinação numérica de $\bar{n}$, como no caso de $F_o(X)$, podem ser obtidos por medidas potenciométricas ou polarográficas.

O valor de $\bar{n}$ pode ainda ser determinado com base na diferenciação gráfica de $F_o(X)$. Assim, por diferenciação

gráfica de $F_o(X)$ da equação 5 obtem-se

$$\frac{\partial F_o(X)}{\partial |X|} = \sum_{i=1}^{i=n} i\beta_1 |X|^{i-1} \quad (12)$$

Substituindo-se esta nova expressão na equação 11, resulta

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

produzindo, finalmente

$$\bar{n} = \frac{\partial \log F_o(X)}{\partial \log |X|} \quad (13)$$

Como consequência a representação gráfica do $\log F_o(X)$ versus $\log |X|$ é uma curva cuja inclinação, em qualquer ponto, corresponde ao valor numérico de $\bar{n}$. Evidentemente, por substituição de $\bar{n}$ em 9, pode-se calcular $|X|$.

Por integração da equação 13 chega-se a uma outra função, chamada função de FRONAEUS⁽¹³⁵⁾

$$\log F_o(X) = \int_0^{|X|} \bar{n} \partial \log |X| \quad (14)$$

através da qual o valor numérico de $F_o(X)$ é calculado com base na integração gráfica da curva $\bar{n}$ vs. $\log |X|$. O método de FRONAEUS⁽¹³⁵⁾ é, assim, uma associação dos métodos de BJERRUM⁽¹³³⁾ e LEDEN⁽¹³⁴⁾.

Usualmente, a partir de medidas polarográficas, determina-se o valor de $\bar{n}$ tomando-se a diferença entre dois

potenciais de meia onda e aplicando a expressão:

$$\bar{n} = \frac{(\Delta E_{1/2})_{c,s} n_e}{0,05916 \Delta \log C_X} \quad (15)$$

onde: $(\Delta E_{1/2})_{c,s}$ é a diferença entre os potenciais de meia onda da espécie complexada e não complexada; n_e é o número de elétrons envolvidos no processo.

Podem ocorrer, neste caso, distorções grosseiras nos valores de $\bar{n}$. Para evitá-las é necessário que a diferença entre duas concentrações sucessivas do ligante seja bastante pequena.

II.4 - GRAU DE FORMAÇÃO DA ESPÉCIE, α_j

Muitas vezes pode ser interessante ou mesmo vantajoso, no estudo de complexos, avaliar a proporção relativa das diversas espécies formadas. Isto pode ser conseguido através da função α_j , também estabelecida por BJERRUM⁽¹³³⁾, que representa a fração do metal convertido em determinado complexo:

$$\alpha_j = \frac{|MX_j|}{C_M} \quad (16)$$

ou

$$\alpha_j = \frac{\beta_j |M| |X|^j}{|M| + |MX| + |MX_2| + \dots + |MX_n|}$$

∴

$$\alpha_j = \frac{\beta_j |X|^j}{1 + \beta_1 |X| + \beta_2 |X|^2 + \dots + \beta_n |X|^n} \quad (17)$$

ou ainda

$$\alpha_j = \frac{\beta_j |X|^j}{\sum_{i=0}^n \beta_i |X|^i}$$

O seu valor nmerico varia de zero at 1,0:

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_n = 1$$

onde α_0 a frao do metal livre, ou seja,

$$\alpha_0 = \frac{|M|}{C_M}$$

Como $|M|/C_M = 1/F_0(X)$ tem-se, por outro lado, que

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

Substituindo-se esta equao na 17, resulta finalmente a expresso

$$\alpha_j = \alpha_0 \beta_j |X|^j \quad (19)$$

atravs da qual chega-se distribuio percentual de cada espcie.

Assim, tanto $F_0(X)$ como $\bar{n}$ e α_j esto intimamente relacionados com as constantes de equilbrio das diversas espcies complexas, sendo funes diretas da concentrao de ligante livre.

II.5 - OBTENÇÃO DO $F_O(X)$ POR VIA POTENCIOMÉTRICA - MÉTODO DE LEDEN

Consiste basicamente, em medir a variação do potencial de um eletrodo indicador, imerso na solução em estudo. Esse deslocamento é uma função da concentração do ligante. Logicamente as medidas do potencial devem ser realizadas na ausência e na presença do complexante, e a célula eletroquímica deve possuir um eletrodo de referência, de potencial fixo, como por exemplo o ECS_{NaCl} .

Em meio de força iônica constante, o potencial do eletrodo indicador pode ser diretamente relacionado não apenas com a atividade mas também com a concentração do íon metálico presente na solução. Dentro do erro experimental, o potencial medido deve estar em concordância com a equação de NERNST.

Na ausência de complexante a $25^{\circ}C$, o potencial do eletrodo é dado pela expressão:

$$E_S = E_S^{O'} + \frac{0,05916}{n_e} \log C_M \quad (20)$$

Este potencial condicional (formal), $E_S^{O'}$, inclui, além do potencial padrão do sistema M^{n+}/M , o potencial de junção do eletrodo de referência, e mais um termo nernstiniano referente aos coeficientes de atividade. Estes fatores não são necessariamente conhecidos em sua totalidade (especialmente E_j e γ), mas são mantidos razoavelmente constantes à força iônica elevada.

Em presença do agente complexante, o potencial E_S sofre deslocamento para outra região, permanecendo ainda re-

lacionado com o mesmo $E_S^{O'}$. O novo potencial, que é sempre uma função da concentração de equilíbrio do metal livre, $|M|$, geralmente é representado por E_C e expresso do seguinte modo:

$$E_C = E_S^{O'} + \frac{0,05916}{n_e} \log |M| \quad (21)$$

Subtraindo-se a equação 21 da equação 20, tem-se

$$-\Delta E_{C,S} = \frac{0,05916}{n_e} \log \frac{C_M}{|M|}$$

que, após introdução da equação 1, se converte em

$$-\Delta E_{C,S} = \frac{0,05916}{n_e} \log F_O(X) \quad (22)$$

ou finalmente

$$F_O(X) = \text{antilog} \left[- \frac{\Delta E_{C,S} n_e}{0,05916} \right] \quad (23)$$

Conforme se pode observar, $F_O(X)$ é função apenas da variação do potencial. Este, por sua vez, varia com a concentração do ligante.

Assim, de posse dos valores de $F_O(X)$ é fácil chegar-se, por extrapolação gráfica, aos valores de $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$ conforme visto anteriormente (equações 6, 7 e 8).

II.6 - OBTENÇÃO DO $F_O(X)$ POR VIA POLAROGRAFICA - MÉTODO DE DEFORD E HUME

Várias das avançadas técnicas polarográficas, van

tajosamente aplicadas hoje, tiveram origem, evidentemente, na polarografia clássica. Esta, não obstante, continua sendo empregada com eficiente desempenho. O estudo de complexos em meio aquoso tem sido uma das suas constantes aplicações. Há diversos métodos tais como os de DeFORD e HUME⁽¹³⁸⁾, SCHAAP e McMASTER⁽¹⁴²⁾, ERICKSON e RINGBOM⁽¹⁴³⁾ e SCHWARZENBACH⁽¹⁴⁴⁾ que se utilizam de medidas polarográficas para determinar as constantes de estabilidade de espécies complexas.

Fundamentalmente, o método de DeFORD e HUME⁽¹³⁸⁾, consiste no deslocamento que sofre o potencial de meia-onda, $E_{1/2}$, por ação do agente complexante. Com base na medida dos potenciais de meia-onda calculam-se então os valores de $F_o(X)$ correspondentes. O procedimento requer que a redução do íon metálico no eletrodo gotejante de mercúrio produza uma onda polarográfica reversível, quer na ausência ou na presença de agentes complexantes.

Aquí também, como no método de LEDEN⁽¹³⁴⁾, a concentração do cátion metálico é mantida fixa enquanto a do complexante varia sucessivamente. O método é bastante prático tendo em vista que os potenciais de meia-onda, $E_{1/2}$, sofrem visíveis deslocamentos em consequência da complexação sofrida pelo íon metálico:

A redução (no eletrodo gotejante de mercúrio) do íon não complexado e a do complexo correspondente, ocorre respectivamente segundo as reações:

Em meio complexante a onda sofre deslocamento para potenciais mais negativos e a corrente de difusão máxima, $i_{d_{\max}}$, é ligeiramente menor que na ausência do complexante tendo em vista o coeficiente de difusão da espécie complexa. Todavia, qualquer das duas ondas segue a equação da onda polarográfica.

Os potenciais de meia onda, $E_{1/2}$, em meio complexante e não complexante, a 25°C, são regidos respectivamente pelas expressões:

$$E_{1/2, c} = E_c^{o'} - \frac{0,05916}{n_e} \log \frac{I_c}{I_M} \quad (24)$$

$$E_{1/2, s} = E_s^{o'} - \frac{0,05916}{n_e} \log \frac{I_s}{I_M} \quad (25)$$

onde I_c , I_M e I_s são constantes de corrente de difusão do íon complexado, dos átomos do metal no mercúrio, e do íon metálico não complexado, respectivamente.

É fácil demonstrar que a diferença entre os potenciais de meia onda referente aos dois processos, $(\Delta E_{1/2})_{c,s}$, é dado por

$$(\Delta E_{1/2})_{c,s} = - \frac{0,05916}{n_e} \left[\log F_o(X) + \log \frac{I_c}{I_s} \right] \quad (26)$$

Rearranjando a expressão acima, resulta:

$$F_o(X) = \text{antilog} \left[\frac{(\Delta E_{1/2})_{c,s} \times n_e}{0,05916} - \log \frac{I_c}{I_s} \right] \quad (27)$$

Quando o coeficiente de difusão varia pouco com a complexação, a relação I_c/I_s é usualmente tomada como sendo igual a 1,0 especialmente, se os complexos são muito fortes. Neste caso a equação 27 se converte em:

$$F_o(X) = \text{antilog} \left[\frac{(\Delta E_{1/2})_{c,s} \times n_e}{0,05916} \right] = 1 + \beta_1 |X| + \beta_2 |X|^2 + \dots + \beta_n |X|^n \quad (28)$$

Assim, por medidas diretas dos vários $E_{1/2}$, obtêm-se os dados necessários ao cálculo dos $F_o(X)$ correspondentes, chegando-se por meio de extrapolações gráficas aos valores numéricos de $\beta_1 \dots \beta_n$.

Sem dúvida alguma, o tratamento gráfico a partir de $F_o(X)$ e da concentração de ligante livre é o mais empregado. Foi originalmente utilizado para extrapolar funções auxiliares de $F_o(X)$ a fim de obter constantes de equilíbrio à concentração zero de ligante⁽¹³⁴⁾. Todavia, para sistemas com várias espécies em equilíbrio, a extrapolação gráfica dessas funções pode levar a erros grosseiros. Isto ocorre especialmente, quando há espécies intermediárias relativamente fracas, quando não se pode obter dados experimentais na região de predominância da espécie em questão ou ainda, quando alguns dados característicos da formação do complexo não são conseguidos com suficiente grau de confiabilidade. Nesses casos, a prática vem demonstrando que a melhor solução do problema parece cair na esfera dos procedimentos alternativos de cálculo. É o que se verá a seguir.

P A R T E I I I

Procedimentos Alternativos Para Determinação De Constan-
tes De Equilíbrio, Por Cálculo Programado: Linearização De
Curvas E Extrapolação Múltipla.

III.1 - GENERALIDADES

Constantes de Equilíbrio são parâmetros de considerável interesse teórico e prático no estudo de complexos em solução. Relacionam-se diretamente com a energia livre do sistema e permitem efetuar numerosos cálculos de concentrações de espécies complexas em determinadas condições. Permitem igualmente especular sobre as tendências de reação dos sistemas aos quais estão ligadas. Por este motivo, é exigível que os seus valores numéricos sejam estabelecidos dentro da maior precisão e exatidão possíveis.

Vários procedimentos de cálculo têm sido propostos e utilizados para chegar-se ao valor numérico mais provável de uma constante de formação. Via de regra, os dados experimentalmente disponíveis são introduzidos em equações matemáticas que relacionam as propriedades medidas (E , $E_{1/2}$, pH , etc.) com a concentração do ligante livre e com as constantes de equilíbrio das reações que se presume ocorrer.

Essas equações, relativamente simples do ponto de vista matemático, podem então ser resolvidas por meios gráfico, algébrico ou numérico fornecendo consequentemente as constantes desconhecidas⁽¹⁴⁵⁾.

Apesar de universalmente aceito, o procedimento gráfico de tratamento de dados, oriundos de medidas polarográficas ou potenciométricas, para extrapolação de constantes de formação apresenta vários inconvenientes podendo provocar, em casos desfavoráveis, sérias distorções nos resultados^(146,147).

Por outro lado quando o número de espécies e a

complexidade do sistema aumentam, o processamento dos dados por calculadoras não programáveis torna-se praticamente inexeqüível. Neste caso, o emprego de computadores digitais modernos de grande rapidez de processamento e capacidade de memória torna-se altamente vantajoso. Permitem, em alguns segundos ou minutos, resolver simultaneamente sistemas de n equações com n incôgnitas; minimizar desvios refinando o valor das constantes obtidas; comparar alternativas; fornecer estimativas estatísticas; etc.

Hoje em dia muitos investigadores têm reconhecido as potencialidades dos computadores para cálculos de equilíbrio de complexos. São utilizados há mais de duas décadas, constando da literatura um número já razoavelmente grande de programas desenvolvidos ou adaptados para essa finalidade⁽¹⁴⁷⁾.

Em que pese às inúmeras vantagens do cálculo por computadores, HUME⁽¹⁴⁸⁾ chama contudo a atenção para o fato de que tais meios não podem ser indistinta e abusivamente empregados para cálculos de constantes, uma vez que o estudo do equilíbrio de um sistema químico qualquer é assunto que pressupõe a existência dos aspectos não apenas matemático mas também, conceitual, experimental e, sobretudo, químico fortemente correlacionados entre si.

Sem a pretensão de excluir o método gráfico do cálculo de constantes de equilíbrio, mas objetivando especificamente melhorar resultados obtidos com auxílio desse método, NEVES e colaboradores^(140,146-147) já vêm utilizando com sucesso - através de programas desenvolvidos pelo próprio grupo - os seguintes métodos de cálculo :

- a) por agrupamento de equações simultâneas niveladas;
- b) por linearização de curvas;
- c) por mínimos quadrados.

Serão acrescidas com o presente trabalho duas outras alternativas: a "extrapolação múltipla" e a "interpolação regressiva".

O primeiro destes métodos, proposto inicialmente por MILCKEN⁽¹⁴⁶⁾, tem por base o agrupamento de equações simultâneas niveladas por $F_o(X)_i / F_o(X)_{\text{máx}}$, e a consequente constituição de n grupos de equações com n incógnitas para serem resolvidas por cálculo matricial. Maiores detalhes podem ser encontrados no trabalho original.

O método dos mínimos quadrados, da maneira como vem sendo aplicado pelo grupo⁽¹⁴⁹⁾ no tratamento de dados hipotéticos e experimentais, é outro procedimento de cálculo que leva, indiscutivelmente, a excelentes resultados.

A seguir serão abordados, de modo sucinto, os aspectos principais do método por "linearização de curvas". Ên fase maior será dada aos procedimentos por "extrapolação múltipla" e por "interpolação regressiva", tendo em vista constituirem novas alternativas, seja para cálculo direto de constañtes de equilíbrio, seja para minimizar o efeito da insu-ficiência de dados provenientes de medidas experimentais pouco precisas.

III.2 - O PROCEDIMENTO POR "LINEARIZAÇÃO DE CURVAS"

Trata-se de uma alternativa de cálculo bastante diferente da que foi desenvolvida por MILCKEN⁽¹⁴⁶⁾ e que conduz igualmente a excelentes resultados. Foi aplicada originalmente por CHIERICE⁽¹⁴⁰⁾ no estudo de equilíbrios dos sistemas $\text{UO}_2^{++}/\text{N}_3^-$ e $\text{UO}_2^{++}/\text{SCN}^-$, sendo de resolução fácil e cômoda através de calculadora programável como, por exemplo, a Hewlett-Packard modelo HP-97.

O autor imaginou que, na região de predominância da espécie complexa $\underline{i}$, a curva polinomial de $F_i(X)$, do tipo

$$F_i(X) = \beta_i + \beta_{i+1}|X| + \dots + \beta_n|X|^{n-i} \quad (29)$$

onde $\underline{i}$ varia de 1 a $\underline{n}$, pudesse com boa aproximação ser descrita pela equação:

$$F_i(X) = a + b|X|^c \quad (30)$$

onde $\underline{c}$ seria um expoente constante ajustado por processo iterativo, $\underline{a}$ e $\underline{b}$, respectivamente, a interseção e a inclinação da reta oriunda da linearização da própria curva ($\underline{a}$ seria a própria constante de equilíbrio, β_i).

Em termos práticos a sistemática consiste em se tomar cinco pares de valores de $F_i(X)$ e $|X|$ sobre a curva normalizada de $F_i(X)$ em função de $|X|$. Esses pares de valores devem ser escolhidos, de preferência, na região de predominância da espécie de interesse podendo os valores de $\bar{n}$ servir como orientação. Informa-se à calculadora, já alimentada do

programa adequado, os seguintes dados:

- a) cinco valores sucessivos de $|X|$;
- b) cinco valores correspondentes de $F_i(X)$;
- c) expoente (inicialmente unitário);
- d) incremento do expoente (0,2 por exemplo, para a primeira fase de operações).

Durante a execução do programa o expoente, $\underline{c}$, vai sendo continuamente afetado do seu incremento provocando, conseqüentemente, a linearização da curva $F_i(X)$ vs. $|X|$ pelo processo dos mínimos quadrados. A calculadora automaticamente imprime os valores de $\underline{a}$ (β_1), $\underline{b}$, $\underline{c}$ e $\underline{r}^2$, sendo este, o coeficiente de determinação.

Em outras palavras significa dizer que a curva original por efeito do incremento do expoente vai se "esticando", ou melhor, vai tendendo para uma reta, o que pode ser observado pela evolução do coeficiente de determinação, r^2 , na medida em que o expoente aumenta. O coeficiente de determinação atinge um valor máximo, correspondente ao ajustamento da melhor reta, para decrescer em seguida. Desta forma os pares de $F_i(X)$ e $|X|$, convenientemente escolhidos, levam a uma extrapolação bem mais confiável de β_i do que seria possível pela curva original, mesmo que normalizada.

O esquema da figura 1 exemplifica a operação para cinco valores de $\underline{x}$ e $\underline{y}$ (bloco A) introduzidos na calculadora. Observa-se pela evolução do parâmetro $\underline{r}^2$ que os expoentes entre 2,2 e 2,6 (bloco B) produzem, se bem que em primeira aproximação, a "linearização" da curva. Para o expoente 2,4000 tem-se $r^2 = 0,999629255$. Prosseguindo-se com um incremento

FIGURA 1 - Esquema da operação "esticamento" de uma curva $F_2(X)$ vs. $|X|$ onde são tomados cinco pares de $F_2(X)$ e $|X|$. O seguinte D corresponde ao refinamento da operação.

dez vezes menor (bloco C) verifica-se que quando o expoente atinge um valor de 2,4800 obtem-se uma linearização ainda melhor ($r^2 = 0,999664772$). Um refinamento final (bloco D), com incremento cem vezes menor que o inicial, permitiu chegar à seguinte reta:

$$y = 7,808 \times 10^7 + 7,868 \times 10^6 |X|^{2,478}$$

sendo $7,808 \times 10^7$ o valor da constante procurada.

O programa utilizado para o tratamento por linearização de curvas, bem como para os demais processos de cálculo discutidos a seguir, acham-se no apêndice.

III.3 - O PROCEDIMENTO POR "EXTRAPOLAÇÃO MÚLTIPLA"

"Extrapolação Múltipla" é o nome que se atribuiu, no presente trabalho, a uma variante do procedimento acima descrito, apresentado por CHIERICE⁽¹⁴⁰⁾, para extrapolação de constantes. A razão dessa nova alternativa surgiu da necessidade de se chegar a valores mais exatos.

Desde o início se observou que o procedimento por "linearização" da curva $F_1(X)$ vs. $|X|$ levava, quase sempre, a valores algo mais altos que o verdadeiro, tanto em sistemas experimentais como em hipotéticos. Entretanto, logo ficou evidente que os resultados dependiam da escolha dos dados pois, quando os cinco pontos eram tomados em uma faixa mais ampla ou a partir de valores mais afastados da origem, o valor da constante sofria uma alteração quase sempre para valores cada vez maiores. Esses fatos são todavia explicáveis tendo em vista que, quanto mais se amplia a faixa no sentido do aumento da concentração do ligante ou quanto mais se afasta do eixo das ordenadas, maiores serão as contribuições de outros fatores exponenciais; requerendo-se na linearização um expoente médio progressivamente maior. Daí a idéia de se encontrar um processo de avaliação, levando em conta esse progressivo aumento de fatores exponenciais com a concentração do ligante, e que fosse menos sujeito a flutuações, o que resultou no assim denominado procedimento por "extrapolação múltipla".

A base do novo procedimento consiste em se extrapolar constantes a partir de várias regiões cada vez mais amplas contendo cinco pontos cada e em seguida, através de ou-

tra extrapolação, obter-se o valor limite da constante para uma concentração de ligante tendendo a zero. Daí, a origem do nome "extrapolação múltipla". Tal tipo de extrapolação tanto pode ser alcançado por meio de simples execução gráfica como por regressão linear, utilizando-se uma calculadora. Este último (regressão linear) é mais cômodo e mais seguro.

Sobre as regiões de trabalho é aconselhável, como regras de bom senso, que:

- a) estejam coerentes com a faixa de predominância da espécie;
- b) não sejam demasiadamente amplas nem estejam muito afastadas da origem;
- c) iniciem sempre no mesmo ponto;
- d) sejam aproximadamente o dobro, o triplo, etc. da primeira região;
- e) tenham os pontos, tanto quanto possível, equidistantes entre si com relação ao eixo das abcissas.

Com essa estratégia amplia-se a faixa de trabalho e o nº de pares escolhidos de $F_i(X)$ e $|X|$, fazendo com que os mesmos se tornem mais representativos, para fins do objetivo que se pretende alcançar.

Cada uma das regiões, adequadamente escolhidas sobre a curva, é então "esticada" segundo o procedimento já descrito, resultando valores de β_i crescentes ou decrescentes, dependendo do sistema, da primeira para a última região. Estes valores plotados contra o valor máximo (em distância ou em concentração) de cada região correspondente distribuem-se

em linha reta proporcionando, por extrapolação à concentração zero do ligante, o valor mais provável da constante desejada.

Este processo foi empregado com bons resultados na determinação de β_1 e β_2 dos sistemas $\text{Cu(I)}/\text{N}_3^-$ e de β_1 do $\text{Cu(I)}/\text{Br}^-$, estudados no presente trabalho. Antes de aplicá-lo aos referidos sistemas, fizeram-se vários testes em sistemas modelo hipotéticos.

Dos sistemas modelo hipotéticos submetidos a testes, apenas dois serão relatados no presente trabalho. O primeiro referindo-se ao caso de complexos fortes e o outro, ao de complexos fracos, conforme será visto a seguir.

III.4 - APLICAÇÃO DA "EXTRAPOLAÇÃO MÚLTIPLA" A SISTEMA MODELO HIPOTÉTICO DE COMPLEXOS FORTES

Para o sistema em questão foram atribuídas as seguintes constantes de formação

$$\begin{aligned}\beta_1 &= 1,25 \times 10^7 & \beta_3 &= 5,25 \times 10^9 \\ \beta_2 &= 3,25 \times 10^8 & \beta_4 &= 7,25 \times 10^{10}\end{aligned}$$

A partir de concentrações de ligante livre também supostamente conhecidas, calcularam-se os valores de $\bar{n}$, $F_0(X)$ e $F_1(X)$. Os dados referentes a essa operação estão na tabela I. Em seguida, tomaram-se as regiões A, B, C, etc. da curva $F_1(X)$ vs. $|X|$ conforme ilustrado na figura 2.

Em cada região selecionaram-se cuidadosamente cinco pontos sobre a curva "normalizada", segundo as regras de bom senso já mencionadas. As regiões são superpostas ocorrendo o mesmo com os primeiros pontos de cada e com alguns outros.

Os pares de $F_1(X)$ e $|X|$ relativos aos pontos selecionados nas diversas regiões acham-se reunidos nas tabelas II, III e IV que também incluem os correspondentes valores de $\underline{a}(\beta_1)$ resultantes da operação "esticamento".

A figura 3 mostra a "extrapolação múltipla" de β_1 , à concentração zero do ligante, a partir dos valores de $\underline{a}(\beta_1)$ obtidos por "esticamento" de cada região (A, B, C, etc.) da figura 2.

Na figura 3 observa-se a existência de três retas designadas por I, II e III, e calculadas igualmente pelo

TABELA I - Dados calculados para um sistema modelo de complexos fortes por imposição de $|X|$ e das diferentes constantes.

$ X $ (mm)	$\bar{n}$	$F_O(X) \times 10^{-5}$	$F_L(X) \times 10^{-7}$	$ X $ (mm)	$\bar{n}$	$F_O(X) \times 10^{-5}$	$F_L(X) \times 10^{-7}$
13,75	1,39	2,496	1,815	45,00	2,56	19,96	4,436
15,00	1,42	2,820	1,880	47,50	2,32	22,59	4,755
16,25	1,46	3,165	1,948	50,00	2,37	25,47	5,094
17,50	1,50	3,532	2,018	52,50	2,42	28,63	5,452
18,75	1,54	3,922	2,092	55,00	2,47	32,08	5,832
20,00	1,57	4,336	2,168	57,50	2,52	35,84	6,233
21,25	1,61	4,775	2,247	60,00	2,57	39,94	6,656
22,50	1,65	5,242	2,330	62,50	2,61	44,39	7,102
23,75	1,69	5,736	2,415	65,00	2,65	49,22	7,572
25,00	1,72	6,260	2,504	67,50	2,70	54,44	8,066
26,25	1,76	6,815	2,596	70,00	2,73	60,09	8,584
27,50	1,80	7,402	2,692	72,50	2,77	66,18	9,129
28,75	1,83	8,023	2,791	75,00	2,81	72,74	9,699
30,00	1,87	8,680	2,893	77,50	2,84	79,80	10,30
31,25	1,90	9,374	3,000	80,00	2,87	87,38	10,92
32,50	1,94	10,11	3,110	82,50	2,90	95,50	11,58
33,75	1,97	10,86	3,223	85,00	2,93	104,2	12,26
35,00	2,00	11,70	3,341	87,50	2,96	113,5	12,97
37,50	2,07	13,46	3,589	90,00	2,99	123,4	13,71
40,00	2,13	15,42	3,854	92,50	3,02	134,0	14,49
42,50	2,20	17,58	4,136

FIGURA 2 - Regiões de trabalho para linearização e "extrapolação múltipla" de β_1 . Cada região contém cinco pares de $F_1(X)$ e $|X|$. Modelo hipotético de complexos fortes. As linhas tracejadas indicam a imprecisão de β_1 , no caso de extrapolação gráfica direta.

mesmo procedimento.

A reta I provém dos dados da tabela II. Verifica-se que todas as regiões - A, B, C, D, E, F, G, H, I e J - têm início em $|X| = 13,75 \text{ mM}$ e $F_1(X) = 1,81 \times 10^7$.

A reta II resulta das regiões A', B', C', D', E', F', G', H' e I' iniciadas em $|X| = 16,25 \text{ mM}$ e $F_1(X) = 1,95 \times 10^7$. Os dados correspondentes a estas regiões acham-se contidos na tabela 3.

Finalmente a reta III, cujos dados estão reproduzidos na tabela IV, origina-se das regiões A'', B'', C'', D'', E'', F'', G'', H'' e I'' com início em $|X| = 18,75 \text{ mM}$ e $F_1(X) = 2,09 \times 10^7$.

As regiões de trabalho, relativas às retas II e III não estão indicadas na figura 2.

Verifica-se que as três retas convergem para valores bastante coerentes. Esta coerência revela um fato muito interessante: é o de se obter um "mesmo" valor da constante, independentemente do ponto (situado na curva $F_1(X)$ vs. $|X|$) onde se começa a sistemática.

Não se testou contudo até onde esta afirmação é verdadeira, ou seja, não se determinou o ponto mais afastado da origem a partir do qual se pode iniciar o tratamento sem maiores prejuízos na obtenção do valor da constante. Obviamente, deve variar de sistema para sistema mas, em qualquer sistema parece ser conveniente que esse ponto, inicial bem como o final, não esteja demasiadamente afastado da origem. O inverso deve ser sempre válido, isto é, quanto mais próximo da origem tanto melhor será a extrapolação.

Outro aspecto que também não foi testado, por fal

TABELA II - Valores de $F_1(X)$, $|X|$ e a (β_1) que deram origem, por "esticamento", à reta I da figura 3.

	$ X $ (mM)	$F_1(X) \times 10^{-7}$	$a \times 10^{-7}$ (β_1)		$ X $ (mM)	$F_1(X) \times 10^{-7}$	$a \times 10^{-7}$ (β_1)
REGIÃO A	13,75	1,815		REGIÃO F	13,75	1,815	
	15,00	1,880			21,25	2,247	
	16,25	1,948			28,75	2,791	
	17,50	2,018			37,50	3,589	
	18,75	2,092	1,354		52,50	5,452	1,506
REGIÃO B	13,75	1,815		REGIÃO G	13,75	1,815	
	16,25	1,948			22,50	2,330	
	18,75	2,092			31,25	3,000	
	21,25	2,247			45,00	4,436	
	23,75	2,415	1,379		62,50	7,102	1,553
REGIÃO C	13,75	1,815		REGIÃO H	13,75	1,815	
	17,50	2,018			23,75	2,415	
	21,25	2,247			33,75	3,224	
	25,00	2,504			52,50	5,452	
	28,75	2,791	1,402		72,50	9,129	1,601
REGIÃO D	13,75	1,815		REGIÃO I	13,75	1,815	
	18,75	2,092			25,00	2,504	
	23,75	2,415			37,50	3,589	
	28,75	2,791			60,00	6,656	
	33,75	3,224	1,425		82,50	11,575	1,644
REGIÃO E	13,75	1,815		REGIÃO J	13,75	1,815	
	20,00	2,168			26,25	2,596	
	26,25	2,596			42,50	4,136	
	32,50	3,110			67,50	8,066	
	42,50	4,136	1,454		92,50	14,486	1,639

TABELA III - Valores de $F_1(X)$, $|X|$ e a (β_1) que deram origem, por "esticamento", à reta II da figura 3.

	$ X $ (mm)	$F_1(X) \times 10^{-7}$	$a \times 10^{-7}$ (β_1)		$ X $ (mm)	$F_1(X) \times 10^{-7}$	$a \times 10^{-7}$ (β_1)
REGIÃO A	16,25	1,948		REGIÃO F	16,25	1,948	
	17,50	2,018			23,75	2,415	
	18,75	2,092			31,25	3,000	
	20,00	2,168			42,50	4,136	
	21,25	2,247	1,389		57,50	6,233	1,561
REGIÃO B	16,25	1,948		REGIÃO G	16,25	1,948	
	18,75	2,092			25,00	2,504	
	21,25	2,247			33,75	3,224	
	23,75	2,415			50,00	5,094	
	26,25	2,596	1,409		67,50	8,066	1,613
REGIÃO C	16,25	1,948		REGIÃO H	16,25	1,948	
	20,00	2,168			26,25	2,596	
	23,75	2,415			37,50	3,589	
	27,50	2,692			57,50	6,233	
	31,25	3,000	1,435		77,50	10,30	1,672
REGIÃO D	16,25	1,948		REGIÃO I	16,25	1,948	
	21,25	2,247			27,50	2,692	
	26,25	2,596			42,50	4,136	
	31,25	2,997			65,00	7,572	
	37,50	3,590	1,471		87,50	12,97	1,718
REGIÃO E	16,25	1,948					
	22,50	2,300					
	28,75	2,791					
	35,00	3,341					
	47,50	4,755	1,514				

TABELA IV - Valores de $F_1(X)$, $|X|$ e a (β_1) que deram origem, por "esticamento", à reta III da figura

	$ X $ (mM)	$F_1(X) \times 10^{-7}$	$a \times 10^{-7}$ (β_1)		$ X $ (mM)	$F_1(X) \times 10^{-7}$	$a \times 10^{-7}$ (β_1)
REGIÃO A	18,75	2,092	1,405	REGIÃO F	18,75	2,092	1,620
	20,00	2,168			26,25	2,596	
	21,25	2,247			33,75	3,224	
	22,50	2,330			47,50	4,755	
	23,75	2,415			62,50	7,102	
REGIÃO B	18,75	2,092	1,440	REGIÃO G	18,75	2,092	1,672
	21,25	2,247			27,50	2,692	
	23,75	2,415			37,50	3,589	
	26,25	2,596			55,00	5,832	
	28,75	2,791			72,50	9,129	
REGIÃO C	18,75	2,092	1,469	REGIÃO H	18,75	2,092	1,721
	22,50	2,330			28,75	2,791	
	26,25	2,596			42,50	4,136	
	30,00	2,893			62,50	7,102	
	33,75	3,224			82,50	11,16	
REGIÃO D	18,75	2,092	1,515	REGIÃO I	18,75	2,092	1,771
	23,75	2,415			30,00	2,893	
	28,75	2,791			47,50	4,755	
	33,75	3,224			70,00	8,584	
	42,50	4,136			92,50	14,49	
REGIÃO E	18,75	2,092	1,566				
	25,00	2,504					
	31,25	3,000					
	40,00	3,854					
	52,50	5,452

FIGURA 3 - "Extrapolações múltiplas" de β_1 a partir de regiões iniciadas em pontos diferentes da curva $F_1(X)$ vs. $|X|$. Cada ponto corresponde a uma região linearizada da figura. Reta I: $\beta_1 = 1,27 \times 10^{-7}$; reta II: $\beta_1 = 1,28 \times 10^{-7}$; reta III: $\beta_1 = 1,30 \times 10^{-7}$.

ta de recursos da calculadora HP-97, mas que de certo modo me
rece especulação é o seguinte:

Seja $\underline{n}$, o número de pontos da região A. É pro-
vável que uma extrapolação ainda mais refinada ve
nha a ser conseguida quando os pontos das outras
regiões forem coincidentes e estejam distribuídos
de modo que B seja igual a $2n$; $C = 3n$; $D = 4n$ e
assim sucessivamente. O esquema da figura 4 po-
de dar uma visão melhor do que se pretende dizer.

Com efeito, vale acrescentar também um outro fa-
to. Pode acontecer que os valores de β_i plotados contra $|X|$
não gerem uma boa reta mas sim uma curva muito suave, quase
imperceptível, lançando ainda certa dúvida quanto à melhor ex-
trapolação da constante. Neste caso pode-se recorrer a novo
"esticamento", já agora, a partir dos próprios valores de β_i
e $|X|$.

A constante de formação referente a 2a. espécie,
ou seja, β_2 , foi calculada igualmente por esse procedimento
obedecendo-se, é claro, à região de predominância desta es-
pécie. As figuras 5 e 6a apresentam, respectivamente, as re-
giões de trabalho sobre a curva $F_2(X)$ vs. $|X|$ e a "extrapola-
ção múltipla" de β_2 . Finalmente, a figura 6b mostra a ex-
trapolação de β_3 e o conseqüente valor numérico de β_4 , cal-
culados por regressão linear a partir dos valores de $F_3(X)$ e
 $|X|$.

Finalmente a tabela (V) traz, para fins de compa-
ração, os valores originalmente atribuídos e os calculados

FIGURA 4 - Esquema para "extrapolação múltipla", provavelmente mais refinada. $B = 2n$; $C = 3n$; $D = 4n$, etc. onde $n = n^\circ$ de pontos tomados na região A.

FIGURA 5 - Regiões de trabalho para "extrapolação múltipla" de β_2 .

FIGURA 6 - (a): "extrapolação múltipla" de β_2 e (b) extrapolação de β_3 por regressão linear.

por "extrapolação múltipla".

TABELA V - Valores hipotéticos e calculados por "extrapolação múltipla", relativos ao sistema modelo estudado.

	β_1	β_2	β_3	β_4
Valor hipotético	$1,25 \times 10^7$	$3,25 \times 10^8$	$5,25 \times 10^9$	$7,25 \times 10^{10}$
Valor calculado por extrapolação múltipla	$1,27 \times 10^7$	$3,22 \times 10^8$	$5,20 \times 10^9$	$7,21 \times 10^{10}$

A coerência nos resultados, oriundos do procedimento descrito, revela por si só a validade do mesmo como uma alternativa a mais no cálculo de constantes de formação de espécies complexas.

III.5 - APLICAÇÃO DA "EXTRAPOLAÇÃO MÚLTIPLA" A UM SISTEMA MODELO HIPOTÉTICO DE COMPLEXOS FRACOS

Para verificar se o novo procedimento funciona também em casos de complexos fracos, escolheu-se o mesmo modelo adotado por MILCKEN⁽¹⁴⁶⁾ quando submeteu à prova o método do "agrupamento de equações simultâneas niveladas".

A partir das constantes atribuídas por aquele autor, quais sejam

$$\begin{array}{ll} \beta_1 = 35,00 & \beta_3 = 450,00 \\ \beta_2 = 350,00 & \beta_4 = 2000,00 \end{array}$$

foram calculados os valores de $\bar{n}$ e $F_0(X)$, adotando-se a mesma sequência já descrita para o caso de complexos fortes.

A tabela VI contém os valores que foram impostos a $|X|$, bem como $\bar{n}$ e $F_0(X)$ calculados. A figura 7 mostra o comportamento da curva $F_1(X)$ vs. $|X|$ determinada com os dados dessa tabela.

Sobre a curva resultante tomaram-se as regiões A, B, C e D. Dentro de cada região foram escolhidos cinco pontos, cujos valores correspondentes de $F_1(X)$ e $|X|$ acham-se reunidos na tabela VII. A faixa total de trabalho para efeito de "esticamento" se estendeu desde $\bar{n} = 1,3$ a $\bar{n} = 3,0$.

TABELA VI - Dados calculados para um sistema modelo de complexo fraco, por imposição de $|X|$ e das constantes $\beta_1 = 35,00$; $\beta_2 = 350,00$; $\beta_3 = 450,00$ e $\beta_4 = 2000,00$.

$ X $ (M)	$\bar{n}$	$F_0(X)$	$F_1(X)$
0,0750	1,26	5,847	$6,463 \times 10^1$
0,0937	1,42	7,877	$7,339 \times 10^1$
0,1200	1,60	$1,143 \times 10^1$	$8,694 \times 10^1$
0,1300	1,66	$1,302 \times 10^1$	$9,250 \times 10^1$
0,1500	1,78	$1,666 \times 10^1$	$1,044 \times 10^2$
0,1700	1,89	$2,095 \times 10^1$	$1,173 \times 10^2$
0,2000	2,04	$2,880 \times 10^1$	$1,390 \times 10^2$
0,2500	2,26	$4,647 \times 10^1$	$1,819 \times 10^2$
0,3100	2,49	$7,736 \times 10^1$	$2,463 \times 10^2$
0,3750	2,69	$1,266 \times 10^2$	$3,350 \times 10^2$
0,4100	2,79	$1,617 \times 10^2$	$3,920 \times 10^2$
0,5000	3,00	$2,873 \times 10^2$	$5,725 \times 10^2$
0,6500	3,25	$6,522 \times 10^2$	$1,002 \times 10^3$
0,7500	3,36	$1,047 \times 10^3$	$1,394 \times 10^3$
0,8500	3,45	$1,604 \times 10^3$	$1,886 \times 10^3$
1,0000	3,56	$2,836 \times 10^3$	$2,835 \times 10^3$
1,2500	3,67	$6,353 \times 10^3$	$5,082 \times 10^3$
1,5000	3,74	$1,249 \times 10^4$	$8,323 \times 10^3$
1,7500	3,79	$2,230 \times 10^4$	$1,274 \times 10^4$
2,0000	3,82	$3,707 \times 10^4$	$1,854 \times 10^4$

FIGURA 7 - Regiões de trabalho para linearização e "extrapolação múltipla" de β_1 . Modelo hipotético de complexo fraco.

TABELA VII - Valores de $\underline{a}$ (β_1) encontrados para as diferentes regiões A, B, C e D da figura

	$ X $	$F_1(X)$	$\underline{a}$ (β_1)		$ X $	$F_1(X)$	$\underline{a}$ (β_1)
	(M)				(M)		
REGIÃO A	0,0800	66,00		REGIÃO C	0,0800	66,00	
	0,1080	80,00			0,1560	108,00	
	0,1400	98,00			0,2380	172,00	
	0,1680	116,00			0,3220	262,00	
	0,1980	138,00	44,06		0,4020	378,00	52,99
REGIÃO B	0,0800	66,00		REGIÃO D	0,0800	66,00	
	0,1340	94,00			0,1560	108,00	
	0,1820	126,00			0,2400	174,00	
	0,2380	172,00			0,3580	310,00	
	0,2900	224,00	47,46		0,5000	572,00	57,60

Observa-se que todas as regiões de trabalho tiveram início em $|X| = 0,0800$ e $F_1(X) = 66,00$. A figura 8a mostra a extrapolação de β_1 (a partir dos diversos valores de $\underline{a}$ obtidos por "esticamento").

A mesma sistemática foi obedecida para a avaliação da constante referente à 2a. espécie, e por regressão linear calcularam-se as constantes das demais espécies obtendo-se:

$$\beta_1 = 35,10$$

$$\beta_3 = 504,30$$

$$\beta_2 = 324,30$$

$$\beta_4 = 1976,85$$

As curvas de $F_2(X)$ vs. $|X|$, β_2 vs. $|X|$ e $F_3(X)$ vs. $|X|$ encontram-se nas figuras 8b, 9a e 9b respectivamente.

FIGURA 8 - (a): "extrapolação múltipla" de β_1 ; (b): Regiões de trabalho para linearização e "extrapolação múltipla" de β_2 .

FIGURA 9 - (a): "extrapolação múltipla" de β_2 ; (b): extrapolação de β_3 por regressão linear.

P A R T E I V

A Interpolação Regressiva Com Uma Possibilidade De Complementar Dados Polarográficos Ou Potenciométricos Em Estudos De Equilíbrio.

IV.1 - CONSIDERAÇÕES PRELIMINARES

Medidas potenciométricas ou polarográficas de determinados sistemas mostram-se inadequadas à obtenção de $F_0(X)$ na faixa de concentração do ligante abaixo de 0,5 M, dificultando consideravelmente o estudo da primeira espécie. O fato se deve à baixa solubilidade da espécie complexa CuX ou AgX (onde $X = N_3^-$, SCN^- , $CS_2N_3^-$, Br^- , Cl^-) em meio aquoso, conforme já observado em outros trabalhos^(10,18,20).

Essa dificuldade torna impraticável coletar dados precisos de equilíbrio, quando a concentração do ligante diminui de modo a proporcionar um valor de $\bar{n}$ inferior a 2. Nestas condições, a redução polarográfica da espécie leva à formação de fase sólida⁽¹⁰⁾ na superfície do eletrodo de mercúrio, num processo complicado por fenômeno de forte adsorção.

Nas soluções que se destinam a medidas potenciométricas, o problema está na baixa concentração de cobre(I) remanescente por causa, igualmente, da pouca solubilidade do complexo CuX . Trata-se, portanto, de uma região considerada inacessível do ponto de vista experimental.

Para contornar o problema, AZEVEDO⁽²⁰⁾ empregou no cálculo das constantes do sistema $Cu(I)/SCN^-$, o procedimento por resolução de equações simultâneas mas, sem levar em conta a faixa de concentração apropriada do ligante fazendo com que o próprio autor considerasse como duvidosos os valores de β_1 e β_2 . Esse método contudo, além de muito trabalhoso, apresenta ainda uma série de outros inconvenientes⁽¹⁵⁰⁾. Daí, a necessidade de se desenvolver um novo tipo de aborda-

gem - a "interpolação regressiva" - que leva, com menor risco de erro, à obtenção de $F_0(X)$ na faixa de concentração do ligante considerada inacessível.

A nova abordagem foi aplicada com êxito na complementação de dados do $\text{Cu(I)}/\text{N}_3^-$ e do $\text{Cu(I)}/\text{Br}^-$, estudados no presente trabalho e no caso do sistema $\text{Cu(I)}/\text{SCN}^-$ ⁽¹⁵¹⁾, bem como em sistemas modelo hipotéticos.

Antes porém de apresentá-la como assunto principal desta parte, cabe fazer um breve comentário sobre o procedimento dos Mínimos Quadrados para o cálculo de constantes de equilíbrio. A razão disso está no fato de se haver aplicado não apenas nesta parte, mas também em outras dentro da presente tese, tão rápido e eficiente recurso de cálculo.

IV.2 - O PROCEDIMENTO DOS MÍNIMOS QUADRADOS APLICADO À FUNÇÃO DE LEDEN, PONDERADA

A literatura mais moderna registra o uso de diversos programas de computadores, elaborados com base no princípio dos mínimos quadrados, para cálculo de constantes de formação.

Indiscutivelmente, trata-se de valioso recurso que se aplicado com bom senso, segundo observa HUME⁽¹⁴⁸⁾, produz excelentes resultados; muito especialmente, no que diz respeito ao refinamento de constantes provenientes do tratamento clássico⁽¹³⁴⁾.

Não se fará maiores considerações sobre tão eficiente recurso de cálculo, tendo em vista ser o assunto um dos

objetos de estudo desenvolvido por TAVARES⁽¹⁵⁰⁾, também componente do grupo.

O princípio básico do cálculo por mínimos quadrados consiste no fato de que os melhores valores dos parâmetros que aparecem numa equação, são aqueles que minimizam a soma dos quadrados dos desvios entre os valores calculados da variável dependente e os correspondentemente medidos. Assim, considerando a função de LEDEN e adotando $1/F_o(X) = \alpha_o$ como fator de ponderação, TAVARES⁽¹⁴⁹⁻¹⁵⁰⁾ chegou, por dedução matemática, às seguintes "equações normais da curva de mínimos quadrados", para um sistema de quatro espécies.

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

Observa-se a existência de um sistema de quatro equações com quatro incógnitas solucionável, com facilidade e rapidez, por cálculo matricial através de calculadora programável capaz de resolver, pelo menos, um sistema de matriz 4x4.

No sistema de equações acima, $F_0(X)$ e $|X|$ (ou C_X em primeira aproximação) são as variáveis que permitem, evidentemente, chegar-se ao valor das constantes desejadas. O tratamento clássico das extrapolações gráficas pode ser de grande utilidade. No caso, este tratamento serve muito bem como ponto de orientação sobre o número de espécies existentes e, conseqüentemente, sobre o modelo a ser adotado.

Programas de cálculo para sistemas que apresentem até quatro espécies podem ser totalmente processado por uma HP-97. O mesmo já não se dá para o caso de sistemas com número de complexos mais elevado, pois exigem resolução de matrizes maiores que 4×4 .

IV.3 - A COMPLEMENTAÇÃO DE DADOS POLAROGRAFICOS OU POTENCIOMÉTRICOS POR INTERPOLAÇÃO REGRESSIVA

A idéia de se adotar a "interpolação regressiva" como uma alternativa de complementar dados potenciométricos ou polarográficos em estudos de equilíbrio, nasceu da seguinte observação: a curva do $\log F_0(X)$ vs. $|X|$ (ou C_X em primeira aproximação), apresenta em determinado trecho de sua extensão, um comportamento semelhante ao de uma curva potencial do tipo

$$y = a x^b \quad (152) \quad (31)$$

ou, no presente caso,

$$\log F_0(X) = a |X|^b \quad (32)$$

Considerando-se então esse aspecto, é perfeitamente possível, com auxílio de uma calculadora programável, ajustar pontos da curva $\log F_0(X)$ vs. C_X a uma curva potencial descrita pela equação 31. Toma-se o coeficiente de determinação, r^2 , como o parâmetro que define o ajustamento.

Essa operação permite, em seguida, fazer n interpolações entre dois pontos quaisquer da referida curva, uma vez que da expressão 31, tem-se

$$\lim_{x \rightarrow 0} y = 0$$

Similarmente, o limite do $\log F_0(X)$ quando C_X tende para zero também é igual a zero. Este valor (zero) é, desse modo, um ponto sempre disponível. É o limite inferior para a interpolação de tantos pontos quantos sejam necessários à obtenção de $F_0(X)$. É importante frizar que, por passar a curva pela origem, a aquisição de dados passa a ser uma interpolação e não uma extrapolação, o que seria uma operação menos exata. Daí, a origem do nome "interpolação regressiva".

IV.4 - FASES OPERACIONAIS DA "INTERPOLAÇÃO REGRESSIVA"

Em termos práticos, a sistemática consiste em:

1. normalizar a curva $\log F_o(X)$ vs. C_X ;
2. selecionar num trecho adequado dessa curva, o mais próximo possível da origem, $\underline{n}$ pares de $F_o(X)$ e C_X . Para o sistema $\text{Cu(I)}/\text{N}_3^-$ e outros tomados como modelo, a região entre $\bar{n} = 2,0$ e $2,5$ mostrou-se conveniente;
3. processar os $\underline{n}$ pares de $F_o(X)$ e C_X (tomados sobre a curva) através de uma calculadora programável que permita ajustamento de curva potencial, pelo princípio dos mínimos quadrados. Após a introdução do terceiro par de valores, a calculadora pode fornecer, se desejável, os diferentes parâmetros $\underline{a}$, $\underline{b}$ e r^2 relativos ao ajustamento que se opera. E, finalmente;
4. informar à calculadora (após o término da introdução dos $\underline{n}$ pares de $F_o(X)$ e C_X) os valores de C_X ou $|X|$ necessários à obtenção dos $F_o(X)$ interpolados. Usar então o conjunto desses dados para obtenção das constantes de equilíbrio, por qualquer um dos procedimentos de cálculo anteriormente mencionados.

IV.5 - APLICAÇÃO DA INTERPOLAÇÃO REGRESSIVA A UM SISTEMA MODELO

Para testar a legitimidade do procedimento, especialmente com vistas ao estudo da 1ª espécie do sistema Cobre(I)/Azoteto, adotou-se como modelo o sistema constituído pelos valores de $|X|$ e $F_0(X)$, reunidos na tabela VIII, e pelas seguintes constantes:

$$\log \beta_1 = 6,2366 \qquad \log \beta_3 = 7,3560$$

$$\log \beta_2 = 7,7748 \qquad \log \beta_4 = 6,7035$$

O uso de vários algarismos significativos está ligado à necessidade de se conferir alta exatidão nos dados a serem tratados pela "interpolação regressiva". Somente trabalhando-se com valores os mais exatos possíveis, é que se pôde comprovar a validade do procedimento proposto, através do desvio resultante. Sem o uso de um valor exato, não se teria certeza se o novo conjunto de constantes estaria mais próximo ou mais afastado dos valores verdadeiros, simplesmente por se desconhecê-los.

Deve ser mencionado que os valores de $|X|$, $F_0(X)$ e $\log \beta_i$ são os pertinentes ao sistema experimental $\text{Cu(I)}/\text{N}_3^-$, oriundos do último ciclo de cálculo por aproximações sucessivas. A razão da escolha desses dados, para constituírem o sistema modelo, nasceu da necessidade de adotar uma espécie de "referencial" para que se pudesse ter condições de inferir sobre a adequacidade ou não da "interpolação regressiva",

no próprio sistema experimental, conforme será visto.

A figura 10 mostra a curva do $\log F_o(X)$ vs. $|X|$ construída com os dados da tabela VIII. Na primeira etapa de construção, consideraram-se apenas os dados (do modelo) acima de 0,4974 M do ligante. Sobre essa curva tomaram-se 14 pares de $|X|$ e $\log F_o(X)$, na região de $n = 2,0$ e $n = 2,3$, para fins de ajustamento à curva potencial expressa pela equação 32, ou seja,

$$\log F_o(X) = a |X|^b \quad \text{ou}$$

$$\log F_o(X) = 7,9498 |X|^{0,12568},$$

após o ajustamento.

Com a equação afetada dos valores numéricos desses parâmetros (a e b), foram feitas as interpolações dos $F_o(X)$ necessários à complementação dos dados. São os pontos que aparecem na mesma figura (fig. 10) dentro dos triângulos.

Aos dois conjuntos de dados - os interpolados e os relativos ao modelo em concentração do ligante superiores a 0,4974 M- aplicou-se o método dos mínimos quadrados chegando-se aos seguintes valores de constantes e respectivos desvios:

$$\log \beta_1 = 6,4630 \quad (-3,6\%)$$

$$\log \beta_3 = 7,3451 \quad (0,15\%)$$

$$\log \beta_2 = 7,7681 \quad (0,086\%)$$

$$\log \beta_4 = 6,7280 \quad (-0,37\%)$$

FIGURA 10 - Pontos experimentais e interpolados. O ajustamento potencial da curva foi feito entre 0,5 M e 1,0 M do ligante correspondendo, aproximadamente, a $\bar{n} = 2,0$ e 2,3.

TABELA VIII-Valores de $|X|$ e $F_0(X)$ utilizados para testar a "interpolação regressiva". Dados resultantes dessa interpolação e parâmetros (a , b e r^2) relativos ao ajustamento dos pontos à curva potencial.

$ X (M)$	$F_0(X)$	$\log F_0(X)$	$F_0(X)$	a	b	r^2
0,0991	$7,7811 \times 10^5$	**5,9454	**8,8190 $\times 10^5$	-	-	-
0,1491	$1,6583 \times 10^6$	**6,2586	**1,8140 $\times 10^6$	-	-	-
0,1990	$2,8875 \times 10^6$	**6,4899	**3,0895 $\times 10^6$	-	-	-
0,2490	$4,4903 \times 10^6$	**6,6753	**4,7349 $\times 10^6$	-	-	-
0,2990	$6,4850 \times 10^6$	**6,8306	**6,7704 $\times 10^6$	-	-	-
0,3490	$8,8927 \times 10^6$	**6,9647	**9,2185 $\times 10^6$	-	-	-
0,3990	$1,1736 \times 10^7$	**7,0828	**1,2102 $\times 10^7$	-	-	-
0,4490	$1,5036 \times 10^7$	**7,1887	**1,5443 $\times 10^7$	-	-	-
0,4974	$1,8689 \times 10^7$	7,2716	-	-	-	-
*0,530	-	*7,350	-	-	-	-
*0,570	-	*7,400	-	-	-	-
*0,600	-	*7,450	-	7,8686	0,10768	0,99051
*0,630	-	*7,500	-	7,9115	0,11705	0,99070
0,6398	$3,2264 \times 10^7$	7,5087	-	-	-	-
*0,660	-	*7,550	-	7,9410	0,12351	0,99187
*0,700	-	*7,600	-	7,9429	0,12396	0,99534
*0,740	-	*7,650	-	7,9408	0,12346	0,99705
*0,770	-	*7,700	-	7,9500	0,12568	0,99731
*0,820	-	*7,750	-	7,9473	0,12500	0,99803
*0,860	-	*7,800	-	7,9479	0,12515	0,99855
0,8839	$6,6795 \times 10^7$	7,8274	-	-	-	-
*0,900	-	*7,850	-	7,9504	0,12582	0,99881
*0,930	-	*7,875	-	7,9494	0,12555	0,99903
*0,950	-	*7,900	-	7,9498	0,12567	0,99919
*1,000	-	*7,950	-	7,9498	0,12566	0,99932
1,069	$1,0420 \times 10^8$	8,0179	-	-	-	-
1,329	$1,7616 \times 10^8$	8,2459	-	-	-	-
1,535	$2,5307 \times 10^8$	8,4032	-	-	-	-
1,779	$3,6989 \times 10^8$	8,5681	-	-	-	-
2,023	$5,1969 \times 10^8$	8,7157	-	-	-	-
2,267	$7,0779 \times 10^8$	8,8499	-	-	-	-
2,511	$9,3995 \times 10^8$	8,9731	-	-	-	-
2,755	$1,2224 \times 10^9$	9,0872	-	-	-	-
2,999	$1,5616 \times 10^9$	9,1936	-	-	-	-

*pontos tomados sobre a curva $\log F_0(X)$ vs. $|X|$.

**valores provenientes da "interpolação regressiva".

Para tornar o sistema modelo o mais próximo possível de um sistema experimental, onde inevitavelmente os erros são cometidos, afetou-se de + 0,5% e de - 0,5% de erro cada valor de $F_o(X)$ do sistema modelo. Novamente repetiram-se, por duas vezes consecutivas, todas as fases do procedimento calculando-se, finalmente, o efeito desses erros (arbitrariamente atribuídos) sobre os valores das constantes.

Com os $F_o(X)$ afetados de + 0,5% de erro obtiveram-se os seguintes resultados

$$\begin{array}{ll} \log \beta_1 = 6,47 & (+3,57\%) \\ \log \beta_2 = 7,76 & (-0,0486\%) \\ \log \beta_3 = 7,39 & (-0,138\%) \\ \log \beta_4 = 6,63 & (0,561\%) \end{array}$$

E, ao se afetar os $F_o(X)$ em - 0,5% (de erro) os resultados foram

$$\begin{array}{ll} \log \beta_1 = 6,47 & (-2,76\%) \\ \log \beta_2 = 7,75 & (+0,262\%) \\ \log \beta_3 = 7,38 & (-0,644\%) \\ \log \beta_4 = 6,63 & (+0,232\%) \end{array}$$

A análise desses dados permite verificar que, mesmo na hipótese da incidência de + 0,5% ou - 0,5% de erro sobre os valores individuais de $F_o(X)$, ainda assim os desvios entre os $\log \beta_i$ em relação ao modelo, mostram-se pouco significativos uma vez que o maior deles (justamente no $\log \beta_1$) não excede de 3,7%.

Fica assim demonstrada a validade da "interpolação regressiva", conforme sugerida, para a complementação de

dados experimentais, polarográficos ou potenciométricos, necessários ao estudo de equilíbrios, em regiões desfavoráveis.

P A R T E V

Estudo Polarográfico Do Sistema Cobre(I)/Azoteto.

V.1 - GENERALIDADES

Até fins da década de 50, pouco se conhecia sobre a extensão real do grau de complexação do N_3^- com íons metálicos em meio aquoso. Os clássicos trabalhos de SILLÉN e MARTEL⁽¹⁵³⁾ e YATSIMIRSKII e VASIL'EV⁽¹⁴¹⁾, sistematicamente compilados, cobrindo toda a literatura relativa ao estudo de constantes de equilíbrio de complexos, mostram-se carentes quando a dados sobre constantes de formação de azido-complexos.

Desse modo, a caracterização de espécies sucessivas, bem como a determinação de suas constantes somente passou a ser objeto de maiores atenções após os trabalhos de SENISE⁽⁶⁾, já nos fins da década de 50, quando deu início ao estudo das reações entre os íons cobalto e azoteto.

O cobre(I), em diversos meios complexantes apresenta uma peculiaridade curiosa, que é a elevada constante de estabilidade da primeira espécie em relação às demais com dois, três ou quatro ligantes, bem como em relação às constantes de equilíbrio do Cu(II). Pode-se considerar que isto evidencia um número de coordenação preferencialmente unitário. De fato os íons d^{10} tais como Cu(I), Ag(I), Au(I) e Hg(II) mostram constantes de formação bastante elevadas quando complexados por haletos grandes ou por ligantes contendo enxofre na estrutura. Uma das explicações desse comportamento, tem por base argumentos oriundos da Teoria do Campo Ligante, associados às concepções de AHRLAND⁽⁷³⁾ e PEARSON⁽⁷⁶⁾, em termos de metais da classe a ou b e ácidos e ba-

ses duros ou moles.

Sendo os íons Cu(I), Ag(I), Au(I) e Hg(II) tipicamente ácidos moles, apresentam grande afinidade por bases moles uma vez que possuem condições adequadas de orbitais para o estabelecimento de forte ligação σ e também ligações do tipo $d_{\pi}-d_{\pi}$ pela doação de um par solitário de elétrons.

SENISE e NEVES⁽⁶⁻¹⁶⁾, em diversos trabalhos sobre o comportamento de íons metálicos em soluções de azoteto, criaram as bases para o estudo mais detalhado das espécies sucessivas do sistema Cu(I)/N₃⁻, tendo em vista as características polarográficas do cobre(II) que, nesse meio, apresenta com visível nitidez a existência de duas ondas correspondentes à redução do Cu(II) a Cu(I) e do Cu(I) ao Cu⁰(Hg).

Para determinarem com precisão a região onde termina a primeira onda e onde, conseqüentemente, começa a segunda tiveram que recorrer a certo artifício, uma vez que os métodos comuns não se mostraram convenientes. Provaram que as duas ondas têm alturas iguais e determinaram seus respectivos $E_{1/2}$. Não chegaram porém a investigar as espécies sucessivas relativas ao segundo processo que é, neste trabalho, um dos objetivos de estudo.

Para chegar-se de modo mais confiável aos valores quantitativos das espécies em equilíbrio, achou-se conveniente desenvolver o estudo em três fases sucessivas. A primeira, refere-se à obtenção de medidas precisas dos potenciais de meia onda, $E_{1/2}$, com base na altura total das duas ondas polarográficas. A segunda fase, consiste na aplicação da "interpolação regressiva" anteriormente descrita, e final-

mente a terceira, que se restringe ao cálculo das constantes de formação.

No estudo das espécies sucessivas do Cu(I) em meio azoteto, o que realmente mais interessa é a segunda onda, correspondente à redução dos complexos neste estado de oxidação ao amálgama.

É oportuno mencionar que todos os sistemas já estudados pelo grupo, envolvendo estabilização do cobre(I) por N_3^- , Br^- , SCN^- e $CS_2N_3^-$, curiosamente apresentam acentuado máximo polarográfico somente na onda de redução do cobre(I) ao amálgama. Esta segunda onda sempre está localizada em região mais próxima ao potencial do máximo eletrocapilar que a primeira. A existência do máximo polarográfico pode estar relacionada com a adsorção tanto dos complexos de cobre(II) quanto dos de cobre(I), se bem que isto não altera muito a tensão interfacial do eletrodo gotejante, na primeira onda. Entretanto, na segunda onda, a redução dos complexos de cobre(I) ao amálgama provoca uma modificação muito mais acentuada dessa tensão interfacial. É válido admitir que uma das origens desse máximo (de 1ª espécie) venha a ~~ser~~ a existência de diferentes densidades de corrente na superfície da gota, causadas entre outros fatores, por uma distribuição não muito uniforme do campo elétrico na referida superfície. Isto provoca diferenças de tensão interfacial que devem ser tanto mais acentuadas quão diferentes forem as tendências das formas oxidada e reduzida para serem adsorvidas.

V.2 - DETERMINAÇÃO PRECISA DOS POTENCIAIS DE MEIA ONDA, $E_{1/2}$

Apesar da existência de duas ondas perfeitamente definidas, a corrente de difusão limite da primeira, essencial à determinação do $E_{1/2}$ da segunda, não apresenta condições favoráveis de delimitação que permitam com segurança a medida de altura da segunda onda. Observa-se nos polarogramas típicos da figura 11, que não há separação muito nítida entre as duas.

Por outro lado, observa-se também que a corrente de difusão limite da segunda onda, ou seja, a corrente de difusão total já apresenta excelente patamar, não obstante a ocorrência de forte máximo polarográfico de 1ª espécie, não existente na primeira onda.

NEVES⁽¹⁰⁾, embora tendo de recorrer a certo artifício para delimitar a região de separação entre as duas ondas, provou que as mesmas têm alturas iguais, nas mesmas características do capilar, porquanto são resultantes da transferência de um elétron por etapa. Este fato constitui a base da sistemática que se utilizou neste trabalho para determinação precisa do $E_{1/2}$ referente à segunda onda. É que, sendo o $E_{1/2}$ de uma onda qualquer o potencial correspondente à metade da sua corrente de difusão limite então, neste caso particular, o $E_{1/2}$ da segunda onda deverá localizar-se num ponto correspondente graficamente aos $3/4$ do id total. Este ponto está situado na metade da segunda onda, cuja altura é, exatamente, igual à da primeira. Cabe ressaltar que a mudança de características do capilar entre a região do $E_{1/2}$ da segunda onda e a região onde se toma o id total, não é significativa.

FIGURA 11 - Polarogramas do sistema $Cu(I)/N_3^-$ em força iônica 4,0 M mantida com perclorato de sódio. $C_{Cu(II)} = 1,0$ mM. Gelatina 0,02%. (a) $C_{N_3^-} = 0,51$ M; (b) $C_{N_3^-} = 3,8$ M.

As etapas para execução prática da determinação precisa do $E_{1/2}$ são as seguintes:

1. obtenção do polarograma relativo às duas ondas, e medida da altura total, $i_{d(tot)}$, tomando-se a corrente máxima, sem "damping";
2. localização gráfica do $E_{1/2}$ aproximado da segunda onda, com base nos 3/4 da altura total;
3. imposição de potencial num valor inferior (6 a 8 mV) ao do $E_{1/2}$ aproximado e registro da intensidade de corrente, i_{med} , durante um período de 8 a 10 gotas. Aumento do potencial de 1,8 a 2,5 mV e novo registro de i_{med} (durante o mesmo número de gotas). E assim sucessivamente, até que se tenha, pelo menos, três valores de i_{med} em potenciais abaixo do $E_{1/2}$ aproximado e três valores acima. O potencial deve ser medido, com aproximação de 0,1 mV, mediante um voltímetro digital conectado entre o eletrodo de trabalho e o de referência;
4. medição gráfica exata das intensidades de corrente, i_{med} , registradas;
5. cálculo da corrente "corrigida", i , através da expressão $i = i_{med} - (i_{d(tot)}/2)$, para cada potencial fixo;
6. elaboração de uma tabela de dados e cálculo dos termos $\log i/(i_d - i)$ para cada potencial fixo aplicado, sendo $i_d = i_{d(tot)}/2$.
7. avaliação precisa do $E_{1/2}$ através do coeficiente linear da reta E vs. $\log i/(i_d - i)$ - equação abaixo - ajustada pelo princípio dos mínimos quadrados.

$$E = E_{1/2} - \frac{0,05916}{n_e} \log \frac{i}{i_d - i} \quad (33)$$

O procedimento acima descrito acha-se ilustrado na figura 12, que corresponde a uma determinação típica de $E_{1/2}$ em concentração de azoteto 0,650 M, $C_{\text{Cu(II)}} = 0,10 \text{ mM}$ e força iônica 4,00 M mantida com perclorato de sódio. Como eletrodo indicador usou-se o ECS_{NaCl} . Os dados referentes à mesma encontram-se reunidos na tabela IX.

Deu-se preferência à condição de força iônica 4,00 M, mantida com perclorato de sódio, em razão da disponibilidade do potencial condicional do sistema $\text{Cu(I)}/\text{Cu(Hg)}$ em meio não complexante de perclorato 4,00 M⁽¹⁰⁾.

TABELA IX - Dados referentes à determinação do $E_{1/2}$ do sistema $\text{Cu(I)}/\text{N}_3^-$, nas concentrações de Cu(II) 0,10 mM, azoteto 0,650 M e NaClO_4 3,35 M, a 25°C. $i_{d_{\text{tot}}} = 227 \text{ mm}$.

Leitura* Pot.Fixo	-E vs. ECS_{NaCl} (V)	i_{med} (mm)	i (mm)	$\log i/(i_d - i)$
A	0,2363	154,5	41,0	- 0,24755
B	0,2398	158,0	44,5	- 0,19049
C	0,2425	160,0	47,0	- 0,15072
D	0,2449	162,5	49,0	- 0,11936
E	0,2490	167,0	53,5	- 0,04980
F	0,2538	172,5	59,0	+ 0,03446
G	0,2562	175,0	61,5	+ 0,07287
H	0,2598	178,5	65,0	+ 0,12717

*Ver figura 12.

0,100 0,200 0,300 0,400 0,500 $-E(\text{V})$ vs. ECS

FIGURA 12 - Polarograma do sistema $\text{Cu(I)}/\text{N}_3^-$ mostrando a localização aproximada do $E_{1/2}$ e, registro de intensidades de corrente a potencial fixo para efeito de determinação precisa de $E_{1/2}$

O valor do potencial de meia onda, $E_{1/2}$, relativo aos dados da referida tabela, foi igual a $-0,2518$ V. O coeficiente angular da reta, E vs. $\log i/(i_d - i)$, foi de $0,06190$, e o coeficiente de determinação, $0,99913$.

Objetivando testar a sistemática, fizeram-se diversas séries de medidas em concentrações de azoteto variáveis desde $0,50$ M até $3,8$ M. Na figura 13 aparece a representação gráfica do $\log i/(i_d - i)$ vs. E para uma dessas séries, com doze determinações de $E_{1/2}$. Os dados obtidos acham-se na tabela X. Os resultados mostraram-se muito bons. Isto pôde ser avaliado tanto pelo coeficiente de determinação das retas, cuja variação foi de $0,9980$ a $0,9999$, como pelo coeficiente angular das mesmas, que se localizou entre $0,05912$ e $0,06190$ portanto, muito próximo do teórico que é de $0,05916$ a 25°C .

É de se esperar, diante da coerência dos resultados, que o procedimento aqui utilizado seja aplicável com a mesma vantagem, a sistemas similares ou a outros que envolvam transferência de maior número de elétrons, e que não apresentem suficiente separação entre as etapas, indispensável à delimitação da corrente de difusão relativa a cada uma delas.

FIGURA 13 - Representação gráfica da determinação de $E_{1/2}$ do sistema $\text{Cu(I)}/\text{N}_3^-$, em concentração de N_3^- variável de 0,5 a 3,8M. Ver dados na tabela 10.

TABELA X - Dados do sistema Cu(I)/N_3^- sobre determinação do $E_{1/2}$, a 25°C, em força iônica 4,00 M mantida com perclorato de sódio. $C_{\text{Cu(II)}} = 0,100 \text{ mM}$.

DETERMINAÇÃO	-E(V)	i(mm)	$\log \frac{i}{i_d - i}$	OBSERVAÇÕES	DETERMINAÇÃO	-E(V)	i(mm)	$\log \frac{i}{i_d - i}$	OBSERVAÇÕES
<u>A</u>	0,2150	41,50	-0,26561	$C_{N_3^-} = 0,4985 \text{ M}$	<u>D</u>	0,2632	43,00	-0,22084	$C_{N_3^-} = 1,048 \text{ M}$
	0,2196	46,00	-0,19457	$i_d = 118,00 \text{ mm}$		0,2664	46,50	-0,16506	$i_d = 114,50 \text{ mm}$
	0,2240	50,50	-0,12601	$E_{1/2} = 0,2318 \text{ V}$		0,2715	52,00	-0,07988	$E_{1/2} = 0,2779 \text{ V}$
	0,2280	54,00	-0,07379	$\alpha = 0,06188$		0,2756	56,00	-0,01897	$\alpha = 0,06032$
	0,2310	58,00	-0,01472	$r^2 = 0,99879$		0,2804	62,00	+0,07223	$r^2 = 0,99351$
	0,2342	61,50	+0,03683			0,2848	66,00	+0,13380	
<u>B</u>	0,2380	66,00	+0,10354		<u>E</u>	0,2883	70,00	+0,19674	
	0,2420	70,50	+0,17150			0,2917	73,00	+0,25350	
	0,2450	73,50	+0,21193			0,2770	43,55	-0,22050	$C_{N_3^-} = 1,302 \text{ M}$
	0,2363	41,00	-0,24755	$C_{N_3^-} = 0,6409 \text{ M}$		0,2790	46,15	-0,18000	$i_d = 116,00 \text{ mm}$
	0,2398	44,50	-0,19049	$i_d = 113,50 \text{ mm}$		0,2850	52,60	-0,08100	$E_{1/2} = 0,2901 \text{ V}$
	0,2425	47,00	-0,15072	$E_{1/2} = 0,2518 \text{ V}$		0,2906	57,35	-0,01000	$\alpha = 0,05967$
<u>C</u>	0,2449	49,00	-0,11936	$\alpha = 0,06190$	<u>F</u>	0,2948	63,35	+0,08008	$r^2 = 0,99744$
	0,2490	53,50	-0,04980	$r^2 = 0,99940$		0,2989	67,95	+0,15066	
	0,2538	59,00	+0,03446			0,3025	71,75	+0,21011	
	0,2562	61,50	+0,07287			0,2900	45,50	-0,18709	$C_{N_3^-} = 1,536 \text{ M}$
	0,2598	65,00	+0,12717			0,2951	51,00	-0,10199	$i_d = 115,5 \text{ mm}$
	0,2645	70,00	+0,20661			0,2976	53,50	-0,06404	$E_{1/2} = 0,3013 \text{ V}$
<u>C</u>	0,2538	41,00	-0,25645	$C_{N_3^-} = 0,8850 \text{ M}$	<u>F</u>	0,3001	56,00	-0,02633	$\alpha = 0,05912$
	0,2568	44,00	-0,20781	$i_d = 115,00 \text{ mm}$		0,3042	61,00	+0,04893	$r^2 = 0,99907$
	0,2591	48,00	-0,14483	$E_{1/2} = 0,2892 \text{ V}$		0,3090	66,00	+0,12494	
	0,2635	50,50	-0,10627	$\alpha = 0,06041$		0,3110	68,50	+0,16359	
	0,2678	56,00	-0,02266	$r^2 = 0,99463$		0,3148	73,00	+0,23493	
	0,2692	57,00	-0,00755						
	0,2747	64,00	+0,09861						
	0,2780	67,00	+0,14483						

CONTINUAÇÃO DA TABELA X - Dados do sistema Cu(I)/N₃⁻ sobre determinação do E_{1/2}.

DETERMINAÇÃO	-E(V)	i (mm)	$\log \frac{i}{i_d-i}$	OBSERVAÇÕES	DETERMINAÇÃO	-E(V)	i (mm)	$\log \frac{i}{i_d-i}$	OBSERVAÇÕES
G	0,2962	42,25	-0,22848	C _{N₃} ⁻ = 1,780 M	J	0,3226	43,25	-0,22734	C _{N₃} ⁻ = 2,512 M
	0,2996	45,75	-0,17212	i _d = 113,75 mm		0,3250	45,75	-0,18780	i _d = 116,25 mm
	0,3029	49,25	-0,11715	E _{1/2} = 0,3098 V		0,3278	48,75	-0,14133	E _{1/2} = 0,3363 V
	0,3054	51,75	-0,07848	α = 0,05952		0,3310	52,25	-0,08809	α = 0,06017
	0,3082	55,75	-0,02482	r ² = 0,99984		0,3338	55,25	-0,04300	r ² = 0,99955
	0,3120	59,25	+0,03629			0,3369	59,25	+0,01681	
H	0,3193	67,25	+0,16024		K	0,3413	63,75	+0,08432	
	0,3228	70,75	+0,21626			0,3445	67,75	+0,13750	
	0,3110	42,25	-0,16445	C _{N₃} ⁻ = 2,024 M		0,3473	69,75	+0,17609	
	0,3142	50,75	-0,11081	i _d = 116,25 mm		0,3510	74,25	+0,24745	
	0,3180	54,75	-0,05049	E _{1/2} = 0,3208 V		0,3320	40,75	-0,27353	C _{N₃} ⁻ = 3,000 M
	0,3205	58,00	+0,00934	α = 0,06023		0,3350	43,75	-0,22531	i _d = 117,25 mm
I	0,3255	63,25	+0,07678	r ² = 0,99785	L	0,3396	48,75	-0,14772	E _{1/2} = 0,3485 V
	0,3292	67,25	+0,13750			0,3414	50,75	-0,11739	α = 0,06021
	0,3334	71,75	+0,20746			0,3440	53,75	-0,07240	r ² = 0,99970
	0,3185	47,25	-0,17070	C _{N₃} ⁻ = 2,268 M		0,3468	56,75	-0,02779	
	0,3225	51,25	-0,10985	i _d = 117,25 mm		0,3508	61,25	+0,03892	
	0,3255	54,75	-0,05750	E _{1/2} = 0,3289 V		0,3534	63,75	+0,07613	
	0,3281	57,25	-0,02038	α = 0,05982		0,3564	67,25	+0,12872	
	0,3313	61,75	+0,04634	r ² = 0,99632		0,3592	70,75	+0,18227	
	0,3353	65,25	+0,09858			0,3632	43,75	-0,21333	C _{N₃} ⁻ = 3,792 M
	0,3386	70,75	+0,18227			0,3660	46,75	-0,16591	i _d = 115,25 mm
	0,3420	72,75	+0,21347			0,3670	47,75	-0,15033	E _{1/2} = 0,3761 V
	0,3450	75,75	+0,26133			0,3702	51,25	-0,09649	α = 0,06089
				0,3740		55,25	-0,03582	r ² = 0,99995	
				0,3772		58,75	+0,01696		
				0,3790		60,75	+0,04715		
				0,3818		63,75	+0,09267		
				0,3840		66,25	+0,13039		
				0,3880		70,25	+0,19343		

V.3 - CÁLCULO DOS VALORES DE $F_o(X)$

De posse dos diversos potenciais de meia onda, $E_{1/2}$, calculados segundo a estratégia descrita no item V.2, procedeu-se à determinação dos valores de $F_o(X)$ correspondentes, através do emprego da equação 28,

$$F_o(X) = \text{antilog} \left[- \frac{(\Delta E_{1/2})_{c,s} \times n_e}{0,05916} \right],$$

onde em lugar do $(E_{1/2})_s$, como seria mais correto, usou-se o potencial condicional $E_{\text{Cu(I)}/\text{Cu(Hg)}}^{o'}$, que é de 0,195 V conforme determinado por NEVES⁽¹⁰⁾. Os valores de $F_o(X)$ assim obtidos acham-se reunidos na tabela XI.

V.4 - CÁLCULO DAS CONSTANTES DE FORMAÇÃO DO SISTEMA

O tratamento clássico das extrapolações gráficas⁽¹³⁴⁾, o método dos mínimos quadrados, a "interpolação regressiva" e a "extrapolação múltipla" foram os procedimentos aplicados para efeito de cálculo das diversas constantes do sistema.

Fazendo-se o tratamento dos dados experimentais através do método clássico, concluiu-se pela existência de quatro espécies, com as seguintes constantes:

$$\begin{array}{ll} \beta_1 = 4,00 \times 10^6 & \beta_3 = 1,63 \times 10^7 \\ \beta_2 = 6,13 \times 10^7 & \beta_4 = 7,64 \times 10^6 \end{array}$$

Os dados numéricos que levaram a esses resultados constam da tabela XI. Dois aspectos, entretanto, merecem ser aqui questionados, quanto ao valor real dessas constantes. Em primeiro lugar, trata-se da marcada incerteza na avaliação de β_1 , figura 14. A determinação dessa constante fica visivelmente prejudicada pelo fato de se fazer uma extrapolação, de curva, a partir de pontos muito afastados da origem (a partir de 0,5 M de azoteto). Incerteza desse tipo certamente produz sérios reflexos sobre o valor das demais constantes.

Em segundo lugar, a representação gráfica de $F_2(X)$ em função do ligante (figura 14) também não permite conclusões bastante confiáveis.

Isto posto, e com fundamento na evidência de quatro espécies (sugeridas por esse tratamento gráfico) aplicou-se então aos dados experimentais disponíveis o tratamento baseado no princípio dos mínimos quadrados^(149,150). Apesar da eficiência desse procedimento, os resultados foram algo de salientadores face ao valor negativo em uma das constantes, exatamente a 1^a , segundo é visto abaixo

$$\begin{array}{ll} \beta_1 = -1,59 \times 10^6 & \beta_3 = 2,02 \times 10^7 \\ \beta_2 = 6,48 \times 10^7 & \beta_4 = 5,37 \times 10^6 \end{array}$$

Diante desses fatores indiscutivelmente "negativos" recorreu-se, como alternativa, à "interpolação regressiva" e à "extrapolação múltipla". Conforme já se relatou, esses dois procedimentos permitem chegar, com menos risco de erro que o método de simples extrapolação gráfica, ao valor mais provável

FIGURA 14 - Determinação de β_1 , β_2 , β_3 e β_4 pelo método clássico da extrapolação gráfica - sistema $Cu(I)/N_3^-$.

TABELA XI - Valores de $E_{1/2}$, $\Delta E_{1/2}$ e $F_O(X)$, relativos ao sistema cobre(I)/azoteto, determinados a 25°C em força iônica 4,00 M mantida com perclorato de sódio.

$C_{Cu(II)} = 0,100 \text{ mM}$.

$C_{N_3^-}$ (M)	$-E_{1/2}$ (V)	$-\Delta E_{1/2}$ (V)	$F_O(X)$	$F_1(X)$	$F_2(X)$	$F_3(X)$
0,4985	0,2342	0,4292	$1,800 \times 10^7$	$3,611 \times 10^7$	$6,441 \times 10^7$	$6,339 \times 10^6$
0,6409	0,2492	0,4442	$3,225 \times 10^7$	$5,032 \times 10^7$	$7,227 \times 10^7$	$1,712 \times 10^7$
0,8850	0,2681	0,4631	$6,720 \times 10^7$	$7,593 \times 10^7$	$8,128 \times 10^7$	$2,258 \times 10^7$
1,070	0,2794	0,4744	$1,044 \times 10^8$	$9,757 \times 10^7$	$8,750 \times 10^7$	$2,499 \times 10^7$
1,330	0,2930	0,4880	$1,776 \times 10^8$	$1,335 \times 10^8$	$9,737 \times 10^7$	$2,712 \times 10^7$
1,536	0,3013	0,4963	$2,450 \times 10^8$	$1,595 \times 10^8$	$1,012 \times 10^8$	$2,598 \times 10^7$
1,780	0,3120	0,5070	$3,708 \times 10^8$	$2,083 \times 10^8$	$1,148 \times 10^8$	$3,006 \times 10^7$
2,024	0,3208	0,5158	$5,229 \times 10^8$	$2,583 \times 10^8$	$1,256 \times 10^8$	$3,177 \times 10^7$
2,268	0,3289	0,5239	$7,192 \times 10^8$	$3,165 \times 10^8$	$1,378 \times 10^8$	$3,373 \times 10^7$
2,512	0,3363	0,5313	$9,555 \times 10^8$	$3,803 \times 10^8$	$1,498 \times 10^8$	$3,523 \times 10^7$
2,756	0,3425	0,5275	$1,219 \times 10^9$	$4,421 \times 10^8$	$1,590 \times 10^8$	$3,545 \times 10^7$
3,000	0,3485	0,5435	$1,538 \times 10^9$	$5,126 \times 10^8$	$1,695 \times 10^8$	$3,607 \times 10^7$

vel de β_i quando o sistema apresenta regiões onde as medidas experimentais são pouco precisas ou mesmo inexeqüíveis.

V.5 - APLICAÇÃO DA "INTERPOLAÇÃO REGRESSIVA"

Feita a normalização da curva $\log F_o(X)$ vs. $C_{N_3}^-$ (figura 15) tomaram-se, sobre a mesma, 16 pares de $F_o(X)$ e $C_{N_3}^-$ entre azoteto 0,5 M e 1,0 M. Os resultados do ajustamento dos pontos, nessa região, à curva potencial

$$\log F_o(X) = a C_{N_3}^b$$

com auxílio da calculadora (HP-97) estão contidos na tabela XII.

Observa-se nessa tabela vários ajustamentos com r^2 muito próximos entre si. Considerou-se como o mais expressivo, o referente aos seguintes parâmetros

$$a = 7,9865$$

$$b = 0,13202$$

$$r^2 = 0,99706$$

por ser, justamente, o que abrange o maior número de pontos selecionados sobre a curva, na região considerada. Deste modo, a equação tomou a forma

$$\log F_o(X) = 7,9865 C_{N_3}^{0,13202}$$

FIGURA 15 - Curva do $\log F_0(X)$ vs. $C_{N_3^-}$, "normalizada" entre 0,5 e 3,5 M.

TABELA XII - Valores experimentais e interpolados relativos ao sistema Cu(I)/N₃⁻.C_{Cu(II)} = 0,100 mM.

C _{N₃} ⁻ (M)	N ₃ ⁻ (M)	F _O (X)	logF _O (X)	<u>a</u>	<u>b</u>	r ²	<u>n</u>
**0,1000	0,09910	**7,816 x 10 ⁵	**5,893	-	-	-	1,81
**0,1500	0,1491	**1,648 x 10 ⁶	**6,217	-	-	-	1,89
**0,2000	0,1990	**2,869 x 10 ⁶	**6,458	-	-	-	1,95
**0,2500	0,2490	**4,475 x 10 ⁶	**6,651	-	-	-	1,99
**0,3000	0,2990	**6,498 x 10 ⁶	**6,813	-	-	-	2,03
**0,3500	0,3490	**8,971 x 10 ⁶	**6,953	-	-	-	2,06
**0,4000	0,3990	**1,193 x 10 ⁷	**7,077	-	-	-	2,09
**0,4500	0,4490	**1,540 x 10 ⁷	**7,187	-	-	-	2,11
0,4985	0,4974	1,800 x 10 ⁷	7,255	-	-	-	2,14
*0,520	-	-	*7,300	-	-	-	-
*0,540	-	-	*7,350	-	-	-	-
*0,560	-	-	*7,400	8,2308	0,18357	1,0000	-
*0,590	-	-	*7,450	8,1201	0,16198	0,99184	-
*0,615	-	-	*7,500	8,1034	0,15862	0,99543	-
*0,640	-	-	*7,550	8,1043	0,15881	0,99737	-
0,6409	0,6398	3,225 x 10 ⁷	7,509	-	-	-	2,20
*0,680	-	-	*7,600	8,0673	0,15105	0,99486	-
*0,720	-	-	*7,650	8,0362	0,14416	0,99298	-
*0,750	-	-	*7,700	8,0280	0,14231	0,99468	-
*0,790	-	-	*7,750	8,0193	0,14029	0,99560	-
*0,830	-	-	*7,800	8,0128	0,13875	0,99633	-
*0,880	-	-	*7,850	8,0034	0,13643	0,99630	-
0,8850	0,8839	6,720 x 10 ⁷	7,827	-	-	-	2,30
*0,910	-	-	*7,875	7,9945	0,13419	0,99594	-
*0,940	-	-	*7,925	7,9936	0,13394	0,99665	-
*0,980	-	-	*7,950	7,9884	0,13254	0,99663	-
*1,02	-	-	*8,000	7,9865	0,13202	0,99706	-
1,070	1,069	1,044 x 10 ⁸	8,019	-	-	-	2,38
1,330	1,329	1,776 x 10 ⁸	8,249	-	-	-	2,47
1,536	1,535	2,450 x 10 ⁸	8,389	-	-	-	2,54
1,780	1,779	3,708 x 10 ⁸	8,569	-	-	-	2,61
2,024	2,023	5,229 x 10 ⁸	8,718	-	-	-	2,68
2,268	2,267	7,192 x 10 ⁸	8,857	-	-	-	2,75
2,512	2,511	9,555 x 10 ⁸	8,980	-	-	-	2,81
2,756	2,755	1,219 x 10 ⁹	9,086	-	-	-	2,86
3,000	2,999	1,538 x 10 ⁹	9,187	-	-	-	2,91

*pontos tomados sobre a curva log F_O(X) vs. C_{N₃}⁻.

**pontos interpolados.

através da qual foram interpolados valores de $F_0(X)$ (assinados com dois asteriscos na tabela XII para concentrações do ligante desde 0,1000 até 0,4500 M.

Com os pontos obtidos por interpolação regressiva e mais os experimentalmente disponíveis (de 0,4985 a 3,000 M, presentes na referida tabela), calcularam-se por mínimos quadrados as diversas constantes de formação do sistema, encontrando-se após três ciclos de aproximações sucessivas, os seguintes valores

$$\begin{aligned}\beta_1 &= 1,72 \times 10^6 & \beta_3 &= 2,27 \times 10^7 \\ \beta_2 &= 5,95 \times 10^7 & \beta_4 &= 5,05 \times 10^6\end{aligned}$$

V.6 - APLICAÇÃO DA "EXTRAPOLAÇÃO MÚLTIPLA"

Para efeito de estudo da 1ª e 2ª espécies, por meio desta sistemática, foram consideradas cinco e quatro regiões sobre as curvas $F_1(X)$ vs. $C_{N_3^-}$ e $F_2(X)$ vs. $C_{N_3^-}$ da figura 14, respectivamente. A faixa total de trabalho se estendeu de 0,50 a 1,8 M do ligante.

Seguiram-se passo a passo todas as etapas do procedimento, já relatado na parte III, obtendo-se inicialmente as constantes β_1 e β_2 e posteriormente β_3 e β_4 . As extrapolações correspondentes a β_1 e β_2 podem ser vistas na figura 16a, construída com os dados da tabela XIII.

Os resultados encontrados foram os seguintes:

$$\begin{aligned}\beta_1 &= 1,57 \times 10^6 & \beta_3 &= 2,24 \times 10^7 \\ \beta_2 &= 6,22 \times 10^7 & \beta_4 &= 4,58 \times 10^6\end{aligned}$$

FIGURA 16 - (a): "extrapolação múltipla" de β_1 e β_2 ; (b): extrapolação de β_3 por regressão linear. Sistema Cu(I)/ N_3^- .

TABELA XIII - "Extrapolações Múltiplas" de β_1 (I) e de β_2 (II). As regiões para "estacionamento" foram tomadas sobre as curvas (I) e (II) da figura 14.

I				II			
	$C_{N_3}^-$ (M)	$F_1(X) \times 10^{-7}$	$a(\beta_1)$		$C_{N_3}^-$ (M)	$F_2(X) \times 10^{-7}$	$a(\beta_2)$
REGIÃO A	0,500	3,80	$7,20 \times 10^6$	REGIÃO A	0,510	7,30	$6,22 \times 10^7$
	0,550	4,23			0,600	7,55	
	0,600	4,70			0,680	7,79	
	0,650	5,16			0,750	8,00	
	0,700	5,65			0,830	8,25	
REGIÃO B	0,500	3,80	$8,73 \times 10^6$	REGIÃO B	0,510	7,30	$6,22 \times 10^7$
	0,600	4,70			0,680	7,79	
	0,700	5,65			0,830	8,25	
	0,820	5,91			0,970	8,70	
	0,910	7,89			1,16	9,35	
REGIÃO C	0,500	3,80	$1,01 \times 10^7$	REGIÃO C	0,510	7,30	$6,22 \times 10^7$
	0,640	5,05			0,750	8,00	
	0,820	6,90			0,970	8,70	
	0,950	8,35			1,22	9,55	
	1,07	9,80			1,44	10,4	
REGIÃO D	0,500	3,80	$1,19 \times 10^7$	REGIÃO D	0,510	7,30	$6,22 \times 10^7$
	0,700	5,65			0,830	8,25	
	0,910	7,90			1,16	9,35	
	1,10	10,2			1,51	10,6	
	1,30	12,9			1,83	11,9	
REGIÃO E	0,500	3,80	$1,35 \times 10^7$				
	0,745	6,10					
	0,980	8,70					
	1,23	11,9					
	1,50	16,0					

sendo que β_3 e β_4 foram determinados por regressão linear.

Em resumo, e para fins de comparação, os valores dessas quatro constantes, bem como os desvios percentuais entre os $F_o(X)_{exp}$ e $F_o(X)_{calc.}$ estão incluídos nas tabelas XIV e XV, respectivamente.

TABELA XIV - Constantes de formação do sistema cobre(I)/azoto encontradas por diferentes procedimentos de cálculo

PROCEDIMENTO	β_1	β_2	β_3	β_4	Média dos* Desvios
I - Extrap. gráf. LEDEN	$4,00 \times 10^6$	$6,13 \times 10^7$	$1,64 \times 10^6$	$7,62 \times 10^7$	1,9 ($\pm 3,0$)
II - Mín. Quad. s/ "Interpolação Regressiva"	$-1,59 \times 10^6$	$6,48 \times 10^7$	$2,02 \times 10^7$	$5,37 \times 10^7$	-
III - "Interpolação Regressiva" e Mínimos Quadrados	$1,72 \times 10^6$	$5,95 \times 10^7$	$2,27 \times 10^7$	$5,05 \times 10^6$	0,030 ($\pm 1,5$)
IV - "Extrapolção Múltipla"	$1,57 \times 10^6$	$6,22 \times 10^7$	$2,24 \times 10^7$	$4,58 \times 10^6$	1,4 ($\pm 2,1$)

*Ver Tabela 15.

A análise dessas tabelas, levando-se em conta a média dos desvios % (entre os $F_o(X)_{exp}$ e $F_o(X)_{calc.}$) permite verificar que somente com auxílio da "interpolação regressiva" ou por meio da "extrapolção múltipla" é que se pôde chegar aos valores mais prováveis das constantes de equilíbrio do sistema. Até mesmo o procedimento baseado no princípio dos mínimos quadrados (sem os pontos obtidos por "interpolação regressiva"), mostrou-se inadequado. Isto justifica obviamente a adoção das alternativas de cálculo, já exhaustivamente discutidas, propostas na presente tese.

TABELA XV - Desvios percentuais entre os $F_O(X)_{exp.}$ e $F_O(X)_{cal.}$ provenientes dos seguintes métodos de cálculo :
LEDEN (I); Interpolação Regressiva e Mínimos Quadrados (III) e Extrapolação Múltipla (IV).

$C_{N_3^-}$ (M)	$ N_3^- $ (M)	$F_O(X)$	D E S V I O S		%
			(I)	(III)	(IV)
0,1000	0,09910	$7,816 \times 10^5$	-	-0,45	-
0,1500	0,1491	$1,648 \times 10^6$	-	0,62	-
0,2000	0,1990	$2,869 \times 10^6$	-	0,64	-
0,2500	0,2490	$4,475 \times 10^6$	-	0,34	-
0,3000	0,2990	$6,498 \times 10^6$	-	-0,20	-
0,3500	0,3490	$8,971 \times 10^6$	-	-0,87	-
0,4000	0,3990	$1,193 \times 10^7$	-	-1,6	-
0,4500	0,4490	$1,540 \times 10^7$	-	-2,4	-
0,4985	0,4974	$1,800 \times 10^7$	9,2	3,8	6,7
0,6409	0,6398	$3,225 \times 10^7$	3,1	0,0	2,6
0,8850	0,8839	$6,720 \times 10^7$	0,31	-0,60	1,5
1,070	1,069	$1,044 \times 10^8$	-0,10	-0,19	1,6
1,330	1,329	$1,776 \times 10^8$	-0,98	-0,63	0,68
1,536	1,535	$2,450 \times 10^8$	2,9	3,3	4,2
1,780	1,779	$3,708 \times 10^8$	-0,28	-0,24	0,23
2,024	2,023	$5,229 \times 10^8$	-0,10	-0,61	-0,58
2,268	2,267	$7,192 \times 10^8$	-0,38	-1,6	-2,0
2,512	2,511	$9,555 \times 10^8$	0,38	-1,6	-2,4
2,756	2,755	$1,219 \times 10^9$	3,2	0,28	-0,85
3,000	2,999	$1,538 \times 10^9$	5,5	1,5	0,10
Média dos Desvios			1,9(+3,0)	0,030(+1,5)	1,4(+2,1)

A partir das constantes determinadas por "inter-polação regressiva" + mínimos quadrados calculou-se a curva de formação bem como a distribuição das espécies que se acham ilustradas nas figuras 17 e 18, respectivamente.

FIGURA 17 - Curva de formação do sistema $\text{Cu(I)}/\text{N}_3^-$.

FIGURA 18 - Distribuição das espécies do sistema $\text{Cu(I)}/\text{N}_3^-$.

P A R T E VI

Estudo Polarográfico Do Sistema Cobre(I)/Brometo.

VI.1-GENERALIDADES SOBRE A REDUÇÃO POLAROGRAFICA DO COBRE(II) EM DUAS ETAPAS

A redução polarográfica do Cu(II) envolvendo duas etapas é fato sobre o qual não há mais dúvida. Em meio não complexante ou que complexa preferencialmente os íons de Cu(II), os potenciais condicionais relativos ao processo guardam entre si a seguinte ordem

$$E_{\text{Cu(I)/Cu(Hg)}}^{\text{O}'} > E_{\text{Cu(II)/Cu(Hg)}}^{\text{O}'} > E_{\text{Cu(II)/Cu(I)}}^{\text{O}'}$$

Entretanto, os haletos, pseudo-haletos e outros ligantes que apresentam elevada afinidade por Cu(I) forçam, no processo, a inversão da ordem de redução desses potenciais. Havendo complexação preferencial de cobre(I), a distribuição acima passa a ser

$$E_{\text{Cu(II)/Cu(I)}}^{\text{O}'} > E_{\text{Cu(II)/Cu(Hg)}}^{\text{O}'} > E_{\text{Cu(I)/Cu(Hg)}}^{\text{O}'}$$

Para as condições polarográficas é importante também considerar a afinidade do ligante pelo mercúrio do eletrodo gotejante, quanto à formação de complexo ou sal pouco solúvel de mercúrio(II) ou (I). Isto pode levar eventualmente à condição

$$E_{\text{Cu(II)/Cu(I)}}^{\text{O}'} > E_{\text{Hg(X)}_n/\text{Hg}}^{\text{O}'}$$

Neste caso há condição de ocorrência de um processo espontâneo de óxido-redução na superfície da gota, por exemplo

Se o processo for rápido, há uma corrente limite catódica que não corresponde à redução

mas sim à redução do complexo ou sal de mercúrio formado na superfície da gota, em quantidade equivalente à redução de cobre(II):

Esta condição simula perfeitamente a redução do cobre(II) em duas etapas. Primeiro porque é o complexo de cobre(II) que chega por difusão à superfície do eletrodo. Deste modo o componente catódico de redução do sal de mercúrio seria de intensidade igual à que se poderia esperar da redução do cobre(II) a cobre(I). Em segundo lugar porque a redução do Cu(II) a Cu(I) viria em potencial bem mais negativo, quer se tenha brometo por reação química na superfície do eletrodo ou por simples redução do cobre(II) a cobre(I).

A distinção entre os dois processos é feita facilmente, observando-se se há ou não descontinuidade entre o 1º processo catódico e a onda de dissolução do mercúrio. Ha-

vendo perfeita continuidade entre o processo catódico e o anódico conforme relatado na literatura⁽¹⁵⁴⁾, deve haver reação química na superfície do eletrodo.

Vários trabalhos sobre a redução do cobre(II) a cobre(I) em azoteto, tiocianato e outros meios, desenvolvidos por grupo de pesquisa deste Instituto⁽¹⁵⁵⁾, comprovam haver invariavelmente, em toda a faixa de concentração do ligante pesquisada, duas ondas polarográficas. Os resultados dos estudos realizados em meio tiocianato mostram-se em completo desacordo com os de MEITES⁽¹⁵⁶⁾ e KOLTHOFF e OKINAKA⁽¹⁵⁷⁾, que concluíram pela existência dessas ondas apenas em baixas concentrações de tiocianato.

Em meio azoteto não há oxidação da superfície do eletrodo. Já no caso do cobre(II) em tiocianato a situação se complica em face da oxidação do ligante e ainda oxidação da superfície do eletrodo.

VI.2 - OBSERVAÇÕES PRELIMINARES SOBRE A REDUÇÃO POLAROGRÁFICA DO COBRE(II) EM MEIO DE BROMETO

Em meio de brometo não há qualquer menção na literatura sobre o comportamento polarográfico do cobre(II). Até o presente estudo não se sabia se o mesmo se reduz nesse meio em duas etapas, nem que tipo de interação existe entre os íons brometo e os íons de cobre(I).

Houve pois interesse em se pesquisar a formação de complexos não apenas de cobre(I) mas também de reestudar os de cobre(II), com este agente complexante, o que foi feito por via polarográfica e espectrofotométrica, respectivamente. O estudo espectrofotométrico do sistema Cu(II)/Br^- será relatado na parte VII.

Como no caso anterior (sistema cobre(I)/azoteto) preferiu-se realizar o estudo em força iônica 4,0 M, mantida com perclorato de sódio, pelo motivo já exposto na parte V.2: disponibilidade de dados do E^0 do cobre em meio não complexante de perclorato 4,0 M, a 25°C (10).

Há porém, neste caso, certa diferença em relação ao sistema cobre(I)/azoteto, qual seja a de que o potencial condicional do sistema Cu(II)/Cu(I) , em meio brometo, é mais positivo que o potencial de dissolução anódica do mercúrio. Isto evidentemente impede a obtenção de dados referentes à redução $\text{Cu(II)} + e \longrightarrow \text{Cu(I)}$ mas não do sistema $\text{Cu(I)} + e \longrightarrow \text{Cu(Hg)}$.

Por outro lado, em meio brometo, foi possível obter medidas experimentais em concentrações mais baixas que em meio azoteto se bem que, para concentrações inferiores a 0,1 M

do ligante essas medidas mostraram-se inexeqüíveis, provavelmente devido a baixa solubilidade da primeira espécie.

Como não se dispunha de dados experimentais cobrindo essa faixa inacessível, recorreu-se ao processo de cálculo por "interpolação regressiva" já amplamente discutido.

A faixa de concentração do brometo variou de 0,1 a 4,0 M com uma concentração fixa de cobre(II) igual a 2 mM. Para evitar problemas de hidrólise manteve-se em todas as soluções de trabalho, 10 mM de ácido perclórico.

É oportuno mencionar as dificuldades surgidas na eliminação do máximo polarográfico, o qual só desapareceu pela ação de gelatina de excelente qualidade, na concentração de 0,015%. Timol, Separam, Poliacrilamida (p.a.a.) e Triton X-100 não se revelaram eficientes para suprimi-lo, figura 19.

VI.3 - DETERMINAÇÃO PRECISA DE $E_{1/2}$ - SISTEMA COBRE(I)/BROMETO

Para efeito de avaliação precisa dos potenciais de meia onda nas diversas concentrações do brometo, aplicou-se a mesma sistemática discutida na parte V.II, ou seja, determinação de cada $E_{1/2}$ com base nos 3/4 da altura total das duas ondas. O deslocamento dos referidos potenciais situou-se entre - 0,1044 V para a concentração 0,1 M e - 0,3514 V para 4 M de brometo. A tabela XVI contém todos os valores de $E_{1/2}$ para as diversas concentrações do ligante. Contém ainda os coeficientes de determinação, r^2 , bem como os correspondentes coeficientes angulares, α , resultantes de cálculos elaborados de acordo com o critério de HEYROVSKY-ILKOVIĆ⁽¹⁵⁸⁾.

FIGURA 19 - Polarogramas do sistema $\text{Cu(I)}/\text{Br}^-$ em força iônica 4,0 M mantida com perclorato de sódio. $C_{\text{Cu(II)}} = 2,0 \text{ mM}$. (a) $C_{\text{Br}^-} = 0,5 \text{ M} + \text{Triton } 0,02\%$; (b) $C_{\text{Br}^-} = 4,0 \text{ M} + \text{gelatina } 0,02\%$.

TABELA XVI - Valores de $E_{1/2}$, coeficientes angulares, α , e coeficientes de determinação, r^2 , calculados pela equação 33 referente ao sistema $\text{Cu(I)}/\text{Br}^-$.

C_{Br^-} (M)	$-E_{1/2}$ (V)	α	r^2
0,1000	0,1044	0,05987	0,99981
0,1125	0,1104	0,05887	0,99975
0,1250	0,1159	0,05905	0,99985
0,1400	0,1224	0,06061	0,99975
0,1575	0,1298	0,05962	0,99601
0,1775	0,1359	0,05921	0,99841
0,2000	0,1432	0,05925	0,99955
0,2250	0,1504	0,05944	0,99895
0,2500	0,1564	0,05901	0,99859
0,2825	0,1634	0,05882	0,99864
0,3150	0,1700	0,05898	0,99903
0,3550	0,1793	0,05901	0,99921
0,3975	0,1867	0,05900	0,99884
0,4475	0,1955	0,05970	0,99751
0,5000	0,2026	0,05887	0,99768
0,6250	0,2068	0,05905	0,99989
0,8000	0,2342	0,05879	0,99990
1,000	0,2504	0,05918	0,99986
1,275	0,2673	0,05943	0,99930
1,600	0,2849	0,05895	0,99847
2,000	0,3010	0,05922	0,99888
2,525	0,3186	0,06081	0,99955
3,175	0,3348	0,05949	0,99779
4,000	0,3514	0,06050	0,99872

O coeficiente angular das retas variou entre 0,05818 e 0,06081 com um valor médio igual a 0,05936 portanto, em concordância com o teórico (0,05916) para um processo de redução reversível envolvendo um elétron.

Segundo THOMES⁽¹⁵⁹⁾, pela equação de HEYROVSKY⁽¹⁵⁸⁾ uma onda polarográfica reversível deve satisfazer a seguinte relação

$$E_{3/4} - E_{1/4} = - \frac{0,05645}{n_e} \text{ a } 25^{\circ}\text{C} \quad (34)$$

Aplicado este critério ao presente caso, os resultados mostraram um valor médio de 0,05593 também em muito boa concordância com o esperado.

VI.4 - DETERMINAÇÃO DAS CONSTANTES GLOBAIS DE EQUILÍBRIO DO SISTEMA COBRE(I)/BROMETO

Comparado ao sistema cobre(I)/azoteto, o sistema cobre(I)/brometo apresentou-se como mais favorável relativamente à obtenção de dados experimentais em baixas concentrações do ligante.

Enquanto em meio azoteto já não se conseguiam medidas precisas de potenciais abaixo de 0,5 M, o mesmo só ocorreu em meio brometo para concentrações inferiores a 0,1 M. Este comportamento favoreceu, sobremaneira, a determinação dos valores das constantes do sistema seja através do método de LEDEN, seja por meio de qualquer dos procedimentos anteriormente discutidos.

A partir dos potenciais de meia onda e com emprego da equação 28, calcularam-se os diversos valores de $F_0(X)$ (tabela XVII) usando-se para esse fim, o potencial condicional $E_{\text{Cu(I)/Cu(Hg)}}^{\circ'}$ em lugar do $(E_{1/2})_s$. À semelhança do caso cobre(I)/azoteto, também aqui foram aplicados, para cálculo das constantes de equilíbrio, o método clássico das extrapolações gráficas, o método dos mínimos quadrados, a "interpolação regressiva" e a "extrapolação múltipla".

Pelo primeiro desses métodos e usando apenas os pontos experimentais constantes da tabela XVII plotados na figura 20, foram encontrados os seguintes resultados, em primeira aproximação:

$$\beta_1 = 3,00 \times 10^5$$

$$\beta_2 = 7,85 \times 10^6$$

$$\beta_3 = 2,56 \times 10^7$$

Estes valores foram posteriormente refinados, achando-se contidos na tabela XX.

Tratando os dados (experimentais) pelo método dos mínimos quadrados obtiveram-se os valores abaixo:

$$\beta_1 = 2,31 \times 10^5$$

$$\beta_2 = 6,90 \times 10^6$$

$$\beta_3 = 2,65 \times 10^7$$

Vale observar a não ocorrência de constantes negativas, pro-

TABELA XVII-Valores de $E_{1/2}$, $\Delta E_{1/2}$ e $F_o(X)$ relativos ao sistema Cobre(I)/brometo determinados a 25°C em força iônica 4,00 M mantida com perclorato de sódio. $C_{Cu(II)} = 0,20$ mM.

C_{Br^-} (M)	$-E_{1/2}$ (V)	$-\Delta E_{1/2}$ (V)	$F_o(X)$	$F_1(X)$	$F_2(X)$
0,1000	0,1044	0,2994	$1,150 \times 10^5$	$1,150 \times 10^6$	$8,500 \times 10^6$
0,1125	0,1104	0,3054	$1,453 \times 10^5$	$1,292 \times 10^6$	$8,818 \times 10^6$
0,1250	0,1159	0,3109	$1,800 \times 10^5$	$1,440 \times 10^6$	$9,120 \times 10^6$
0,1400	0,1224	0,3174	$2,318 \times 10^5$	$1,656 \times 10^6$	$9,686 \times 10^6$
0,1575	0,1298	0,3248	$3,092 \times 10^5$	$1,963 \times 10^6$	$1,056 \times 10^7$
0,1775	0,1309	0,3309	$3,920 \times 10^5$	$2,208 \times 10^6$	$1,075 \times 10^7$
0,2000	0,1432	0,3382	$5,208 \times 10^5$	$2,604 \times 10^6$	$1,152 \times 10^7$
0,2250	0,1504	0,3454	$6,893 \times 10^5$	$3,064 \times 10^6$	$1,228 \times 10^7$
0,2500	0,1564	0,3514	$8,706 \times 10^5$	$3,482 \times 10^6$	$1,273 \times 10^7$
0,2825	0,1634	0,3584	$1,143 \times 10^6$	$4,046 \times 10^6$	$1,326 \times 10^7$
0,3150	0,1700	0,3650	$1,478 \times 10^6$	$4,692 \times 10^6$	$1,394 \times 10^7$
0,3550	0,1793	0,3743	$2,123 \times 10^6$	$5,980 \times 10^6$	$1,600 \times 10^7$
0,3975	0,1867	0,3817	$2,831 \times 10^6$	$7,122 \times 10^6$	$1,716 \times 10^7$
0,4475	0,1955	0,3905	$3,988 \times 10^6$	$8,912 \times 10^6$	$1,924 \times 10^7$
0,5000	0,2026	0,3976	$5,257 \times 10^6$	$1,051 \times 10^7$	$2,042 \times 10^7$
0,6250	0,2068	0,4118	$9,137 \times 10^6$	$1,462 \times 10^7$	$2,291 \times 10^7$
0,8000	0,2342	0,4292	$1,799 \times 10^7$	$2,249 \times 10^7$	$2,774 \times 10^7$
1,000	0,2504	0,4454	$3,379 \times 10^7$	$3,379 \times 10^7$	$3,349 \times 10^7$
1,275	0,2673	0,4623	$6,522 \times 10^7$	$5,115 \times 10^7$	$3,988 \times 10^7$
1,500	0,2849	0,4799	$1,294 \times 10^8$	$8,087 \times 10^7$	$5,036 \times 10^7$
2,000	0,3010	0,4960	$2,421 \times 10^8$	$1,210 \times 10^8$	$6,035 \times 10^7$
2,525	0,3186	0,5136	$4,803 \times 10^8$	$1,902 \times 10^8$	$7,521 \times 10^7$
3,175	0,3348	0,5298	$9,024 \times 10^8$	$2,842 \times 10^8$	$8,942 \times 10^7$
4,000	0,3514	0,5464	$1,722 \times 10^9$	$4,305 \times 10^8$	$1,076 \times 10^8$

FIGURA 20 - Determinação de β_1 , β_2 e β_3 pelo método clássico de extrapolações. Sistema $Cu(I)/Br^-$.

venientes da aplicação desse método, conforme verificou-se no caso do $\text{Cu(I)}/\text{N}_3^-$. Isso se deve a existência real de apenas três espécies ou, provavelmente, ao fato de ser o $\text{Cu(I)}/\text{Br}^-$ um sistema mais favorável que o anterior, em termos de obtenção de medidas experimentais na região de baixa concentração do ligante. Enquanto no caso do $\text{Cu(I)}/\text{N}_3^-$ o emprego do método (mínimos quadrados) somente tenha ocorrido a partir de 0,5 M do ligante, no sistema $\text{Cu(I)}/\text{Br}^-$ isto já se tornou possível desde 0,1 M de brometo.

Ao se repetir o método, voltado porém para a resolução de uma matriz 4x4, o mesmo não levou a resultados satisfatórios. Isto pode ser observado pelas constantes abaixo onde β_4 aparece com valor negativo.

$$\begin{array}{ll} \beta_1 = 2,91 \times 10^5 & \beta_3 = 2,86 \times 10^7 \\ \beta_2 = 5,75 \times 10^6 & \beta_4 = -7,40 \times 10^7 \end{array}$$

Ficou assim confirmada a existência de apenas três espécies complexas. Provavelmente, efeito de impedimento estérico deve dificultar grandemente a entrada do quarto ligante.

VI.5 - APLICAÇÃO DA "INTERPOLAÇÃO REGRESSIVA"

Construiu-se a curva $\log F_o(X)$ vs. C_{Br^-} , figura 21, com os dados experimentais disponíveis. O ajustamento de pontos da mesma a uma curva potencial, segundo a expressão 32, foi feito no intervalo entre 0,1 M e 0,6 M do ligante. A tabela XVIII mostra a evolução do ajustamento ficando a expressão (32) por consequência, afetada dos seguintes parâmetros:

$$\log F_o(X) = 7,5755 C_{Br^-}^{0,17463}$$

Desse modo interpolaram-se valores de $F_o(X)$ desde $2,453 \times 10^3$ até $7,473 \times 10^4$ correspondentes à faixa de concentração do brometo de 0,01 M a 0,08 M.

Os dois conjuntos de dados - o obtido por "interpolação regressiva" e o resultante de medidas experimentais - introduzidos num programa de mínimos quadrados, forneceram ao final de três aproximações sucessivas, as seguintes constantes de formação

$$\beta_1 = 2,18 \times 10^5$$

$$\beta_2 = 7,10 \times 10^6$$

$$\beta_3 = 2,63 \times 10^7$$

A tabela XIX reúne os dois conjuntos de dados que levaram aos valores acima.

FIGURA 21 - Curva do $\log F_O(X)$ vs. C_{Br^-} , "normalizada" entre 0,10 e 3,5 M.

TABELA XVIII - Valores de C_{Br^-} e $\log F_O(X)$ tomados sobre a curva da figura 19 para efeito de ajustamento a uma curva potencial.

C_{Br^-} (M)	$\log F_O(X)$	<u>a</u>	<u>b</u>	r^2
0,100	5,074	-	-	-
0,125	5,270	-	-	-
0,150	5,430	7,4604	0,16734	0,99990
0,175	5,580	7,4907	0,16920	0,99984
0,200	5,726	7,5525	0,17309	0,99921
0,225	5,850	7,5865	0,17526	0,99920
0,255	5,950	7,5530	0,17306	0,99907
0,280	6,060	7,5535	0,17309	0,99931
0,305	6,160	7,5632	0,17376	0,99942
0,330	6,240	7,5648	0,17387	0,99953
0,350	6,300	7,5631	0,17375	0,99960
0,380	6,400	7,5672	0,17405	0,99965
0,400	6,460	7,5713	0,17435	0,99968
0,425	6,530	7,5747	0,17461	0,99971
0,450	6,600	7,5789	0,17493	0,99972
0,475	6,660	7,5811	0,17510	0,99974
0,500	6,720	7,5827	0,17523	0,99976
0,525	6,770	7,5819	0,17516	0,99978
0,550	6,820	7,5799	0,17500	0,99980
0,575	6,870	7,5786	0,17481	0,99980
0,600	6,920	7,5755	0,17463	0,99980

TABELA XIX - Valores experimentais relativos ao sistema Cu(I)/Br⁻. C_{Cu(II)} = 0,20 mM.

C _{Br⁻} (M)	Br ⁻ (M)	F _O (X)	logF _O (X)	$\bar{n}$
*0,01000	0,008766	*2,453 x 10 ³	*3,390	1,24
*0,01200	0,01072	*3,157 x 10 ³	*3,499	1,28
*0,01400	0,01269	*3,933 x 10 ³	*3,595	1,32
*0,01600	0,01465	*4,781 x 10 ³	*3,680	1,35
*0,01800	0,01661	*5,702 x 10 ³	*3,756	1,39
*0,02000	0,01858	*6,695 x 10 ³	*3,826	1,42
*0,04000	0,03834	*2,080 x 10 ⁴	*4,318	1,66
*0,06000	0,05818	*4,314 x 10 ⁴	*4,635	1,82
*0,08000	0,07806	*7,473 x 10 ⁴	*4,873	1,94
0,1000	0,09800	1,150 x 10 ⁵	5,061	2,03
0,1125	0,1104	1,453 x 10 ⁵	5,162	2,08
0,1250	0,1230	1,800 x 10 ⁵	5,255	2,12
0,1400	0,1378	2,318 x 10 ⁵	5,365	2,17
0,1575	0,1553	3,092 x 10 ⁵	5,490	2,21
0,1775	0,1752	3,920 x 10 ⁵	5,593	2,26
0,2000	0,1977	5,208 x 10 ⁵	5,717	2,31
0,2250	0,2227	6,893 x 10 ⁵	5,838	2,35
0,2500	0,2476	8,706 x 10 ⁵	5,940	2,39
0,2825	0,2800	1,143 x 10 ⁶	6,058	2,43
0,3150	0,3125	1,478 x 10 ⁶	6,170	2,47
0,3550	0,3525	2,123 x 10 ⁶	6,327	2,51
0,3975	0,3950	2,831 x 10 ⁶	6,452	2,55
0,4475	0,4449	3,988 x 10 ⁶	6,601	2,58
0,5000	0,4974	5,257 x 10 ⁶	6,721	2,61
0,6250	0,6223	9,137 x 10 ⁶	6,961	2,67
0,8000	0,7973	1,799 x 10 ⁷	7,255	2,73
1,000	0,9972	3,379 x 10 ⁷	7,529	2,77
1,275	1,272	6,522 x 10 ⁷	7,814	2,82
1,600	1,597	1,294 x 10 ⁸	8,112	2,85
2,000	1,997	2,421 x 10 ⁸	8,384	2,88
2,525	2,522	4,803 x 10 ⁸	8,682	2,90
3,175	3,172	9,024 x 10 ⁸	8,955	2,92
4,000	3,997	1,722 x 10 ⁹	9,236	2,94

(*) valores interpolados.

VI.6 - APLICAÇÃO DA "EXTRAPOLAÇÃO MÚLTIPLA"

Somente foi necessário aplicar o tratamento por "extrapolação múltipla", no caso do primeiro complexo. É que sendo um sistema com apenas três espécies, somente $F_1(X)$ vs. $|\text{Br}^-|$ apresenta condições de "esticamento", por ser realmente uma curva (se bem que suave) no verdadeiro sentido da palavra. $F_2(X)$ vs. $|\text{Br}^-|$ é uma reta e por conseguinte β_2 e β_3 foram extraídas por simples regressão linear.

A faixa de concentração do ligante utilizada para efeito de aplicação da sistemática variou de 0,1 a 0,4 M. As constantes encontradas apresentam os seguintes valores;

$$\beta_1 = 2,31 \times 10^5$$

$$\beta_2 = 6,90 \times 10^6$$

$$\beta_3 = 2,65 \times 10^7$$

Novamente, para fins de comparação, acham-se reunidos na tabela XX os valores de todas as constantes de equilíbrio do sistema $\text{Cu(I)}/\text{Br}^-$, encontrados pelos diferentes tipos de tratamentos utilizados.

A tabela XXI mostra os desvios % entre $F_o(X)_{\text{exp.}}$ e $F_o(X)_{\text{calc.}}$. Na determinação dos $F_o(X)_{\text{calc.}}$ foram usadas, evidentemente, as constantes provenientes de cada um dos procedimentos de cálculo. Observa-se que as médias dos desvios são praticamente concordantes entre si, se bem que, a menor resulta dos cálculos efetuados com auxílio da "interpolação regressiva" e a maior, corresponde ao tratamento de LEDEN.

TABELA XX - Valores de constantes de equilíbrio do sistema Cobre(I)/
Brometo, determinadas por diferentes procedimentos.

PROCEDIMENTO DE CÁLCULO	β_1	β_2	β_3	*DESVIOS
LEDEN	$2,30 \times 10^5$	$6,90 \times 10^6$	$2,65 \times 10^7$	$\pm 2,4$
M.Quadrado dos pontos experimentais	$2,31 \times 10^5$	$6,90 \times 10^6$	$2,65 \times 10^7$	$\pm 2,4$
"Interpolação Regressi- va" mais Mínimo Quadra- do	$2,18 \times 10^5$	$7,10 \times 10^6$	$2,63 \times 10^7$	$\pm 2,2$
"Extrapolação Múltipla"	$2,31 \times 10^5$	$6,90 \times 10^6$	$2,65 \times 10^7$	$\pm 2,4$

*Ver Tabela 21.

TABELA XXI - Desvios percentuais entre $F_o(X)_{exp}$ e $F_o(X)_{calc.}$ referentes aos seguintes métodos de cálculo: LEDEN (I); Mínimos Quadrados (II); Interpolação Regressiva + Mínimos Quadrados (III) e Extrapolação Múltipla (IV).

C_{Br^-} (M)	$ Br^- $ (M)	$F_o(X)$	DESVIOS			
			I	II	III	IV
0,01000	0,008766	$2,453 \times 10^3$	-	-	0,84	-
0,01200	0,01072	$3,157 \times 10^3$	-	-	0,86	-
0,01400	0,01269	$3,933 \times 10^3$	-	-	0,74	-
0,01600	0,01465	$4,781 \times 10^3$	-	-	0,37	-
0,01800	0,01661	$5,702 \times 10^3$	-	-	-0,10	-
0,02000	0,01858	$6,695 \times 10^3$	-	-	-0,41	-
0,04000	0,03834	$2,080 \times 10^4$	-	-	-2,5	-
0,06000	0,05818	$4,314 \times 10^4$	-	-	-2,9	-
0,08000	0,07806	$7,473 \times 10^4$	-	-	-2,6	-
0,1000	0,09800	$1,150 \times 10^5$	-1,1	-1,0	-0,63	-1,0
0,1125	0,1104	$1,453 \times 10^5$	-0,10	-0,0	0,45	-0,00
0,1250	0,1230	$1,800 \times 10^5$	1,1	1,2	1,7	0,10
0,1400	0,1378	$2,318 \times 10^5$	0,13	0,16	0,78	0,16
0,1575	0,1553	$3,092 \times 10^5$	-2,5	-2,5	-1,8	-2,5
0,1775	0,1752	$3,920 \times 10^5$	0,68	0,70	1,4	0,70
0,2000	0,1977	$5,208 \times 10^5$	-0,15	-0,14	0,54	-0,14
0,2250	0,2227	$6,893 \times 10^5$	-0,45	-0,44	0,23	-0,44
0,2500	0,2476	$8,706 \times 10^5$	1,4	1,4	2,0	1,35
0,2825	0,2800	$1,143 \times 10^6$	3,9	3,9	4,5	4,00
0,3150	0,3125	$1,478 \times 10^6$	5,2	5,2	5,8	5,18
0,3550	0,3525	$2,123 \times 10^6$	-1,1	-1,1	-0,62	-1,1
0,3975	0,3950	$2,831 \times 10^6$	-1,1	-1,1	-0,64	-1,1
0,4475	0,4449	$3,988 \times 10^6$	-4,7	-4,7	-4,3	-4,7
0,5000	0,4974	$5,257 \times 10^6$	-3,3	-3,3	-3,0	-3,3
0,6250	0,6223	$9,137 \times 10^6$	0,71	0,71	0,87	0,70
0,8000	0,7973	$1,799 \times 10^7$	0,10	0,10	0,10	0,06
1,000	0,9972	$3,379 \times 10^7$	-1,2	-1,3	-1,4	-1,2
1,275	1,272	$6,522 \times 10^7$	1,2	1,2	0,93	1,2
1,600	1,597	$1,294 \times 10^8$	2,7	-2,7	-3,10	-2,7
2,000	1,997	$2,421 \times 10^8$	1,3	-1,3	-1,7	-1,3
2,525	2,522	$4,803 \times 10^8$	-2,2	-2,2	-2,8	-2,2
3,175	3,172	$9,024 \times 10^8$	1,5	1,5	1,0	1,5
4,000	3,997	$1,722 \times 10^9$	4,7	4,7	4,0	4,7
Média dos desvios			0,28(+2,4)	0,10(+2,4)	0,0(+2,2)	0,10(+2,4)

A "extrapolação múltipla" por sua vez apresenta um desvio muito próximo ao oriundo dos mínimos quadrados. A boa concordância entre os $F_o(X)_{exp.}$ e os $F_o(X)_{calc.}$ (tabela XXI), revela evidentemente, não somente a precisão das medidas experimentais, como ainda comprova a validade da "interpolação regressiva" e da "extrapolação múltipla", como alternativas de cálculo.

As figuras 22 e 23 mostram a curva de formação e o diagrama de distribuição das espécies, obtidas a partir das constantes encontradas por "interpolação regressiva" + mínimos quadrados.

FIGURA 22 - Curva de formação do sistema Cu(I)/Br⁻.

FIGURA 23 - Distribuição das espécies do sistema $\text{Cu(I)}/\text{Br}^-$.

P A R T E VII

Estudo Espectrofotométrico Do Sistema Cobre(II)/Brometo.

VII.1 - GENERALIDADES

O espectro de absorção do cobre(II) em meio cloreto, brometo, tiocianato, azoteto, cianeto e outros agentes complexantes tem servido como ponto de partida para a realização de extensos e numerosos estudos, quer seja com fins analíticos quer seja objetivando investigar apenas a extensão da formação dos complexos. Referenciá-los aqui parece desnecessário, tendo em vista o elevado número de importantes e diversificados trabalhos sobre o assunto.

Em meio brometo todavia, e em particular com vistas ao estudo das constantes de equilíbrio dos complexos essas investigações são menos numerosas e mais recentes.

É visível a coloração purpúrea, resultante da interação dos íons Cu^{++} com o brometo. É tanto mais intensa quanto maior a concentração deste ânion. A rigor, as primeiras observações sobre o sistema cobre(II)/brometo datam de 1928, quando CARTER e MEGSON⁽¹⁶⁰⁾ relataram a lenta auto oxidação-redução do composto no estado sólido. Posteriormente, em 1934, JOB⁽¹⁶¹⁾ realizando estudo sobre o espectro de absorção do sulfato de cobre em soluções aquosas contendo quantidades variáveis de ácido bromídrico, concluiu existirem, nas condições de trabalho, apenas duas espécies complexas: a espécie CuBr^+ e a CuBr_3^- sendo $K_1 = 6,3 \times 10^{-2}$ e $K_2 = 6 \times 10^{-4}$.

NASANEN⁽¹⁶²⁾, logo no início da década de 50, trabalhando com soluções diluídas de CuBr_2 em ácido perclórico e força iônica variável, identificou como sendo em 281 nm a banda de absorção máxima devida unicamente ao complexo $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Br}^+$. Encontrou, como parâmetros que definem essa espécie, os se-

guintes valores: $K_1 = 9,4 \times 10^{-1}$ e $\epsilon_1 = 1480$. Uma observação deve ser feita com referência ao estudo de NASANEN. É que em nenhuma de suas soluções de trabalho havia excesso do íon metálico, capaz de assegurar a formação do primeiro complexo apenas. A mais alta relação cobre/brometo esteve em torno de 0,5.

FARRINGTON⁽¹⁶³⁾, estudando o equilíbrio do sistema em 275 nm, 280 nm, 285 nm, 290 nm e 295 nm, também em meio de ácido perclórico, mas em força iônica unitária e utilizando o método de cálculo de McCONNELL e DAVIDSON⁽¹⁶⁴⁾, encontrou como sendo $\beta_1 = 2,08$ o valor médio da constante nos cinco comprimentos de onda estudados, e uma absortividade molar $\epsilon_1 = 190$, no $\lambda_{\text{máx}}$, que se situa a 283 nm. A relação cobre/brometo nas soluções variou desde 20 até 50 o que, evidentemente, cria condições mais adequadas que as soluções de NASANEN para a formação do 1º complexo.

KRUH⁽¹⁶⁵⁾ atribuiu a divergência de dados entre esses dois últimos autores, ao fato de não levarem em consideração a provável existência de uma segunda espécie. Apesar dessa observação, não chegou a determinar β_2 se bem que haja trabalhado em altas concentrações de cobre(II) com relação ao brometo e vice-versa.

Para KRUH, a 27,7°C, os valores obtidos de β_1 e ϵ_1 foram 1,14 e 340 respectivamente em 284 nm. LISTER e ROSENBLUN⁽¹⁶⁶⁾ encontraram $\beta_1 = 0,98$ e $\epsilon_1 = 419$ em 25°C e 285 nm.

KOSOWER, MARTIN e MELOCHE⁽¹⁶⁷⁾ interpretaram as bandas espectrais observadas numa solução alcoólica de cobre(II)/brometo, ao ser adicionado HBr, como sendo devida à

existência de seis complexos mononucleares. Outros autores, segundo BARNES e HUME⁽¹⁶⁸⁾, trabalhando com uma mistura de acetato de cobre e brometo de lítio em ácido acético anidro, também concluíram pela existência de seis espécies, sendo o hexabromocuprato(II) o mais alto complexo do sistema. Segundo MOROSIN e LINGAFELTER⁽¹⁶⁹⁾, que estudaram a forma cristalina do Cs_2CuBr_4 , o íon CuBr_4^{2-} existe neste estado como um tetraedro, tetragonalmente distorcido por causa do efeito de Jahn-Teller.

BARNES e HUME⁽¹⁶⁸⁾ rejeitam as conclusões de KOSOWER, MARTIN E MELOCHE e de MAL'KOVA e YATSIMIRSKII, ao procederem a comparação dos espectros do cobre(II)/brometo tanto em estado sólido como em vários solventes orgânicos, particularmente a acetonitrila. Para BARNES e HUME o mais alto complexo formado em solução é o CuBr_4^{2-} assim mesmo, somente em altas concentrações, por exemplo 6 M de LiBr ou HBr, no que também concordou BRATERMAN⁽¹⁷⁰⁾ com base em argumentos de simetria.

A constante de equilíbrio do 1º complexo determinada por BARNES e HUME⁽¹⁷¹⁾, em etanol a 90% e força iônica unitária, foi de $\beta_1 = 10,0$ com um $\lambda_{\text{máx}}$ (nesse meio) situado em 296 nm. Para outros investigadores⁽¹⁷²⁾, essa mesma espécie estudada em meio aquoso a 25°C apresentou sua banda de absorção em 282 nm sendo o valor da constante, β_1 , igual a 1,98.

Em síntese, verifica-se da literatura citada que todos os valores encontrados são algo discordantes entre si. Exceto JOB⁽¹⁶¹⁾, referem-se apenas ao cálculo da 1ª constante muito embora haja relato de complexos mais altos.

Medidas realizadas pelo autor deste trabalho, conforme discussão feita a seguir, levaram à identificação das espécies CuBr^+ , CuBr_2 e CuBr_3^- .

VII.2 - VIABILIDADE DO ESTUDO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO SISTEMA

A condição mais favorável para realização de estudo de complexos sucessivos de íons metálicos se dá quando nem o cátion nem o complexante apresentam banda de absorção na região em que o complexo formado absorve.

O passo inicial para estudo do presente sistema foi, obviamente, verificar se o mesmo atendia a essas exigências. De fato, espectros registrados, figura 24, na faixa de 250 nm a 500 nm confirmam a existência de uma intensa banda espectral na região de 285 nm devida ao complexo formado. Nesse comprimento de onda o complexante não absorve. A absorção referente ao cátion é mínima, nas condições do estudo, sendo considerada desprezível.

A força iônica das soluções foi mantida em 4,0 M com perclorato de sódio. As medidas foram efetuadas a 25°C e, para evitar problemas de hidrólise, manteve-se constante a presença de 10 mM de ácido perclórico.

O cálculo para determinação da constante e da absortividade molar referentes ao 1º complexo foi efetuado pelo método de McCONNELL e DAVIDSON⁽¹⁶⁴⁾. As constantes relativas às 2ª e 3ª espécies foram conseguidas por meio de cálculo iterativo, já empregado por outros autores em casos relativamente similares^(140,173).

FIGURA 24 - Espectro de adsorção do sistema Cobre(II)/bromato: a) 0,100 M de Cu(II) + 3,98 M NaClO₄ + 10 mM HClO₄; b) 0,100 Cu(II) + 0,011 M Br⁻ + 3,88 M NaClO₄ + 10 mM HClO₄.

VII.3 - DETERMINAÇÃO DE ϵ_1 e β_1 PELO MÉTODO DE McCONNELL E DAVIDSON

Este método, bastante rápido e simples tanto na parte da execução experimental quanto na resolução de cálculos, consiste em se fazer medidas de várias soluções onde a relação C_M/C_L seja apropriada apenas à predominância da 1ª espécie. Significa dizer que a concentração do íon metálico, em todas as soluções, deve ser sempre maior que a do complexante, pelo menos dez vezes. ϵ_1 e β_1 são determinadas por extrapolação gráfica. Chega-se à expressão matemática, base do método, que permite encontrar esses parâmetros a partir de considerações relativas ao equilíbrio da espécie em questão, ou seja, a primeira.

No equilíbrio e do balanço de carga e material, tem-se:

$$C_M = |M| + |MX| \quad \therefore \quad |M| = C_M - |MX|$$

$$C_X = |X| + |MX| \quad \therefore \quad |X| = C_X - |MX|$$

então

$$\beta_1 = \frac{|MX|}{(C_M - |MX|)(C_X - |MX|)}$$

Desdobrando a equação acima e tomando o seu inverso, resulta:

$$\frac{C_M \cdot C_X - |MX| (C_M + C_X) + |MX|^2}{|MX|} = \frac{1}{\beta_1}$$

∴

$$\frac{1}{|MX|} C_M \cdot C_X - (C_M + C_X) + |MX| = \frac{1}{\beta_1}$$

Considerando-se que $A = \epsilon_1 |MX|$, tem-se por introdução deste termo que

$$\frac{\epsilon_1}{A} C_M \cdot C_X - (C_M + C_X) + \frac{A}{\epsilon_1} = \frac{1}{\beta_1}$$

Multiplicando-se agora ambos os membros desta equação por $1/\epsilon_1$, rearranjando os termos e substituindo-se C_M e C_X por $C_{Cu(II)}$ e C_{Br^-} , respectivamente, tem-se

$$\underbrace{\frac{C_{Cu(II)} \times C_{Br^-}}{A}}_y + \frac{A}{\epsilon_1^2} = \frac{1}{\epsilon_1 \beta_1} + \frac{1}{\epsilon_1} \underbrace{(C_{Cu(II)} + C_{Br^-})}_x \quad (33)$$

Observa-se que o termo A/ϵ_1^2 só tem influência sobre os demais quando ϵ_1 for relativamente pequeno. Quando ϵ_1 for grande, o termo, A/ϵ_1^2 , pode ser perfeitamente desprezado (ou eventualmente corrigido numa 2ª etapa). Assim, a expressão acima nada mais é senão uma equação de reta permitindo, sem maiores dificuldades, a obtenção de ϵ_1 e β_1 ao se

plotar $(C_{\text{Cu(II)}} \times C_{\text{Br}^-})/A$ contra $(C_{\text{Cu(II)}} + C_{\text{Br}^-})$ conforme se rã demonstrado.

Cabe abrir um parêntese para mencionar que, no caso de o íon metálico também absorver no comprimento de onda considerado, e estando presente no branco em estado livre, então o que se tem na verdade é um

$$\Delta\epsilon = \epsilon_1 - \epsilon^0$$

onde ϵ^0 é a absortividade molar desse íon.

Inicialmente procurou-se estabelecer a relação adequada C_M/C_L para o complexo CuBr^+ , dentro da faixa útil de transmitância recomendada nas medidas espectrofotométricas.

Mediram-se diversas séries de soluções onde a concentração do metal em relação ao ligante variou sempre numa faixa de 20 a 70 vezes maior.

Para efeito de preparo das soluções aproveitou-se a idéia inicial de CILENTO e SANIOTO⁽¹⁷⁴⁾, posteriormente seguida por AZEVEDO⁽²⁰⁾, impondo-se ligeira modificação ao dispositivo original: em duas células de caminho ótico igual a 1,000 cm, uma para o branco e outra para a amostra, adaptaram-se dois recipientes de vidro com maior capacidade de volume (ver detalhes na parte experimental).

Por meio de duas buretas de pistão providas de capilares, injetava-se o complexante na amostra e a solução diluente de perclorato de sódio no branco fazendo-se variar, deste modo, a relação C_M/C_L , mas mantendo constante a força iônica. A composição inicial da amostra e do titulante numa das séries de soluções medidas encontra-se na tabela XXII. A

tabela XXIII reproduz a evolução da relação C_M/C_L por adição do agente complexante (solução titulante). Inclui ainda os dados necessários ao cálculo de ϵ_1 e β_1 em 285 nm, através dos quais se encontraram $\epsilon_1 = 593$ e $\beta_1 = 1,27$. Estes valores foram obtidos por cálculo programado e processado em HP-97. Informa-se à calculadora apenas os valores de C_L , C_M e A. Ver programa no apêndice.

TABELA XXII - Soluções empregadas numa das séries de medidas para determinação de ϵ_1 e β_1 .

concentração composição	Amostra (M)	Titulante (M)	Branco (M)	Diluyente do branco (M)	Observação
Cu^{++}	$2,495 \times 10^{-1}$	-	$2,495 \times 10^{-1}$	-	relação inicial C_M/C_L na amostra igual a 61
ClO_4^-	3,237	3,988	3,241	3,990	
H^+	0,010	0,010	0,010	0,010	
Br^-	$4,068 \times 10^{-3}$	$2,025 \times 10^{-3}$	-	-	
Força iônica	4,0	4,0	4,0	4,0	

Na figura 25 aparecem as representações gráficas de $(C_{Cu(II)} \times C_{Br^-})/A$ vs. $(C_{Cu(II)} + C_{Br^-})$ oriundas de determinações em vários comprimentos de onda. Os valores numéricos, calculados por regressão linear, acham-se contidos na tabela XXIV.

TABELA XXIII - Dados para determinação de β_1 e ϵ_1 , em diversos comprimentos de onda, pelo método de McCONNELL e DAVIDSON.

AMOSTRA (V)	TITULANTE ADICIONADO (V)	C_{Br^-} (M)	$C_{Cu(II)}$ (M)	RELAÇÃO $\frac{C_{Cu(II)}}{C_{Br^-}}$	ABSORVÂNCIAS					$\chi^{(a)}$	VALORES DE $\chi^{(a)} \times 10^3$ EM				
					275 nm	280 nm	285 nm	290 nm	295 nm		275 nm	280 nm	285 nm	290 nm	295 nm
5,000	-	$4,068 \times 10^{-3}$	$2,495 \times 10^{-1}$	61	0,5193	0,5608	0,5759	0,5421	0,4802	$2,536 \times 10^{-1}$	1,954	1,510	1,762	1,872	2,114
6,240	+1,240	$3,662 \times 10^{-3}$	$1,999 \times 10^{-1}$	55	0,3883	0,4248	0,4413	0,4034	0,3585	$2,036 \times 10^{-1}$	1,885	1,723	1,659	1,815	2,042
8,315	+2,075	$3,253 \times 10^{-3}$	$1,500 \times 10^{-1}$	46	0,2725	0,2993	0,3071	0,2857	0,2518	$1,533 \times 10^{-1}$	1,791	1,630	1,582	1,708	1,938
12,50	+4,185	$2,842 \times 10^{-3}$	$9,980 \times 10^{-2}$	35	0,1681	0,1938	0,1984	0,1739	0,1543	$1,026 \times 10^{-1}$	1,687	1,543	1,505	1,631	1,838
22,50	+10,00	$2,479 \times 10^{-3}$	$5,544 \times 10^{-2}$	22	0,08539	0,0942	0,09580	0,09018	0,08400	$5,792 \times 10^{-2}$	1,610	1,459	1,435	1,524	1,710

$$^{(a)} \chi = \frac{C_{Cu(II)}}{C_{Br^-} + C_{Cu(II)}} ; \chi = (C_{Cu(II)} \times C_{Br^-})/A$$

FIGURA 25 - Extrapolações gráficas de β_1 pelo método de McCONNELL e DAVIDSON. De cima para baixo tem-se as representações em 300 nm, 295 nm, 290 nm, 285 nm, 280 nm e 275 nm.

TABELA XXIV - Valores de ϵ_1 e β_1 determinados em vários λ . Ver concentração das soluções na tabela XXII.

λ , nm parâ- metro	275	280	285	290	295	300
ϵ_1	552	556	593	560	539	450
β_1	1,20	1,33	1,27	1,24	1,12	1,15

média de $\beta_1 = 1,22 \pm 0,08$

Houve muito boa concordância no valor de β_1 , a partir de outras séries de medidas, em concentrações maiores de Cu(II), podendo-se considerar este fato como uma indicação de que espécies mais altas nem polinucleares influíram nas medidas observadas.

A análise dos resultados revela que a espécie CuBr^+ possui absorvidade molar relativamente elevada. Trata-se porém de complexo bastante fraco decorrendo daí, presumivelmente, a discrepância da constante já encontrada pelos autores que se preocuparam em estudar o sistema.

VII.4 - ALGUMAS CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS SOBRE A CARACTERIZAÇÃO DAS SEGUNDA E TERCEIRA ESPÉCIES

Do enfoque que se procurou dar no início deste capítulo, dois aspectos despertam, indubitavelmente, atenções especiais. O primeiro refere-se à divergência nos valores citados pela literatura para a espécie complexa CuBr^+ . O segundo diz respeito ao relato de BARNES e HUME⁽¹⁶⁸⁾ provando a existência do CuBr_4^{2-} como espécie mais alta, e por conseguinte, contradizendo as conclusões de MAL'KOVA e YATSIMIRSKII que consideram o CuBr_6^{4-} como sendo efetivamente a de maior número de ligantes coordenados.

Cabe, sem a pretensão de assumir partido mas com base em dados da literatura, fazer breve consideração relativamente ao segundo aspecto do problema.

O brometo é um ligante muito grande; o segundo maior haleto, para ser mais preciso. Por sua vez, o Cu^{2+} é um íon relativamente pequeno. Difere fundamentalmente do Cu^+ pelo fato de apresentar um elétron a menos no orbital $d_{x^2-y^2}$. Trata-se de um íon não simetricamente esférico do ponto de vista real, e para certos íons com camadas d incompletas, o arranjo octaédrico regular é necessariamente instável⁽¹⁷⁵⁾. Sua configuração eletrônica é $(t_{2g})^6, (e_g)^3$ o que leva, num arranjo octaédrico, ao estado fundamental duplamente degenerado onde são possíveis as configurações

$$(d_z^2)^2, (d_{x^2-y^2})^1$$

e

$$(d_z^2)^1, (d_{x^2-y^2})^2$$

dando origem, como é sabido, a octedros distorcidos (Efeito de Jahn-Teller). Podem resultar quatro ligações curtas coplanares com o metal e duas longas ou, no caso oposto, duas curtas colineares e quatro extensas. Estudos experimentais mostram predominância do primeiro tipo de arranjo⁽¹⁷⁵⁾. É de se esperar portanto, que não apenas o Efeito de Jahn-Teller mas também o impedimento estérico levem a uma grande instabilidade a partir do terceiro complexo, tornando impraticável a determinação de suas constantes de equilíbrio. ESWEIN, HOWALD e KEETON⁽¹⁷⁶⁾ referem-se ao impedimento estérico como sendo o principal fator que presumivelmente evita a formação do CuBr_4^{2-} em meio aquoso.

O quarto ligante somente poderia entrar, de fato, em altas concentrações do brometo. Mesmo no caso do íon azoteto, que forma complexos de alta estabilidade, observa-se que a grande predominância da espécie de três ligantes só se dá quando se trabalha em condição de elevada força iônica. É que a diminuição da atividade do solvente, a água, passa a favorecer a entrada do quarto ligante.

Dentro das condições experimentais adotadas no presente trabalho (meio aquoso e força iônica 4,0 M) foi possível quantificar somente as constantes relativas às espécies CuBr^+ , CuBr_2 e CuBr_3^- .

O baixo valor dessas constantes não cria portanto condições favoráveis à entrada do quarto ligante, apesar de se haver empregado grande concentração de brometo.

VII.5 - ANÁLISE DOS DADOS PELO MÉTODO ITERATIVO PARA CARACTERIZAÇÃO DAS ESPÉCIES CuBr_2 e CuBr_3^-

A concentração analítica do íon cúprico nas soluções foi sempre de $3,037 \times 10^{-4}$ M em toda a faixa de concentração de brometo estudada. Esta variou desde $3,950 \times 10^{-2}$ M a 3,989 M. A força iônica foi mantida constante (4,0 M) com perclorato de sódio. Para prevenir problemas de hidrólise, todas as soluções continham ácido perclórico numa concentração igual a 10 mM.

No preparo das soluções usou-se a célula modificada (ver parte experimental), pela praticidade e rapidez de execução.

Fizeram-se leituras em 275 nm, 280 nm, 285 nm, 290 nm e 295 nm. A tabela XXV apresenta os resultados experimentais de $\bar{\epsilon}$ nos cinco comprimentos de onda considerados. Correspondentemente, na figura 26 estão as curvas de $\bar{\epsilon}$ em função do ligante.

A determinação das segunda e terceira constantes de equilíbrio, como decorrência da análise das medidas espectrofotométricas do sistema, consistiu em um longo processo de ensaio e erro, com inúmeras tentativas de solução. A rigor, começou-se por admitir a presença de quatro ligantes. Entretanto logo se notou a impossibilidade do tratamento para este número de complexos, passando-se então a considerar somente três espécies em consonância com o que foi discutido no item anterior.

Levando-se em conta todas as espécies envolvidas no processo e sendo a absorvância uma propriedade aditiva,

TABELA XXV - Valores experimentais de $\bar{\epsilon}$ em diversos comprimentos de onda. A concentração analítica do metal foi mantida constante ($\text{Cu(II)} = 3,037 \times 10^{-4} \text{ M}$).

$ \text{Br}^- $ (M)	275 nm		280 nm		285 nm		290 nm		295 nm	
	T	$\bar{\epsilon}$	T	$\bar{\epsilon}$	T	$\bar{\epsilon}$	T	$\bar{\epsilon}$	T	$\bar{\epsilon}$
$3,950 \times 10^{-2}$	96,50	50,95	96,50	50,95	96,50	50,95	96,50	50,95	97,20	40,61
$1,162 \times 10^{-1}$	93,50	96,11	92,25	115,4	92,25	115,4	92,65	109,2	94,00	88,48
$2,364 \times 10^{-1}$	89,00	166,6	87,00	199,1	86,90	200,8	87,75	186,9	89,70	155,4
$3,921 \times 10^{-1}$	84,15	246,8	81,70	289,0	81,80	287,3	82,45	276,0	85,00	232,4
$5,502 \times 10^{-1}$	79,50	328,1	76,60	381,2	76,60	381,2	77,95	356,2	81,00	301,3
$7,086 \times 10^{-1}$	76,00	392,4	72,75	454,9	72,75	454,9	73,90	432,5	77,00	373,8
$8,653 \times 10^{-1}$	72,40	461,8	69,00	530,6	69,00	530,6	70,30	503,9	74,25	425,8
1,032	69,20	526,5	66,00	594,2	65,80	596,5	67,10	570,6	71,00	489,8
1,192	66,50	583,4	63,15	657,3	63,00	660,7	64,20	633,7	66,50	541,0
1,340	64,00	638,2	61,15	703,3	60,75	712,7	62,00	683,6	66,50	593,4
1,571	60,50	718,6	57,75	785,1	57,50	791,3	58,60	764,2	63,20	656,2
1,816	57,25	797,6	54,45	869,3	54,30	873,2	55,25	848,4	60,50	718,6
2,043	54,80	860,1	52,15	931,0	51,90	937,9	52,80	913,3	58,50	766,7
2,284	52,50	921,4	50,00	991,2	49,65	1001	50,60	974,2	56,30	821,5
2,522	50,25	981,4	48,15	1045	47,80	1056	48,70	1029	55,00	854,9
2,754	48,30	1041	46,50	1095	46,10	1107	46,90	1083	53,75	887,8
2,992	46,75	1087	45,00	1142	44,60	1155	45,50	1126	52,50	921,4
3,224	44,65	1153	43,45	1192	42,85	1212	43,95	1176	51,70	943,4
3,626	43,21	1200	42,09	1238	41,50	1258	42,61	1220	50,15	986,9
3,740	42,91	1210	41,72	1250	41,35	1263	42,31	1230	49,80	996,9
3,860	42,53	1223	41,58	1255	41,00	1275	42,02	1240	49,50	1006
3,989	42,31	1230	41,43	1260	40,80	1282	41,87	1245	49,50	1006

FIGURA 26 - Curva da ϵ vs. $|\text{Br}^-|$ em (I): 285 nm; (II): 280 nm; (III): 290 nm e (IV): 295 nm. $\text{Cu(II)} = 3,037 \times 10^{-4} \text{ M}$.

tem-se para célula de 1,000 cm de espessura:

$$A = \epsilon_1 |\text{CuBr}^+| + \epsilon_2 |\text{CuBr}_2| + \epsilon_3 |\text{CuBr}_3^-| \quad (36)$$

Das condições de equilíbrio tira-se que:

$$|\text{CuBr}^+| = \beta_1 |\text{Cu}^{++}| |\text{Br}^-|$$

$$|\text{CuBr}_2| = \beta_2 |\text{Cu}^{++}| |\text{Br}^-|^2$$

$$|\text{CuBr}_3^-| = \beta_3 |\text{Cu}^{++}| |\text{Br}^-|^3$$

Substituindo-se estes termos na equação 36 e rearranjando, resulta:

$$A = |\text{Cu}^{++}| (\epsilon_1 \beta_1 |\text{Br}^-| + \epsilon_2 \beta_2 |\text{Br}^-|^2 + \epsilon_3 \beta_3 |\text{Br}^-|^3) \quad (37)$$

Do balanço de massa tem-se:

$$C_{\text{Cu}^{++}} = |\text{Cu}^{++}| + |\text{CuBr}^+| + |\text{CuBr}_2| + |\text{CuBr}_3^-|$$

que se converte em

$$C_{\text{Cu}^{++}} = |\text{Cu}^{++}| (1 + \beta_1 |\text{Br}^-| + \beta_2 |\text{Br}^-|^2 + \beta_3 |\text{Br}^-|^3) \quad (38)$$

a partir das mesmas considerações que levaram à equação 37,

Dividindo-se então (37) por (38) tem-se finalmente a equação

$$\bar{\epsilon} = \frac{A}{C_{\text{Cu}^{++}}} = \frac{\epsilon_1 \beta_1 |\text{Br}^-| + \epsilon_2 \beta_2 |\text{Br}^-|^2 + \epsilon_3 \beta_3 |\text{Br}^-|^3}{1 + \beta_1 |\text{Br}^-| + \beta_2 |\text{Br}^-|^2 + \beta_3 |\text{Br}^-|^3} \quad (39)$$

que expressa a absorptividade molar média, $\bar{\epsilon}$, relativa às espécies em consideração.

Caso o íon metálico também absorva na região em estudo e esteja presente no branco, sob a forma não complexada, então a sua absorptividade molar, ϵ^0 , deve, necessariamente, ser levada em consideração. Nesse caso a equação passa a ser:

$$\bar{\epsilon} = \frac{\epsilon^0 + \epsilon_1 \beta_1 |\text{Br}^-| + \epsilon_2 \beta_2 |\text{Br}^-|^2 + \epsilon_3 \beta_3 |\text{Br}^-|^3}{1 + \beta_1 |\text{Br}^-| + \beta_2 |\text{Br}^-|^2 + \beta_3 |\text{Br}^-|^3} \quad (40)$$

Com a ressalva de que em lugar de ϵ_n , ter-se-á

$$\Delta\epsilon_n = \epsilon_n - \epsilon^0$$

O sistema cobre/brometo é favorecido pelo fato de que, na região estudada, somente o complexo absorve. Por este motivo todos os cálculos aqui efetuados tiveram por base a equação 39.

Expressando-se agora a equação 39 sob outra forma, ou seja,

$$\bar{\epsilon} + \bar{\epsilon} \beta_1 |\text{Br}^-| - \epsilon_1 \beta_1 |\text{Br}^-| = \beta_2 |\text{Br}^-|^2 (\epsilon_2 - \bar{\epsilon}) + \beta_3 |\text{Br}^-|^3 (\epsilon_3 - \bar{\epsilon})$$

e dividindo-se ambos os membros por $(\epsilon_2 - \bar{\epsilon}) |\text{Br}^-|^2$ obtém-se finalmente a equação de reta

$$\phi = \frac{\bar{\epsilon} + \bar{\epsilon}\beta_1|\text{Br}^-| - \epsilon_1\beta_1|\text{Br}^-|}{(\epsilon_2 - \bar{\epsilon})|\text{Br}^-|^2} = \beta_2 + \beta_3 \frac{|\text{Br}^-|(\epsilon_3 - \bar{\epsilon})}{(\epsilon_2 - \bar{\epsilon})} \quad (41)$$

É fácil verificar que plotando-se ϕ (1º membro da equação) em função do quociente

$$\frac{|\text{Br}^-|(\epsilon_3 - \bar{\epsilon})}{(\epsilon_2 - \bar{\epsilon})}$$

ter-se-á pela intersecção e inclinação os valores de β_2 e β_3 , respectivamente.

A análise da equação 41 indica, todavia, que para obter-se β_2 e β_3 , é necessário dispor não apenas de ϵ_1 e β_1 (já conhecidos) mas também de ϵ_2 e ϵ_3 . Surge daí a necessidade de recorrer ao processo iterativo para chegar-se aos valores finais mais prováveis dos quatro parâmetros em questão.

O MÉTODO ITERATIVO

Para valores iniciais de ϵ_2 e ϵ_3 , por este método, assumiu-se que:

- a) na faixa de maior concentração do ligante deveria predominar a espécie de maior número de ligantes coordenados por íon metálico, no presente caso, CuBr_3^- . Para uma primeira aproximação tomou-se ϵ_3 nessa faixa, ignorando-se a contribuição das outras espécies.
- b) quanto a ϵ_2 , existem trabalhos^(140,173,177) mostrando que a mesma pode ser considerada (também em 1ª aproximação) co

mo sendo a média entre ϵ_1 e ϵ_3 :

$$\epsilon_2 = \frac{\epsilon_1 + \epsilon_3}{2}$$

Com essas suposições pôde-se "eliminar" ϵ_2 e ϵ_3 , como incógnitas, da equação 41.

Cada ciclo do processo iterativo compreendeu duas fases de cálculos. Na primeira, determinaram-se os valores de β_2 e β_3 (por meio da equação 41), e na segunda os valores de ϵ_2 e ϵ_3 tendo por base a existência de correlações lineares entre $\bar{\epsilon}$ e $\bar{n}$. Os valores deste foram calculados pela equação 10, usando-se inicialmente as constantes obtidas na primeira aproximação.

NEVES, OLIVEIRA e CHIERICE^(140,173) foram dos primeiros a observar que existem, com muito boa aproximação, essas correlações (lineares) quando os valores de $\bar{\epsilon}$ são plotados em função do número médio de ligantes.

Nos sistemas já estudados, inclusive o presente, aparecem dois segmentos ascendentes de retas que se cruzam na altura da região onde, provavelmente, se formam espécies aniônicas.

Sugerem os autores mencionados que essa "quebra" (o ponto de cruzamento), ainda não muito bem esclarecida, se deve presumivelmente a uma intensificação da potência de oscilação no fenômeno de transferência de carga, após a entrada do 2º ligante, ou seja, quando se formam espécies aniônicas.

Foram efetuados seis ciclos de aproximações. 0

artifício de cálculo, para determinação de ϵ_2 e ϵ_3 , por meio de $\bar{\epsilon}$ vs. $\bar{n}$ mostrou-se um precioso auxiliar no processamento dos mesmos.

Em síntese, as etapas do procedimento desenvolveram-se dentro da sequência abaixo:

- a) calcularam-se os valores de ϕ e x (onde $x = \frac{|\text{Br}^-| (\epsilon_3 - \bar{\epsilon})}{(\epsilon_2 - \bar{\epsilon})}$) para a faixa de concentração total do ligante e construiu-se o respectivo gráfico. Este mostrou que a maioria dos pontos calculados para concentrações de brometo inferiores a 1,0 M, se afastavam bastante da reta. Tal facto foi devido a valores muito baixos de absorbâncias nessa faixa;
- b) para se ter maior número de pontos, tomaram-se então 24 pares de $\bar{\epsilon}$ e C_{Br^-} (tabela XXVI) sobre a curva "normalizada" de $\bar{\epsilon}$ vs. C_{Br^-} no intervalo de 0,8 a 2,0 M de brometo, correspondendo aproximadamente a $\bar{n} = 1$ e $\bar{n} = 2$;
- c) construiu-se, com esses pares de valores, o segundo gráfico de ϕ vs. x para obtenção de β_2 e β_3 , em primeira aproximação (figura 27 (I));
- d) calcularam-se os valores de $\bar{n}$ para a faixa escolhida e plotou-se $\bar{\epsilon}$ contra $\bar{n}$ para reavaliação de ϵ_2 e ϵ_3 com base em $\bar{n} = 2,0$ e $\bar{n} = 3,0$, respectivamente (figura 28 (I));
- e) refizeram-se, através de novo ciclo de cálculo, os valores de ϕ , x e $\bar{n}$ chegando-se a novos valores de β_2 , β_3 , ϵ_2 e ϵ_3 e assim, sucessivamente.

As figuras 27, 28 e 29 ilustram a evolução gráfica do processo (iterativo) com respeito ao refinamento de β_2 , β_3 , ϵ_2 e ϵ_3 .

TABELA XXVI - Valores de C_{Br^-} e $\bar{\epsilon}$ tomados sobre a curva "normalizada" da figura 26 em 285 nm, para fins de cálculos iniciais de ϕ e x , e determinação de β_2 e β_3 em primeira aproximação.

C_{Br^-} (M)	$\bar{\epsilon}$	ϕ	x	C_{Br^-} (M)	$\bar{\epsilon}$	ϕ	x
0,8500	522,5	1,489	1,556	1,450	754,0	2,723	4,172
0,9000	543,8	1,529	1,688	1,500	772,0	2,989	4,622
0,9500	565,8	1,589	1,831	1,550	789,0	3,293	5,146
1,000	586,5	1,647	1,982	1,600	805,5	3,662	5,776
1,050	606,5	1,711	2,143	1,650	822,0	4,140	6,571
1,100	630,5	1,838	2,334	1,700	839,0	4,813	7,646
1,150	645,0	1,864	2,504	1,750	854,0	5,608	8,970
1,200	664,0	1,961	2,712	1,800	869,5	6,815	10,92
1,250	682,0	2,062	2,935	1,850	884,5	8,652	13,88
1,300	700,0	2,184	3,186	1,900	899,0	11,78	18,90
1,350	718,0	2,331	3,469	1,950	912,3	17,77	28,61
1,400	736,0	2,507	3,794	2,000	926,0	38,52	61,91

No 6º ciclo de aproximações sucessivas estes parâmetros convergiram, praticamente, para os seus limites (figuras 27 (VI) e 29 (VI)).

A tabela XXVII reúne os dados de ϕ e x correspondentes ao último destes ciclos, para as medidas realizadas em 285 nm. A tabela inclui também os desvios percentuais entre $\bar{\epsilon}_{\text{exp.}}$ e $\bar{\epsilon}_{\text{calc.}}$. Para o cálculo desses desvios consideraram-se os seguintes valores: $\beta_1 = 1,27$; $\beta_2 = 0,550$; $\beta_3 = 0,223$, $\epsilon_1 = 593$; $\epsilon_2 = 1087$ e $\epsilon_3 = 1733$.

Embora o procedimento pareça ser muito laborioso e extenso (por causa dos gráficos), na verdade não o é. Com auxílio de calculadora programável, no caso usou-se a HP-97, a execução dos cálculos é muito rápida. Basta utilizar um pequeno programa (ver apêndice) onde se entra com C_{Br^-} e $\bar{\epsilon}$. A calculadora imprime ϕ e x fornecendo diretamente por regressão linear os valores de β_2 e β_3 . Fornece ainda os valores de $\bar{n}$, ϵ_2 e ϵ_3 , também por regressão linear.

Finalmente, a tabela XXVIII mostra a variação de ϵ_2 , ϵ_3 , β_2 e β_3 ao fim de cada fase de cálculo.

Assim sendo, e com base nos desvios obtidos entre o $\bar{\epsilon}_{\text{exp.}}$ e o $\bar{\epsilon}_{\text{calc.}}$ pôde-se inferir que os complexos relativos ao sistema cobre(II)/brometo, nas condições experimentais estudadas, apresentam os seguintes valores de constantes de equilíbrio e absortividades molares:

$$\beta_1 = 1,27 \quad ; \quad \epsilon_1 = 593$$

$$\beta_2 = 0,550 \quad ; \quad \epsilon_2 = 1087$$

$$\beta_3 = 0,223 \quad ; \quad \epsilon_3 = 1733$$

FIGURA 27 - Evolução gráfica do processo iterativo na determinação de β_2 e β_3 . Por limitação de escala não se acham representados todos os 24 pontos tomados inicialmente.

FIGURA 28 - Evolução gráfica do processo iterativo na determinação de ϵ_2 e ϵ_3 .

FIGURA 29 - Evolução gráfica do processo iterativo na determinação de ϵ_2 e ϵ_3 .

TABELA XXVII-Dados finais do sistema cobre(II)/brometo calculados a partir dos seguintes parâmetros: $\beta_1 = 1,27$; $\beta_2 = 0,550$; $\beta_3 = 0,223$; $\epsilon_1 = 593$; $\epsilon_2 = 1087$ e $\epsilon_3 = 1733$.

$[\text{Br}^-]$ (M)	T	A	$\bar{\epsilon}_{\text{exp.}}$	ϕ	x	$\bar{n}$	$\bar{\epsilon}_{\text{calc.}}$	Desvio %
0,0395	*96,50	*0,01547	50,95	14,70	0,06413	0,0494	29,21	42,7
0,1162	*92,25	*0,03503	115,4	3,424	0,1935	0,142	83,26	27,9
0,2364	*86,90	*0,06098	200,8	1,677	0,4087	0,280	162,3	19,2
0,3921	*81,80	*0,08725	287,3	1,099	0,7088	0,443	257,2	10,5
0,5502	*76,60	*0,1158	381,2	1,092	1,054	0,601	346,8	9,03
0,7086	*72,75	*0,1382	454,9	1,042	1,433	0,749	430,7	5,33
0,8653	69,00	0,1612	530,6	1,109	1,870	0,880	508,3	4,20
1,032	65,80	0,1818	598,5	1,164	2,397	1,02	585,3	2,21
1,192	63,00	0,2007	660,7	1,260	2,998	1,15	653,9	1,03
1,340	60,75	0,2165	712,7	1,364	3,653	1,25	712,9	-0,0232
1,571	57,50	0,2403	791,3	1,625	5,003	1,40	796,8	-0,695
1,816	54,30	0,2652	873,2	2,155	7,303	1,54	875,8	-0,295
2,043	51,90	0,2848	937,9	2,945	10,90	1,65	940,7	-0,293
2,284	49,65	0,3041	1001	4,869	19,44	1,76	1002	-0,0763
2,522	47,80	0,3206	1056	12,88	55,08	1,86	1055	0,0736
2,754	46,10	0,3363	1107	-19,15	-86,20	1,94	1102	0,490
2,992	44,60	0,3507	1155	-5,405	-25,43	2,01	1144	0,954
3,224	42,85	0,3680	1212	-2,884	-13,44	2,08	1181	2,56
3,626	41,50	0,3820	1258	-1,922	-10,07	2,17	1236	1,72
3,740	41,35	0,3835	1263	-1,806	-9,986	2,20	1250	0,998
3,860	41,00	0,3872	1275	-1,649	-9,404	2,22	1264	0,830
3,989	40,80	0,3893	1282	-1,538	-9,226	2,24	1278	0,257

média dos desvios 0,65 (+ 0,95)

*não computados para efeito de cálculos.

TABELA XXVIII - Valores de ϵ_2 , ϵ_3 , β_2 e β_3 ao final de cada fase dos ciclos de cálculo pelo processo iterativo.

ϵ_2	935	891	969	1028	1064	1087
ϵ_3	1282	1505	1640	1699	1730	1733
<div> </div>						
1ª aprox. 2ª aprox. 3ª aprox. 4ª aprox. 5ª aprox. 6ª aprox.						
β_2	0,249	0,586	0,657	0,612	0,559	0,550
β_3	0,615	0,396	0,289	0,239	0,224	0,223

Nas figuras 30 e 31 aparecem a curva de formação e a distribuição das espécies. Como nos casos anteriores, foram obtidas a partir das constantes determinadas por "interpolação regressiva" + mínimos quadrados.

FIGURA 30 - Curva de formação do sistema $\text{Cu(II)}/\text{Br}^-$.

FIGURA 31 - Distribuição das espécies do sistema $\text{Cu(II)}/\text{Br}^-$.

P A R T E VIII

Estudo Preliminar Do Sistema Cobre(II)/Acetato Em Presença
De Peróxido De Hidrogênio.

VIII.1 - VIABILIDADE DE OCORRÊNCIA DE ONDA CATALÍTICA ENVOLVENDO A REAÇÃO DE COBRE(I) COM H_2O_2

O presente trabalho de tese mostrou vários aspectos da redução polarográfica do cobre(II) em eletrólitos de suporte com afinidade por cobre(I). O processo ocorre em duas etapas, ou seja, redução de Cu(II) a Cu(I) e este ao estado de Cu(Hg).

Em conexão com estes estudos pensou-se na possibilidade de se criarem condições para o desenvolvimento de ondas catalíticas, com base no fato experimental de que o cobre no estado de cobre(I) é facilmente oxidável a cobre(II) pelo oxigênio do ar. De fato, a redução do cobre(II) a cobre(I), em excesso de N_3^- , mediante a reação

formando soluções incolores, só ocorre com exclusão total do ar, em atmosfera inerte. Basta abrir-se o recipiente para que o azido cuprato(I) comece imediatamente a se oxidar⁽¹⁰⁾. O mesmo comportamento foi também observado, no presente trabalho, com as soluções de cobre(I) em meio brometo.

Convém ressaltar entretanto, que quando a afinidade do ligante por cobre(I) é muito alta não se observa tal oxidação (pelo oxigênio atmosférico). É o caso, por exemplo, do iodeto dando origem ao CuI, segundo a reação quantitativa abaixo, base de um método analítico para determinação de cobre(II)

Algo semelhante foi observado em meio tiocianato⁽²⁰⁾, com oxidação parcial do ligante, tendo-se:

Com relação ao caso em que a estabilização do cobre(I) - em meio azoteto e brometo - não é tão efetiva como em I^- , CN^- e SCN^- , pensou-se que o peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , pudesse reagir rapidamente com o cobre(I) formado na superfície do eletrodo. Nessa hipótese, a primeira onda referente à redução

seria consideravelmente aumentada, tendo em vista a cinética da seguinte reação química na superfície do eletrodo:

O cobre(II) na forma de azido complexo seria, então novamente, reduzido a Cu(I) aumentando de modo muito acentuado a primeira onda.

VIII.2 - OBSERVAÇÕES SOBRE O FENÔMENO CATALÍTICO NA SUPERFÍCIE DO ELETRODO EM MEIO AZOTETO

O fenômeno catalítico em soluções de Cu(II) contendo azoteto foi realmente observado, porém com dois aspectos bem inusitados. O primeiro diz respeito à existência de um efeito catalítico praticamente desprezível em pH 6 (por causa da presença do HN_3 livre na solução), tornando-se grandemente aumentado pela simples mudança do meio para um pH igual a 9 (condição de hidrólise do íon azoteto como eletrólito de suporte).

O segundo aspecto, muito importante, refere-se ao fato de que a onda catalítica não se localiza sobre a primeira onda do cobre, mas sobre a segunda. O fenômeno catalítico não seria proveniente portanto da regeneração do cobre(II) a partir do cobre(I), mas da regeneração do cobre(I) a partir do amálgama, pela seguinte reação rápida:

O ciclo catalítico é completado pela seguinte reação de eletrodo:

A figura 32 ilustra melhor as observações realizadas.

Um processo secundário e de menor importância estaria associado à seguinte reação:

FIGURA 32 - Polarogramas do sistema $\text{Cu(II)}/\text{N}_3^-$: a) 0,4 mM Cu(II) + 1,0M N_3^- ; b) 0,4 mM Cu(II) + 1,0 M N_3^- + 10 mM H_2O_2 + 10 mM HClO_4 ; c) 0,4 mM Cu(II) + 1,0 M N_3^- + 10 mM H_2O_2 .

Este era esperado como sendo o processo principal, conforme já foi exposto, mas que de fato não ocorreu.

Em meio ácido, onde existe o tampão N_3^-/HN_3 , o pequeno componente catalítico resulta da regeneração do cobre(I) com consumo de HN_3 , melhor do que a liberação de íons OH^- :

Assim, pode ser dito que o meio alcalino é responsável pela alta reatividade do H_2O_2 . A inexistência do meio tamponado só tende a melhorar as condições (onde realmente existe N_3^- a pH 9,0), devido à liberação de íons OH^- , alcalinizando mais ainda o sítio da reação, isto é, a superfície do eletrodo.

Na ausência de cobre também existe um pequeno componente catalítico, que pode ser atribuído à oxidação química do mercúrio na presença do N_3^- pela H_2O_2 , e posterior redução na superfície do eletrodo:

VIII.3 - OBSERVAÇÕES SOBRE O EFEITO CATALÍTICO EM MEIO ACETATO

O cobre(II) em meio acetato, passa diretamente a Cu(Hg), apresentando as características de um processo quase reversível. Escolheu-se esse meio como eletrólito de suporte tendo em vista que a constante de ionização do ácido acético é muito próxima à do HN_3 . Assim o mesmo pH poderia ser obtido na presença do tampão $\text{H}_3\text{CCOO}^-/\text{H}_3\text{CCOOH}$. Outra razão para essa escolha residiu na baixa afinidade do acetato pelo mercúrio, a qual diminui a tendência de oxidação direta da superfície do eletrodo pela H_2O_2 .

Esperava-se um alto componente catalítico uma vez que o efeito poderia estar relacionado à oxidação do amálgama, segundo a reação:

Contudo, tanto em pH 6,0 quanto em pH 9,0, na concentração 1,00 M de acetato, não se observou o efeito mencionado.

Diante da não ocorrência do fenômeno catalítico, fizeram-se alguns testes em tubo de ensaio objetivando um melhor esclarecimento sobre o que poderia estar ocorrendo.

Observou-se que a adição de H_2O_2 a soluções alcalinas de cobre(II)/acetato provocava o aparecimento de intensa coloração castanho-esverdeada, com visível decomposição do peróxido e liberação de O_2 . Aos poucos essa coloração ia desaparecendo e a solução adquiria, dentro de aproximadamente 1 minuto, a cor azul original.

Esse novo fato sugeriu que a inexistência de onda catalítica, no sistema $\text{Cu(II)}/\text{H}_3\text{CCOO}^-$ era devida à completa decomposição da H_2O_2 durante o tempo normal de desaeração da solução de trabalho, na célula polarográfica.

Na tentativa de minimizar essa decomposição, passou-se a realizar experimentos em soluções recentemente preparadas, de acordo com a seguinte sequência:

- a) na solução de cobre(II)/acetato, contida na célula polarográfica, fazia-se passar de modo uniforme a corrente de hidrogênio para efeito de desaeração;
- b) fixava-se o potencial em aproximadamente $-0,200\text{ V}$, correspondente ao patamar do processo $\text{Cu(II)} + 2\text{ e}^- \longrightarrow \text{Cu(Hg)}$, sendo inferior ao de redução do peróxido;
- c) com o polarógrafo (Electroscan) em baixa sensibilidade de corrente ($10\text{ }\mu\text{A/polegada}$), dava-se início à experiência numa velocidade $0,6\text{ polegada/minuto}$;
- d) injetava-se rapidamente solução 10 mM de H_2O_2 , mantendo contínuo o fluxo de nitrogênio.

Com a adição da H_2O_2 , surgia de imediato um forte componente catalítico, decaindo na medida em que o peróxido ia se decompondo. O decaimento da onda catalítica decorrente da decomposição da água oxigenada, registrado num intervalo de tempo pouco superior a 15 minutos pode ser observado na figura 33.

Não se chegou a estudar quantitativamente a cinética da reação tendo em vista que o problema carece de uma abordagem mais profunda, o que será evidentemente objeto de trabalhos futuros.

FIGURA 33 - Decaimento da onda catalítica observada em $-0,200$ V, pela adição de H_2O_2 10 mM a uma solução de acetato de sódio $4,0$ M contendo $0,40$ mM de Cobre(II).

VIII.4 - COMENTÁRIOS FINAIS SOBRE O COMPORTAMENTO DO H_2O_2

O peróxido de hidrogênio em meio ácido atua como oxidante segundo a reação

Com base no equilíbrio abaixo, sua constante de ionização é da ordem de 10^{-12} M, isto é,

Em pH 9,0, cerca de 10^{-5} M de HO_2^- podem ser encontrados no equilíbrio, provenientes da ionização do H_2O_2 10 mM inicialmente adicionado.

Por outro lado a concentração de HO_2^- tende a aumentar na superfície do eletrodo por causa da seguinte reação:

Todavia, a magnitude do potencial redox em meio alcalino não é suficiente para explicar totalmente a tendência do peróxido de hidrogênio em provocar o alto efeito catalítico sobre os sistemas observados.

A espécie HO_2^- parece ser muito mais reativa. Na região de potencial onde o fenômeno catalítico aparece, é possível que essa espécie seja adsorvida na superfície do eletrodo dando lugar à ocorrência do processo. A propósito,

existem observações sobre o comportamento de agentes de oxidação semelhantes, como o MnO_4^- em meio alcalino, onde a formação do OH, intermediário de reação, a partir do OH^- é o fator principal para a ocorrência de muitas reações de óxido-redução⁽¹⁷⁸⁾. Possivelmente a formação do intermediário H_2O^- seja um caso semelhante, tendo em vista que:

Este OH poderia atuar como espécie altamente reativa segundo a reação:

O que precisa ser melhor entendido é: por que a oxidação ocorre preferencialmente com o Cu(Hg) e não com o Cu(I) como seria de esperar?

P A R T E IX

Comportamento Do Eletrodo Íon Seletivo De Cobre No Estudo
Dos Sistemas Cobre(II)/Azoteto E Cobre(II)/Brometo.

IX.1 - CONSIDERAÇÕES SOBRE O USO DO ELETRODO DE MEMBRANA DE $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$, CuS , EM MEIO COMPLEXANTE

Após se pesquisarem os complexos de cobre(II) e cobre(I) em meio de brometo e de azoteto, procurou-se fazer algumas experiências com o eletrodo íon seletivo de cobre - membrana constituída de sulfeto de prata e sulfeto de cobre - na tentativa de estudar o comportamento do mesmo diante daqueles sistemas.

A literatura mais recente apresenta alguns estudos sobre a utilização de eletrodos de matrizes de $\text{CuS}-\text{Ag}_2\text{S}$ para determinação de constantes de equilíbrio e seu uso em titulações potenciométricas com agentes complexantes⁽¹⁷⁹⁾. Também considerações têm sido feitas sobre a natureza das interfaces⁽¹⁸⁰⁾ e a constituição da fase sólida, em particular, o efeito da composição do CuS sobre o potencial padrão desenvolvido pelo eletrodo⁽¹⁸¹⁾.

Não há dúvida de que tal eletrodo funciona satisfatoriamente para medidas de Cu(II) na presença de agentes complexantes que preferem íons de Cu(II) aos íons de Cu(I) como EDTA , OAc^- , en, bipy, etc. Todavia, a literatura menciona forte interferência na leitura potenciométrica do eletrodo de Cu(II) na presença de íons cloreto e brometo, quando os níveis de concentração de $(\text{Cu}^{++})_x(\text{X}^-)^2$ atingem valores maiores que 10^{-6} para cloreto e 10^{-12} para brometo⁽¹⁸²⁾. Ora, esses íons sabidamente são agentes complexantes com alta afinidade por Cu(I) e Ag(I) . Seria esta a causa da interferência? Torna-se, pois, interessante verificar se um pseudo-haleto como o íon azoteto também apresenta esse comportamento.

O azoteto apresenta considerável afinidade por Cu(I), fazendo com que a redução de Cu(II) no eletrodo de mercúrio ocorra em duas etapas, via Cu(I), até o amálgama de cobre⁽¹⁸³⁾.

O sistema Cu(II)/N₃⁻ foi estudado neste Instituto por método polarográfico⁽¹⁸⁴⁾, de solubilidade⁽¹⁸⁵⁾ e espectrofotométrico⁽¹⁸⁶⁾, chegando-se às seguintes constantes de formação, reunidas na tabela XXIX juntamente com as do sistema Cu(I)/N₃⁻.

TABELA XXIX - Constantes de estabilidade dos sistemas Cu(II)/N₃⁻ e Cu(I)/N₃⁻.

MÉTODO	β_1	β_2	β_3	β_4	SISTEMA
Polarográfico				$6,5 \times 10^7$	Cu(II)/N ₃ ⁻
Solubilidade	$7,2 \times 10^2$	$3,4 \times 10^4$	$1,7 \times 10^6$	$4,5 \times 10^6$	"
Espectrofotométrico	$3,6 \times 10^2$	$2,9 \times 10^4$	$3,0 \times 10^6$	$6,6 \times 10^7$	"
Polarográfico	$1,72 \times 10^6$	$5,95 \times 10^7$	$2,27 \times 10^7$	$5,05 \times 10^6$	Cu(I)/N ₃ ⁻

IX.2 - MEDIDAS EM MEIO CONTENDO AZOTETO

Inicialmente procurou-se verificar o comportamento de um eletrodo comercial (Orion 94-29) quanto à sua reprodutibilidade, em função do tempo (tabela XXX) e da concentração de ácido azotídrico (tabela XXXI). Realizaram-se sempre séries paralelas de medidas em que numa delas a solução era previamente saturada com Ag₂S/CuS, tendo em vista que este

procedimento deu bons resultados anteriormente, para o eletrodo seletivo de cádmio⁽¹⁸⁷⁾.

Verifica-se na tabela XXX, que mesmo na presença de fase sólida, a divergência entre os potenciais medidos em experiências consecutivas, entre as quais se poliu a superfície do eletrodo, é igualmente acentuada, se bem que a estabilização com o tempo é menos lenta.

A adição prévia de $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS}$ também não trouxe vantagens quanto à reprodutibilidade dos dados de séries consecutivas, bem como não fez diminuir o efeito da presença de quantidades crescentes do ácido azotídrico, para a mesma concentração de azoteto e Cu(II) , conforme mostra a tabela XXXI.

TABELA XXX - Variação do potencial (em mV) do eletrodo em função do tempo, na presença (E_c) e ausência (E_s) de fase sólida $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS}$. $\text{Cu(II)} = 0,1 \text{ mM}$; $\text{HClO}_4 = 1,0 \text{ M}$ e $\text{NaClO}_4 = 3,9 \text{ M}$.

t (min)	E_{s1}	E_{c1}	E_{s2}	E_{c2}	$E_{s2}-E_{s1}$	$E_{c2}-E_{c1}$
5	248,4	287,3	251,6	288,0	3,2	0,7
10	251,4	287,5	253,3	289,0	1,9	1,5
15	252,7	287,8	254,3	289,0	1,6	1,2
20	254,5	288,1	255,0	289,1	0,5	1,0
25	255,6	288,3	255,6	289,1	0,0	0,8
30	256,1	288,4	255,9	289,2	0,2	0,8

TABELA XXXI - Efeito da presença de HN_3 sobre o potencial do eletrodo.

Solução inicial: (10ml): $\text{Cu(II)} = 0,100\text{M}$; $\text{NaN}_3 = 1,010\text{M}$; $\text{HClO}_4 = 0,010\text{M}$; $\text{NaClO}_4 = 2,99\text{M}$
 Titulante: $\text{Cu(II)} = 0,100\text{M}$; $\text{NaN}_3 = 2,000\text{M}$; $\text{HClO}_4 = 1,000\text{M}$; $\text{NaClO}_4 = 3,00\text{M}$

V_e (ml)	E_{s1} (mV)	E_{c1}	E_{s2}	E_{c2}	E_{s3}	E_{c3}	$E_{s2}-E_{s1}$ (mV)	$E_{s3}-E_{s1}$	$E_{s3}-E_{s2}$	$E_{c2}-E_{c1}$	$E_{c3}-E_{c1}$	$E_{c3}-E_{c2}$
0,0	26,4	44,9	29,0	47,7	31,8	48,8	2,6	5,4	2,8	2,8	3,9	1,1
0,2	25,7	50,5	28,4	52,6	31,0	50,8	2,7	5,3	2,6	2,1	0,3	1,8
0,5	25,6	51,0	27,7	53,6	30,1	52,4	2,1	3,6	2,4	2,6	1,4	1,2
1,0	25,3	50,9	27,4	54,4	29,5	53,4	2,1	4,2	2,1	3,5	2,5	1,0
1,5	25,2	50,5	27,0	54,6	29,0	53,5	1,8	3,8	2,0	4,1	3,0	1,1
2,0	25,0	50,4	26,7	54,8	28,5	53,4	1,7	3,5	1,8	4,4	3,0	1,4
3,0	24,4	50,0	26,4	54,1	28,2	53,5	2,0	3,8	1,8	4,1	3,5	0,6
5,0	23,7	48,3	26,0	52,4	27,6	50,6	2,3	3,9	1,6	4,1	2,3	1,8
10,0	21,1	46,5	25,3	48,2	26,7	46,9	4,2	5,6	1,4	1,7	0,4	1,3

Fizeram-se várias séries de medidas em soluções de Cu(II) 0,1 mM e azoteto variável, em força iônica 4,0 M ajustada com perclorato de sódio. A reprodutibilidade de séries idênticas de medidas, precedidas de polimento do eletrodo, não foi satisfatória havendo discordância de 1,5 mV, em média.

Mais grave porém é o fato de haver desvios marcantes entre o $E^{\circ'}$ medido para a célula e o calculado a partir das constantes de estabilidade obtidas espectrofotometricamente. Esses desvios variam dentro do intervalo de 4 a -18 mV ao longo da faixa de concentração de azoteto, como pode ser observado na figura 34.

FIGURA 34 - Desvio do $E^{\circ'}$ experimental em relação ao calculado.

Isto mostra que realmente o íon azoteto perturba a leitura potenciométrica do sistema $\text{Cu(II)}/\text{N}_3^-$, talvez por ser um íon capaz de estabilizar íons de Cu(I) em meio aquoso.

Cabe, portanto, especular sobre tais efeitos observados. É sabido que a estabilização de Cu(I) altera consideravelmente o potencial do sistema $\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}$, no sentido de aumentá-lo. Assim, o eletrodo de estado sólido poderia estar apresentando uma resposta mista. Esta seria resultante da resposta normal à atividade de Cu(II) , sobreposta à proveniente do sistema $\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}$. Neste caso, a membrana de sulfeto de prata estaria funcionando em parte como se fosse um eletrodo "inerte" - como o de platina - em contato com um sistema de óxido redução. Este tipo de comportamento apresenta certa coerência com o de Cu(II) , na presença de Fe(III) que exerce nítida interferência nas medidas⁽¹⁸⁸⁾, possivelmente também pela formação de um potencial misto.

As constantes de equilíbrio do cobre(II) e cobre(I) permitem calcular os valores de $F_o(X)_{\text{II}}$ e $F_o(X)_{\text{I}}$ e a da relação $F_o(X)_{\text{II}}/F_o(X)_{\text{I}}$. Combinando-se esses valores com os potenciais condicionais abaixo

$$E_{\text{Cu(II)}/\text{Cu}^0}^{o'} = -0,039 \text{ V}$$

$$E_{\text{Cu(I)}/\text{Cu}^0}^{o'} = +0,320 \text{ V}$$

$$E_{\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}}^{o'} = +0,140 \text{ V} ,$$

em meio não complexante, versus ECS_{NaCl} ⁽¹⁰⁾, pode-se chegar também aos correspondentes potenciais em meio complexante, pa

ra uma ampla faixa de concentração do ligante.

A figura 35 mostra um interessante diagrama de potencial calculado pela equação abaixo:

$$-\Delta E = \frac{0,05916}{n_e} \log (1 + \beta_1 |X| + \beta_2 |X|^2 + \beta_3 |X|^3) \quad (42)$$

onde se vê claramente qual a concentração do ligante livre que determina a estabilização do cobre(I), com inversão da ordem de grandeza dos potenciais. Nota-se que a partir de azoto 0,7 mM o potencial condicional do sistema Cu(II)/Cu(I) começa a se tornar superior ao do sistema Cu(II)/Cu⁰ o que presumivelmente causa a resposta mista.

A resposta anômala poderia ser causada por uma oxidação superficial dos sulfetos da membrana. O aumento de potencial do sistema Cu(II)/Cu(I) - que permanece sempre superior ao do Cu(II)/Cu⁰ em extensa faixa de concentração do ligante - pode ser a causa desta possível oxidação dos sulfetos passando a enxofre, e formando AgN₃ em analogia com que se supõe ocorrer quando em presença de cloreto. Com efeito, observou-se que havia alteração superficial do eletrodo provavelmente devido a este fenômeno. Essa oxidação poderia ainda ser causada pela presença do HN₃ na solução capaz de funcionar como forte agente oxidante, em condições especiais:

ou

Contudo, tem-se conhecimento experimental de que

os sulfetos de prata e de mercúrio(II) são muito resistente a oxidação. Esta somente ocorre em ácido nítrico concentrado, a quente. Já o sulfeto de cobre(II), por seu turno, é muito mais facilmente oxidável. Assim, é mais provável que a oxidação se dê a partir do CuS da membrana - pelo cobre(II) da solução, passando este a cobre(I)-do que a partir do sulfeto de prata. Não fica excluída, todavia, a possibilidade de colateral do HN_3 agir também como oxidante, conforme discutido acima.

FIGURA 35 - Diagrama de potencial dos sistemas $Cu(II)/Cu^0$, $Cu(I)/Cu^0$ e $Cu(II)/Cu(I)$, em meio de azoteto.

IX.3 - MEDIDAS EM MEIO CONTENDO BROMETO

Os resultados de medidas do cobre(II) em meio brometo foram mais "desastrosos" que em azoteto. Em quatro experiências realizadas sucessivamente não se obteve repetição do potencial inicial.

Na figura 36 aparecem três curvas de $-\Delta E$ vs. $|\text{Br}^-|$. As curvas a e c foram calculadas levando-se em considerações constantes encontradas por espectrofotometria (sistema $\text{Cu(II)}/\text{Br}^-$) e polarografia (sistema $\text{Cu(I)}/\text{Br}^-$) respectivamente, com base na equação 42.

A curva b representa a média de ΔE das quatro experiências realizadas com o eletrodo íon-seletivo.

Como se vê, há um desvio muito grande. Caso essas medidas fossem usadas para cálculos de equilíbrio, fatalmente levariam a valores de constantes de formação afetados de erros de várias ordens de grandeza, indicando falsamente uma forte complexação.

O diagrama de potencial da figura 37 mostra um comportamento bem diferente daquele observado em meio azoteto. Há um considerável aumento do potencial do sistema $\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}$ após o ponto de estabilização (0,0117 M em brometo). Este acentuado aumento causaria a resposta anômala, talvez de um potencial misto, acompanhado de alteração da superfície do eletrodo por oxidação dos sulfetos.

Em face destas observações conclui-se que o eletrodo em questão não pode ser recomendado, na obtenção de dados para cálculos precisos de constantes de equilíbrio, pelo menos, com respeito aos sistemas aqui estudados.

FIGURA 36 - Variação do potencial do eletrodo íon-seletivo de cobre.

- (a): valor calculado a partir das constantes determinadas por espectrofotometria. Sistema $Cu(II)/Br^-$.
 (b): média experimental para 4 experiências sucessivas.
 (c): valor calculado a partir das constantes determinadas por polarografia. Sistema $Cu(I)/Br^-$.

FIGURA 37 - Diagrama de potencial dos sistemas $\text{Cu(II)}/\text{Cu}^0$, $\text{Cu(I)}/\text{Cu}^0$ e $\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}$, em meio de brometo.

P A R T E X

Parte Experimental

X.1 - APARELHAGEM E PROCEDIMENTOS

X.1.1 - Polarografia

Para registro dos polarogramas usou-se um instrumento multi-funcional da Beckman, o Electroscan 30. Nas medidas de potenciais, objetivando a determinação precisa do $E_{1/2}$, conjugou-se ao referido instrumento o voltímetro digital da Hewlett-Packard, modelo 3465A. O voltímetro foi conectado entre o eletrodo de trabalho e o de referência.

X.1.1.1 - Célula Polarográfica

Usou-se uma célula de três compartimentos com a forma). O compartimento central, apropriado para receber 10 ml da solução em estudo e o eletrodo gotejante de mercúrio, dispunha de duas entradas frontais para efeito de desae-
ração da solução. As partes laterais, uma destinada ao eletrodo de referência e a outra ao eletrodo auxiliar, eram separadas da central por meio de placa porosa de vidro sinterizado e continham solução de cloreto de sódio, de força iônica igual à da solução em estudo.

Todas as medidas foram feitas com a célula imersa num banho termostatizado a 25°C.

X.1.1.2 - Eletrodos

Foi usado como eletrodo de trabalho, um EGM com tempo de gotejamento médio de 4,5 segundos para uma coluna de 40 cm de altura e 0,6 cm de diâmetro.

Montou-se um suporte que permitia remover e introduzir o eletrodo na célula, sem alterar a altura da coluna de mercúrio.

Como eletrodo de referência, usou-se o ECS_{NaCl} e como auxiliar, um fio de platina enrolado em espiral.

X.1.2 - Espectrofotometria

Os espectros foram registrados num espectrofotômetro Zeiss-DMR-10, que possui uma faixa espectral útil de 200 a 800 nm com quatro escalas de transmitância e, cinco de absorbância. É equipado com lâmpadas de deutério e tungstênio permutáveis automaticamente em 325 nm. Dispõe também de um compartimento de cubetas, termostatizável.

As leituras ponto a ponto foram obtidas por meio de um espectrofotômetro Zeiss modelo PMQ-II.

X.1.2.1 - Cubeta Espectrofotométrica

Aproveitando a idéia original de CILENTO e SANIOTTO ajustaram-se, por meio de juntas esmerilhadas, dois recipientes de vidro a duas cubetas de caminho ótico igual a 1,000 cm. As cubetas eram de quartzo e os recipientes munidos com tampas de teflon (ver desenho abaixo).

Os dispositivos eram colocados no espectrofotometro e protegidos da luminosidade ambiente por meio de uma caixa de papelão com interior pintado de preto; removendo-se antes, a tampa do compartimento de cubetas.

Uma das vantagens da modificação introduzida no modelo original de CILENTO e SANIOTO está no fato de poder ser usada qualquer cubeta, desde que possua junta esmerilhada. Como outra vantagem, a célula não fica soldada ao dispositivo. Finalmente, permite fácil homogeneização das soluções podendo ser adicionados até 30 ml do complexante ou titulante.

X.1.2.2 - Potenciometria

Para as medidas de potencial no estudo dos sistemas cobre(II)/azoteto e cobre(II)/brometo usou o potenciômetro da Orion Research, modelo 801A.

Como eletrodo de trabalho empregou-se o eletrodo 94-29 também da Orion, cuja superfície era submetida a polimento antes de se passar às leituras de nova série de medidas.

X.2 - SOLUÇÕES E REAGENTES

Todas as substâncias utilizadas no preparo de soluções eram de pureza analítica. Eventualmente essas substâncias foram submetidas a tratamento para se alcançar maior grau de pureza. Eram de procedência Merck, Baker ou Eastman.

X.2.1 - Perclorato de cobre

Preparou-se a solução estoque a partir do carbonato de cobre por tratamento com ácido perclórico 1-3 M. A mesma foi deixada sob agitação por um período de cinco dias, a frio, para que a reação se tornasse completa. Após decantação filtrou-se em funil de placa porosa. A padronização foi feita por eletrodeposição.

X.2.2 - Perclorato de sódio

Usou-se produto de procedencia Merck. Apesar da excelente qualidade ainda assim, as soluções concentradas só eram preparadas após duas recristalizações do sal, feitas do seguinte modo: dissolvia-se o sal em água quente. Filtra-se a solução, ainda quente (esta eventualmente apresentava certa turbidez), em placa porosa fina e levava-se à evaporação. Bem próximo ao estado de super-saturação juntava-se etanol puro e deixava-se em repouso por 24 horas para completar a recristalização. Filtrava-se em funil de placa porosa até razoável secura. Recolhia-se o cristalizado em cápsula de porcelana e deixava-se em dessecador a vácuo, com cloreto de cálcio, por mais 24 horas. Revolvia-se o produto com espátula de porcelana ou bastão de vidro e levava-se à estufa à 100°C até ficar bem seco. Pelo odor, podia-se perceber que o álcool tinha sido completamente eliminado.

O rendimento do tratamento era da ordem de 50%. Aproveita-se o filtrado para novas recristalizações.

A partir do sal seco preparava-se a solução concentrada, 6-7 M, e padronizava-se por gravimetria. Nesta operação tomavam-se, em pesa-filtros, três porções de 2,000 ml e levavam-se à estufa a 110°C, por período de 12 horas, pesando-se a seguir.

X.2.3 - Brometo de sódio

O sal que se usou tinha procedência Backer. Fizeram-se seguidamente três recristalizações de modo mais ou menos semelhante ao que foi efetuado para o perclorato de sódio. Durante o período necessário às recristalizações eram feitas algumas agitações. Isto evitou que os cristais se formassem em tamanhos muito grandes, bastante endurecidos e colados no fundo do recipiente. Não se levou à estufa. Esse ato transformava o produto em uma massa acentuadamente umidecida, de secagem muito demorada. Para contornar essa dificuldade os cristais eram filtrados sob pressão por 5 a 6 horas e em seguida deixados no dessecador à vácuo, com cloreto de cálcio, por aproximadamente 12 horas.

Alíquotas da solução concentrada eram diluídas para 200 ml e tomados volumes de 50 ml para padronização, por volumetria com nitrato de prata e tiocianato de amônia, segundo VOGEL

X.2.4 - Azoteto de sódio

O sal, de procedência Eastman, foi purificado por recristalização. Para isto procedeu-se a dissolução do produto em água aquecida, até próximo ao ponto de saturação. Filtrou-se a quente e juntou-se etanol em volume suficiente para recristalização de boa parte do NaN_3 . Deixou-se em repouso por período de aproximadamente 12 horas fazendo-se em seguida, a filtração.

O sal recolhido foi lavado com álcool etílico e

deixado sob vácuo, em dessecador com cloreto de cálcio, por uma noite. Preparou-se, em seguida, uma solução bastante concentra ~ 6 M. Para efeito de padronização preparou-se, a partir desta, uma solução ~ 0,1 M. Tomaram-se então três porções de 30 ml. Em cada porção foi juntada solução padronizada de ácido sulfúrico 0,1 M, em excesso. Após fervera para eliminar o excesso em HN_3 , titulou-se o ácido sulfúrico restante por meio de hidróxido de sódio 0,1000 M.

X.2.5 - Gelatina 0,5%

Tomava-se 0,5 g de gelatina de boa qualidade, juntava-se água recentemente destilada e fervida (para fins de melhor conservação posterior) e levava-se ao banho-maria até completa dissolução. A solução é perecível dentro de 5-8 dias.

Considerações Finais E Conclusões

O presente trabalho de tese permitiu chegar às seguintes conclusões, mais importantes:

1. Os estudos sobre extrapolação de constantes de equilíbrio a partir da "linearização de curvas" levaram à obtenção de um novo procedimento mais confiável - "a extrapolação múltipla". O novo procedimento faz uso do cálculo programado tendo sido aplicado com êxito em todos os sistemas experimentais estudados no presente trabalho bem como em vários sistemas modelo hipotéticos.
2. A "interpolação regressiva", como nova alternativa para complementação de dados de α_0 em região de concentração do ligante considerada "inacessível", foi outro procedimento que levou a excelentes resultados. Foi igualmente aplicado em vários sistemas experimentais e em sistemas modelo. Houve caso em que sem o seu concurso, a determinação de constantes de formação se tornou praticamente impossível, mesmo aplicando o procedimento dos mínimos quadrados. Isto ocorreu no cobre(I)/azoteto, se bem que esse sistema tenha se mostrado passível de solução pelo método clássico de extrapolações gráficas porém, com maior margem de erro. Deste modo é bastante válida a aplicação do procedimento, muito especialmente quando não se têm medidas experimentais em baixas concentrações do ligante, ou ainda quando essas medidas são algo duvidosas.
3. Ficou demonstrada a viabilidade da sistemática de determinação precisa do $E_{1/2}$ com base nos $3/4$ do $i_{d(tot)}$ - para um sistema de redução polarográfica em duas etapas, sem de limitação bem definida entre as ondas - no cálculo de potenciais de meia onda. Os resultados obtidos nos siste-

mas $\text{Cu(I)}/\text{N}_3^-$ e $\text{Cu(I)}/\text{Br}^-$ revelaram a eficiência de sua aplicação.

4. A literatura só registra as constantes de estabilidade de três espécies para o cobre(I)/azoteto. Re-estudou-se o sistema, aplicando ao mesmo, os procedimentos de cálculo acima referidos. Chegou-se ao valor da constante relativo a quarta espécie, CuBr_4^{3-} , até então desconhecida.
5. O sistema cobre(II)/brometo é outro caso em que a literatura também só faz menção ao valor da constante do CuBr^+ . Os dados espectrofotométricos do sistema, tratados pelo método iterativo de cálculo, levaram a determinação das constantes do CuBr_2 e CuBr_3^- e de suas respectivas absorptividades molares.

O método iterativo mostrou-se um precioso auxiliar no cálculo das constantes de formação desses complexos.

6. A interação do peróxido de hidrogênio com o amálgama de cobre formado na superfície do eletrodo, em meio alcalino de azoteto ou acetato, dá origem a uma intensa onda catalítica.

Em meio acetato contendo Cu(II) , o H_2O_2 é rapidamente decomposto. Não se observa o mesmo comportamento quando em meio azoteto. O decaimento da onda catalítica, por decomposição rápida do peróxido de hidrogênio pôde ser registrando, mantendo-se o meio sob contínuo fluxo de nitrogênio.

As observações indicam que a origem do fenômeno catalítico está, provavelmente, na oxidação do amálgama à cobre(II) ou cobre(I) por efeito da presença do H_2O_2 no

meio.

7. Os resultados a que se chegou pelo uso do eletrodo íon seletivo de cobre - com membrana sólida de $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$, CuS - no estudo do Cu(II) em meios de brometo e acetato - mostraram que o mesmo não pode ser recomendado na obtenção de dados para cálculos precisos de constantes de equilíbrio.

R E S U M O

Fez-se um estudo monográfico das características gerais dos pseudo-haletos - pseudo-halogênios por estarem ligados aos estudos experimentais relatados na presente tese.

Estudaram-se novos procedimentos para determinação de constantes de equilíbrio (baseados na linearização de curvas) e para obtenção de α_0 em regiões experimentalmente inacessíveis do ligante. Esses procedimentos foram exaustivamente testados em sistemas modelos antes de serem aplicados à solução de sistemas reais, com base experimental.

O sistema $\text{Cu(II)}/\text{Br}^-$ foi estudado espectrofotometricamente, com tratamento iterativo dos dados experimentais, chegando-se às seguintes constantes de formação e absortividades molares dos três complexos:

$$\beta_1 = 1,27 \qquad \epsilon_1 = 593$$

$$\beta_2 = 0,550 \qquad \epsilon_2 = 1087$$

$$\beta_3 = 0,223 \qquad \epsilon_3 = 1733$$

Relações lineares foram observadas para $\bar{\epsilon}$ vs. $\bar{n}$.

Nova sistemática de medidas precisas de $E_{1/2}$ da segunda onda de cobre(II) em azoteto e brometo (separação pouco definida das duas etapas), permitiu estudar com maior exatidão os complexos formados relativos a esses sistemas:

$\text{Cu(I)}/\text{N}_3^-$	$\text{Cu(I)}/\text{Br}^-$
$\beta_1 = 1,72 \times 10^6$	$\beta_1 = 2,18 \times 10^5$
$\beta_2 = 5,95 \times 10^7$	$\beta_2 = 7,10 \times 10^6$
$\beta_3 = 2,27 \times 10^7$	$\beta_3 = 2,63 \times 10^7$
$\beta_4 = 5,05 \times 10^6$	

Diagramas de potenciais envolvendo os sistemas $\text{Cu(II)}/\text{Cu}^0$, $\text{Cu(I)}/\text{Cu}^0$ e $\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}$, em meio de brometo e azoteto, permitiram tirar conclusões interessantes, especialmente, sobre o comportamento potenciométrico do eletrodo de membrana de CuS e Ag_2S em presença de ânions N_3^- e Br^- .

Observações preliminares foram feitas sobre o aparecimento de ondas catalíticas envolvendo peróxido de hidrogênio e o amálgama de cobre, formado na superfície do eletrodo gotejante. As experiências evidenciaram que o ciclo catalítico envolve a oxidação do amálgama a cobre(I) e cobre(II). Consideráveis diferenças de comportamento foram observadas entre os eletrólitos suportes de azoteto e acetato.

No estudo polarográfico do sistema $\text{Cu(II)}/\text{Cu(Hg)}$ em acetato, chegou-se a um processo conveniente de obtenção do $E_{1/2}$ reversível por extrapolação à densidade de corrente zero.

A B S T R A C T

A mono graphic study of the pseudohalide or pseudohalogen characteristics was done in order to better understand some experimental studies performed.

New processes of determination of equilibrium constants were considered for treatment of experimental data. They consist in linearization of curves and achievement of experimental data of α_0 vs. $|L|$ experimentally inaccessible regions of the ligand. The procedures were exhaustively checked in model systems before its application to real systems.

The copper(II)/bromide system was studied by spectrophotometry by an iterative treatment of experimental data of average molar absorptivities. The formation constants and molar absorptivities of the three detected complexes are:

$$\beta_1 = 1,27 \qquad \epsilon_1 = 593$$

$$\beta_2 = 0,550 \qquad \epsilon_2 = 1087$$

$$\beta_3 = 0,223 \qquad \epsilon_3 = 1733$$

Linear relationships were observed between the average molar absorptivities and average ligand number.

The polarographic study confirmed the stepwise reduction of copper(II) in bromide supporting electrolyte. The following formation constants of the copper(I)-bromide complexes were obtained:

$$\beta_1 = 2,18 \times 10^5$$

$$\beta_2 = 7,10 \times 10^6$$

$$\beta_3 = 2,63 \times 10^7$$

A new procedure for precise $E_{1/2}$ measurements in the two copper waves in azide and bromide medium was applied at conditions where low definition between the two waves occurs. This permits to find more reliable equilibrium constants for the copper(I)/azide system:

$$\beta_1 = 1,72 \times 10^6$$

$$\beta_2 = 5,95 \times 10^7$$

$$\beta_3 = 2,27 \times 10^7$$

$$\beta_4 = 5,05 \times 10^6$$

Potential diagrams referred to the Cu(II)/Cu^0 , Cu(I)/Cu^0 and Cu(II)/Cu(I) systems in bromide and azide medium led to interesting conclusion, specially referred to the potentiometric behavior of a membrane selective electrode of CuS and Ag_2S , in the presence of bromide and azide anions.

Preliminary results were taken the existence of catalytic waves involving hydrogen peroxide and the copper amalgam formed at the dropping mercury electrode. The catalytic cycle is achieved through the oxidation of the amalgam to copper(I) and copper(II) by the peroxide in alkaline medium. Considerable differences were observed between the azide and acetate supporting electrolyte.

GLOSSÁRIO DE SÍMBOLOS E ABREVIações

$ \quad $	concentração molar de equilíbrio
A	absorbância
α_o	fração do cátion metálico no equilíbrio de formação de complexo
α_n	fração do complexo no equilíbrio
β_n	constante de formação de complexo de <u>n</u> ligantes
calc	índice indicando valor calculado
C	concentração analítica em moles/litros
C_L	concentração analítica do ligante, em moles/l
C_M	concentração analítica do cátion metálico, em moles/l
c	sub-índice indicativo de meio complexante
d	coeficiente de difusão, em $\text{cm}^2.\text{seg}^{-1}$
Δ	variação de
E^o	potencial normal de eletrodo, contra ENH
$E_s^{o'}$	potencial condicional ou formal
ENH	eletrodo normal de hidrogênio
ECS_{NaCl}	eletrodo de calomelano saturado com NaCl
ϵ	absortividade molar, em $\ell.\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$

$\bar{\epsilon}$	absortividade molar média, $\ell \cdot \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
E	potencial
E_j	potencial de junção
E_c	potencial em meio complexante
E_s	potencial em meio não complexante
$E_{1/2}$	potencial de meia onda
$F_o(X)$	grau de complexação (Função de Leden)
$F_o(X)_{II}$	grau de complexação da forma oxidada
$F_o(X)_I$	grau de complexação da forma reduzida
$F_n(X)$	função de formação de complexos em meio homogêneo
γ	coeficiente de atividade individual
i_d	corrente de difusão
j	número de ligantes coordenados ao íon metálico
λ	comprimento de onda em nm
λ_{max}	comprimento de onda no máximo de absorção
ML_n	complexo de cátion metálico com <u>n</u> ligantes (X)
M^{m+}	cátion metálico (forma de maior número de <u>oxi</u> dação)
M^{n+}	cátion metálico (número normal de oxidação; forma reduzida)

m	número de ligante da forma oxidada
μA	microamperes
mV	milivolts
n	número de ligantes
$\bar{n}$	número médio de ligantes
n_e	número de elétrons (referente a M^{n+})
nm	nanometro
ox	sub-índice referente à forma oxidada
r^2	coeficiente de determinação (mínimos quadrados)
red	sub-índice referente à forma reduzida
s	sub-índice indicativo de meio não complexante
seg	segundo
T	transmitância
V	volts
X	ligante

APÉNDICE

A P Ê N D I C E

Este apêndice reúne os principais programas de cálculo utilizados no desenvolvimento da presente Tese e processados através de uma HP-97.

PROGRAMA PARA CÁLCULO DE $|X|$ E $F_0(X)$ IMPONDO-SE $\bar{n}$ E β_1 - SISTEMA MODELO HIPOTÉTICO PARA QUATRO ESPÉCIES.

A - LISTAGEM

001 *LBLA	020 2	035 x	058 ST+8	077 PRTX
002 ST01	021 x	040 ST+8	059 RCL8	078 RTN
003 R4	022 ST+8	041 RCL0	060 RCL7	079 *LBLB
004 ST00	023 RCL0	042 5	061 ÷	080 RCL1
005 R4	024 3	043 Y*	062 RTN	081 ST-0
006 ST09	025 Y*	044 RCL5	063 *LBLB	082 1
007 GT0B	026 RCL3	045 x	064 RCL0	083 0
008 *LELC	027 x	046 ST+7	065 GSBC	084 ÷
009 RCL1	028 ST+7	047 5	066 RCL9	085 ST01
010 x	029 3	048 x	067 X<Y?	086 GT0B
011 ST07	030 x	049 ST+8	068 GT00	087 *LBLA
012 ST08	031 ST+8	050 RCL0	069 RCL1	088 ST00
013 1	032 RCL0	051 6	070 ST+0	089 GSBC
014 ST+7	033 4	052 Y*	071 GT0B	090 PRTX
015 RCL0	034 Y*	053 RCL6	072 *LBLD	091 R/S
016 X²	035 RCL4	054 x	073 X<Y	092 *LBL1
017 RCL2	036 x	055 ST+7	074 RCL0	093 RCL7
018 x	037 ST+7	056 6	075 PRTX	094 PRTX
019 ST+7	038 4	057 x	076 R4	095 RTN

B - INSTRUÇÕES

- (1). Gravar o programa;
- (2). Dados de armazenamento:

β_1 ST01	β_3 ST03
β_2 ST02	β_4 ST04
- (3). Dados de entrada e comandos:

$\bar{n}$ ENTER

$|X|$ ENTER

$\Delta|X|$ A (a calculadora processa os dados)
- (4). Dados de saída:

$|X|$ em primeira aproximação

$\bar{n}$ em primeira aproximação
- (5). Comando para as aproximações seguintes:

R/S
- (6). Dados de saída

$|X|$ em 2a. aproximação

$\bar{n}$ em 2a. aproximação
- (7). Repetir (5) tantas vezes quantas forem necessárias
- (8). Comando para saída do $F_0(X)$:

GSB1

PROGRAMA PARA "LINEARIZAÇÃO DE CURVAS".

A - LISTAGEM

001	*LBLH	020	RCLA	039	Y*	058	ST01	077	RCL6
002	RCLA	021	Y*	040	RCL9	059	=	078	X ²
003	PCLB	022	RCL6	041	X*Y	060	SCI	079	RCL9
004	P#S	023	X*Y	042	Σ+	061	PRTX	080	=
005	CLRG	024	Σ+	043	P#S	062	RCL4	081	-
006	P#S	025	RCL2	044	RCL8	063	x	082	=
007	ST00	026	RCLA	045	RCL4	064	RCL9	083	DSP9
008	R↓	027	Y*	046	RCL6	065	=	084	FIX
009	ST0A	028	RCL7	047	x	066	RCL6	085	PRTX
010	DSP5	029	X*Y	048	RCL9	067	RCL9	086	P#S
011	FIX	030	Σ+	049	=	068	=	087	RCLA
012	RCL0	031	RCL3	050	-	069	X*Y	088	RCL6
013	RCLA	032	RCLA	051	ST00	070	-	089	+
014	PRTX	033	Y*	052	RCL5	071	PRTX	090	ST0A
015	Y*	034	RCL8	053	RCL4	072	RCL0	091	SPC
016	RCL5	035	X*Y	054	X ²	073	X ²	092	ST0A
017	X*Y	036	Σ+	055	RCL9	074	RCL1	093	R/S
018	Σ+	037	RCL4	056	=	075	=		
019	RCL1	038	RCLA	057	-	076	RCL7		

B - INSTRUÇÕES

(1). Gravar o programa;

(2). Dados de armazenamento e comandos:

x_1	ST00	y_1	ST05	
x_2	ST01	y_2	ST06	1 STO A (inicial)
x_3	ST02	y_3	ST07	0,2 STO B (inicial)
x_4	ST03	y_4	ST08	
x_5	ST04	y_5	ST09	

(3). Comando

A

(4). Dados de saída

expoente (o inicial + incremento)

intersecção (log a)

inclinação b (β_1)

coeficiente de determinação

(5). Novos dados de armazenamento e comandos:

Novo expoente ST0A

Novo incremento ST0B

A (a calculadora opera e imprime vários ciclos automaticamente).

(6). Repetir (5) até obtenção do melhor coeficiente de determinação, r^2 .

PROGRAMA PARA REGRESSÃO LINEAR: $y = a + bx$

A - LISTAGEM

001	*LBLA	018	=	035	RCL1	052	x	069	PRTX
002	X $\div$ Y	019	-	036	X $\div$ Y	053	RCL0	070	CHS
003	Σ +	020	=	037	R $\downarrow$	054	+	071	.
004	RTN	021	P $\div$ S	038	x	055	PRTX	072	0
005	*LBLB	022	STO1	039	P $\div$ S	056	RTN	073	5
006	P $\div$ S	023	PRTX	040	RCL7	057	*LBLD	074	9
007	RCL8	024	P $\div$ S	041	RCL6	058	STO2	075	1
008	RCL4	025	RCL4	042	X $\div$	059	R $\downarrow$	076	6
009	RCL6	026	x	043	RCL9	060	STO3	077	x
010	x	027	CHS	044	=	061	RCL4	078	2
011	RCL5	028	RCL6	045	-	062	RCL2	079	=
012	=	029	+	046	=	063	-	080	RCL3
013	-	030	RCL9	047	PRTX	064	RCL2	081	+
014	RCL5	031	=	048	P $\div$ S	065	X $\div$ Y	082	PRTX
015	RCL4	032	P $\div$ S	049	RTN	066	=	083	SPC
016	X $\div$	033	STO0	050	*LBLC	067	LOG	084	RTN
017	RCL9	034	PRTX	051	RCL1	068	CHS	085	R/S

B - INSTRUÇÕES

(1). Gravar o programa

(2). Dados de entrada dos n pares de valores e comandos:

x ou |X| ENTER

y ou F₀(X) A

.....

B

(3). Dados de saída

Inclinação (b)

Intersecção (a)

Coeficiente de determinação (r^2)

PROGRAMA PARA CÁLCULO DE $F_o(X)_{calc.}$, DESVIO % EM RELAÇÃO A $F_o(X)_{exp}$ E $\bar{n}$.

A - LISTAGEM

001 *LBLA	011 ST03	021 3	031 Y*	041 PRTX
002 X=Y	012 RCL1	022 Y*	032 RCLD	042 RCL0
003 ST00	013 X²	023 RCLC	033 x	043 -
004 R↓	014 RCLB	024 x	034 ST+3	044 RCL0
005 ST01	015 x	025 ST+3	035 4	045 ÷
006 RCLA	016 ST+3	026 3	036 x	046 1
007 x	017 2	027 x	037 ST+2	047 0
008 ST02	018 x	028 ST+2	038 RCL3	048 0
009 1	019 ST+2	029 RCL1	039 DSP4	049 x
010 +	020 RCL1	030 4	040 SCI	050 DSP3

B - INSTRUÇÕES

(1). Gravar o programa

(2). Dados de armazenamento:

β_1 ST0 A	β_3 ST0 C
β_2 ST0 B	β_4 ST0 D

(3). Dados de entrada e comandos:

$F_o(X)_{exp}$ ENTER
|X| A

(4). Dados de saída:

$F_o(X)_{calc.}$
Desvio %
 $\bar{n}$

051 FIX
052 PRTX
053 RCL2
054 RCL3
055 ÷
056 PRTX
057 SPC
058 RTN
059 R/S

PROGRAMA PARA CÁLCULO DE $\bar{\epsilon}_{calc}$, desvio % EM RELAÇÃO A $\bar{\epsilon}_{exp}$ E $\bar{n}$.

A - LISTAGEM

001	4LELH	015	X	029	RCL5	043	RCL2	057	PRTX
002	ST00	016	ST+6	030	RCL6	044	X	058	RCL0
003	R↓	017	2	031	=	045	ST+7	059	X2Y
004	ST04	018	X	032	PRTX	046	RCL4	060	-
005	RCL4	019	ST+5	033	RCL4	047	3	061	RCL0
006	RCLA	020	RCL4	034	RCLA	048	Y*	062	=
007	X	021	3	035	X	049	RCL0	063	1
008	ST05	022	Y*	036	RCL1	050	X	064	0
009	ST06	023	RCL0	037	X	051	RCL3	065	0
010	1	024	X	038	ST07	052	X	066	X
011	ST+6	025	ST+6	039	RCL4	053	ST+7	067	PRTX
012	RCL4	026	3	040	X²	054	RCL7	068	SPC
013	X²	027	X	041	RCLB	055	RCL6	069	RTN
014	RCLB	028	ST+5	042	X	056	=	070	R/S

B - INSTRUÇÕES

(1). Gravar o programa

(2). Dados de armazenamento e comandos:

β_1 STOA	ϵ_1 ST01
β_2 STOB	ϵ_2 ST02
β_3 STOC	ϵ_3 ST03
$\bar{\epsilon}$ STOD	

(3). Dados de entrada e comandos:

|X| ENTER
 $\bar{\epsilon}_{exp}$ A

(4). Dados de saída:

$\bar{\epsilon}_{calc}$.
 Desvio %
 $\bar{n}$

PROGRAMA PARA CÁLCULO DE β_1 e ε_1 - MÉTODO DE McCONNELL.

A - LISTAGEM

001	*LBLA	046	+	091	X2	136	+
002	ST00	047	RCL7	092	RCL7	137	ST07
003	R↓	048	÷	093	RCL6	138	RCL5
004	ST01	049	PRTX	094	X2	139	RCLC
005	R↓	050	Σ+	095	RCL9	140	RCL0
006	ST02	051	RCL7	096	÷	141	x
007	RCL1	052	PRTX	097	-	142	+
008	RCL2	053	SPC	098	RCL1	143	ST-7
009	x	054	RTN	099	x	144	RCL7
010	RCL0	055	*LBLC	100	÷	145	RCL6
011	÷	056	P2S	101	PRTX	146	÷
012	PRTX	057	RCL8	102	RCLB	147	ST00
013	RCL1	058	RCL4	103	X2	148	1/X
014	RCL2	059	RCL6	104	ST0C	149	PRTX
015	+	060	x	105	P2S	150	RCLD
016	PRTX	061	RCL9	106	RTN	151	X2
017	Σ+	062	÷	107	*LBLD	152	ST0C
018	SPC	063	-	108	ST00	153	RCL4
019	RTN	064	ST00	109	R↓	154	RCL3
020	*LBLB	065	RCL5	110	ST01	155	RCLD
021	ST08	066	RCL4	111	R↓	156	x
022	R↓	067	X2	112	ST02	157	-
023	ST00	068	RCL9	113	R↓	158	1/X
024	R↓	069	÷	114	ST03	159	RCLD
025	ST01	070	-	115	RCL3	160	x
026	R↓	071	ST01	116	RCLB	161	PRTX
027	ST02	072	÷	117	x	162	R/S
028	RCL8	073	ST0B	118	RCLA	163	ST01
029	CHS	074	RCL6	119	+	164	RTN
030	10*	075	RCL9	120	*ST04	165	*LBLB
031	RCL9	076	÷	121	RCL1	166	P2S
032	÷	077	RCL4	122	RCLB	167	CLRG
033	1	078	RCL9	123	x	168	P2S
034	+	079	÷	124	RCLA	169	RTN
035	ST07	080	RCLB	125	+	170	R/S
036	RCL1	081	x	126	ST05		
037	RCL2	082	-	127	RCL3		
038	x	083	ST0A	128	RCL1		
039	RCL0	084	RCLB	129	-		
040	÷	085	1/X	130	ST06		
041	RCL7	086	PRTX	131	*LBL1		
042	÷	087	x	132	RCL4		
043	PRTX	088	1/X	133	RCLC		
044	RCL1	089	PRTX	134	RCL2		
045	RCL2	090	RCL0	135	x		

B - INSTRUÇÕES

- (1). Gravar o programa
- (2). Dados de entrada e comandos

C_X ENTER

C_M ENTER

ABSORBÂNCIA A (comando)

(3). Dados de saída

y

x

(4) Repetir (2) até esgotar a série

(5) Comando

C

(6) Dados de saída

ϵ_1 em primeira aproximação

β_1 em primeira aproximação

r^2 (coeficiente de determinação)

(7) Dados de entrada e comando para as aproximações sucessivas

$x_{\max}$ ENTER

$A_{\max}$ ENTER

$y_{\min}$ ENTER

$A_{\min}$ D

(8) Dados de saída

ϵ_1 em segunda aproximação

β_1 em segunda aproximação

(9) Comando R/S para as aproximações seguintes

PROGRAMA PARA CÁLCULO DE DIAGRAMA DE POTENCIAL

A - LISTAGEM

001	*LBLA	020	ST+5	039	ST07	058	RCL5	077	RCL0
002	ST00	021	RCLB	040	RCL4	059	LOG	078	3
003	*LBL1	022	RCL7	041	x	060	RCL1	079	.
004	RCL0	023	x	042	ST+5	061	x	080	1
005	RCL1	024	ST+6	043	RCLD	062	RCL8	081	6
006	x	025	RCL0	044	RCL7	063	X≠Y	082	2
007	ST05	026	3	045	x	064	-	083	2
008	1	027	Y*	046	ST+6	065	PRTX	084	7
009	ST+5	028	ST07	047	RCL6	066	RCL6	085	7
010	ST06	029	RCL3	048	LOG	067	RCL5	086	6
011	RCL0	030	x	049	RCL1	068	÷	087	6
012	RCLA	031	ST+5	050	x	069	LOG	088	x
013	x	032	RCLC	051	2	070	RCL1	089	PRTX
014	ST+6	033	RCL7	052	÷	071	x	090	ST00
015	RCL0	034	x	053	RCLC	072	RCL9	091	GT01
016	X≠	035	ST+6	054	X≠Y	073	X≠Y	092	RTN
017	ST07	036	RCL0	055	-	074	-	093	R/S
018	RCL2	037	4	056	DSP4	075	PRTX		
019	x	038	Y*	057	PRTX	076	SFC		

B - INSTRUÇÕES

(1). Gravar o programa

 $\beta_1(\text{ox})$ STOA $\beta_1(\text{red})$ ST01 0,05916 ST0I $\beta_2(\text{ox})$ STOB $\beta_2(\text{red})$ ST02 $\beta_3(\text{ox})$ STOC $\beta_3(\text{red})$ ST03 $\beta_4(\text{ox})$ STOD $\beta_4(\text{red})$ ST04 $E_{\text{Cu(II)/Cu(I)}}^{\text{O'}}$ ST09 $E_{\text{Cu(II)/Cu}^{\text{O}}}^{\text{O'}}$ ST0E $E_{\text{Cu(I)/Cu}^{\text{O}}}^{\text{O'}}$ ST08

2 - (2). Dados de entrada e comando

|X| A (a calculadora processa n ciclos automaticamente).

(3). Dados de saída

 $E_{\text{Cu(II)/Cu}^{\text{O}}}^{\text{O'}}$ $E_{\text{Cu(I)/Cu}^{\text{O}}}^{\text{O'}}$ $E_{\text{Cu(II)/Cu(I)}}^{\text{O'}}$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

001. HATHAWAY, B.J. e BILLING, D.E., - Coordin. Chem. Rev., 5, 143 (1970).
002. MARCUS, Y. e ELIEZER, I., - J. Phys. Chem., 66, 1661 (1962).
003. HATFIELD, W.E. e WHYMAN, R., in Transition Metal Chemistry; ed. R.L. CARLIN, v. II, p. 47. Marcel Dekker, N.Y. (1969).
004. GODINHO, O.E.S., - "Estudos de reação 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 da Universidade de São Paulo, São Paulo, (1969).
005. PATAY, S., - "The Chemistry of the azido group", Wiley-Interscience, New York, p.2, (1971).
006. SENISE, P., - "Sobre a reação entre íons de cobalto(II) e íon Azoteto", Faculdade de Filosofia de Ciências e Letras da Universidade de São Paulo, São Paulo, (1955), (Tese).
007. SENISE, P., - J. Amer. Chem. Soc., 81, 4196 (1959).
008. SENISE, P., - An. Assoc., Brasil. Quím., 18, 77 (1959).
009. SENISE, P. e NEVES, E.F.A., - J. Amer. Chem. Soc., 83, 4146 (1961).
010. NEVES, E.F.A., - "Estudos sobre a reação entre íons azo-

teto e cátions metálicos, em meio aquoso", Tese orientada pelo Prof. P. SENISE, Faculdade de Filosofia de Ciências e Letras da Universidade de São Paulo, (1955).

011. SENISE, P. e NEVES, E.F.A., - Anal. Chim. Acta, 48, 177 (1969).

012. SENISE, P. e NEVES, E.F.A., - J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 351 (1971).

013. SENISE, P. e NEVES, E.F.A., - J. Inorg. Nucl. Chem., 34, 1915 (1972).

014. SENISE, P. e NEVES, E.F.A., - J. Inorg. Nucl. Chem., 34, 1923 (1972).

015. SENISE, P. e NEVES, E.F.A., - An. Acad. Brasil. Ciên., 41, 333 (1969).

016. NEVES, E.F.A., - J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 571 (1971).

017. GODINHO, O.E.S., - ref. 4, pp 15 e 48.

018. FRANCO, D.W., - "Sobre a formação de complexos de pseudo-haleta, 1,2,3,4-tiatriazol-5-tiolato, $CS_2N_3^-$, com íons metálicos em meio aquoso", Tese orientada pelo Prof. E.F.A. NEVES, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, (1972).

019. OLIVEIRA, E., - "Aproveitamento analítico da reação de cobre(II)-azoteto, equilíbrios e dados termodinâmicos", Tese orientada pelo Prof. E.F.A. NEVES, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, (1974).

020. AZEVEDO, L.A., - "Estudos sobre o comportamento de cobre(II) e cobre(I) em soluções de tiocianato", Dissertação de Mestrado orientada pelo Prof. E.A. NEVES, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, (1976).
021. TOKORO, R., - "Estudos sobre a redução polarográfica de ácido azotídrico e das condições de aparecimento de ondas catalíticas", Tese de Doutorado orientada pelo Prof. E.F.A. NEVES, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1976.
022. MAZO, L.H., - "Estudos potenciométricos no sistema tiocianato-tiocianogênio", Dissertação de Mestrado orientada pelo Prof. E.F.A. NEVES, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1978.
023. BIRCKENBACH, L. e KELLERMANN, K., - Ber., 58, 2377 (1925).
024. BROWNE, A.W. e HOEL, A.B., - J. Am. Chem. Soc., 44, 2106, (1922).
025. SMITH, G.B.L., GROSS, F.P., BRANDES, G.H. e BROWNE, A. W., - J. Am. Chem. Soc. 56, 1116 (1934).
026. BROWNE, A.W. e HOEL, A.B., - J. Am. Chem. Soc., 44, 2116, (1922).
027. BROWNE, A.W. e HOEL, A.B., - J. Am. Chem. Soc., 44, 2315, (1922).
028. BROWNE, A.W., HOEL, A.B., SMITH, G.B.L. e SWEZEY, F.H., - J. Am. Chem. Soc. 45, 2541 (1923).

029. WALDEN, P. e AUDRIETH, L.F., - Chem. Revs., 5, 339 (1925).
030. MOELLER, T., - "Inorganic Chemistry", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1963.
031. LATIMER, W.M., - "Oxidations Potentials". Prentice-Hall, Inc. U.S.A., 1952, 2^a ed. p. 102.
032. COTTON, F.A., WILKINSON, F.R.S., - "Advanced Inorganic Chemistry". Interscience Publishers, U.S.A., 1972, 3^a ed., pag. 905.
033. HUHEY, J.E., - "Inorganic Chemistry", Harper & Row, Publishers, New York, 1975.
034. BRASTED, R.C., - "Comprehensive Inorganic Chemistry", D. Van Nostrand Company, Inc., New York, 1954, v. III.
035. DOWS, A.J. e ADANS, C.J., - in Comprehensive Inorganic Chemistry; ed. J.C. BALLA, H.P.J. EMELEUS, SIR RONALD NYHOLM e A.F. TROTMAN-DICKENSON, v. II, p. 1122. Pergamon Press, New York (1973).
036. MOELLER, T., - ref. 30, p. 288.
037. BECK, W. e FEHLHAMMER, W.P., - "International Review of Science" C.C. Addison, F.R.S. and D.B. Sowerty, London, 1972, v. II.
038. NELSON, S.M., - "International Review of Science", D.W. A. Sharp. London, 1972, v. V.
039. NORBURY, H.A., - Adren. Inorg. Chem. Radiochem. 17, 231 (1975).

040. GRIFFITH, W.P., - Coord. Chem. Rev., 17, 177 (1975).
041. RIGO, P. e TURCO, A., - Coord. Chem. Rev., 13, 133 (1974).
042. BALAHURA, R.J. e LEWIS, N.A., - Coord. Chem. Rev., 20,
109 (1976).
043. GRIFFITH, W.P., - Quart. Rev. Chem. Soc., 16, 188 (1962).
044. CHADWICH, B.M. e SHARPE, A.G., - Advan. Inorgan. Ra-
diochem., 8, 83 (1966).
045. SHRIVER, D.F., - Structure and Bonding, 1, 32 (1966).
046. SHRIVER, D.F. e POSNER, J., - J. Am. Chem. Soc., 88,
1972 (1966).
074. BROWN, D.B. e SCHRIVER, D.F., - Inorg. Chem., 8, 37
(1969).
048. NORBUTY, A.H. e SINHA, A.I.P., - Quart. Rev. Chem. Soc.,
24, 69 (1970).
049. YAMAMOTO, Y. e YAMAZAKY, H., - Coord. Chem. Rev., 8, 225
(1972).
050. BURMEISTER, J.L. e SUTHERLAND, D., Chem. Commun., 175
(1965).
051. HALPERN, J. e NAKAMURA, S., - J. Am. Chem. Soc., 87, 3002
(1965).
052. RAYNER, J.H. e POWELL, H.M., - J. Chem. Soc., 319,
(1952).
053. BRITTON, D. e DUNITZ, J.D., - Acta Crystallog., 19, 815
(1965).

054. HOUSE, J.E. e BAILAR, J.C., - Inorg. Chem., 8, 672 (1969).
055. MAHON, C. e BRITTON, D., - Inorg. Chem., 10, 586 (1971).
056. BROWN, D.B., SHRIVER, D.F. e SCHWARTZ, L.H., Inorg. Chem., 7, 77 (1968).
057. COTTON, F.A., GOODGAME, D.M.L., GOODGAME, M. e SALLO, A., - J. Am. Chem. Soc., 83, 4157 (1961).
058. FOSTER, D. e GOODGAME, D.M.L., - J. Am. Chem. Soc., 4, 268 (1965).
059. FORSTER, D., GOODGAME, D.M.L., - Inorg. Chem. 4, 823 (1965).
060. FORSTER, D. e GOODGAME, D.M.L., - Inorg. Chem. 4, 715 (1965).
061. SABATINI, A. e BERTINI, I., - Inorg. Chem., 4, 1665 (1965).
062. BURMEISTER, J.L., - Coord. Chem. Rev., 1, 205, (1966).
063. BAILEY, R.A. e KOZAK, S.L., - Inorg. Chem., 6, 419(1967).
064. BAILEY, R.A. e KOZAK, S.L., - Inorg. Chem., 6, 2155 (1967).
065. BURMEISTER, J.L., - Coord. Chem. Rev., 3, 225 (1968).
066. TOENISKOETTER, R.H. e SOLOMON, S., - Inorg. Chem. 7, 617 (1968).
067. BRITTON, D. e DUNITZ, J.D., - Acta Crystallog., 19, 815 (1965).

068. CROMER, D.T., LARSON, A.C. e ROOF, R.B., - Acta Crystallog. 20, 279 (1966).
069. CHAMBERLAIN, B.R. e MOSER, W., - J. Chem. Soc. A, 354 (1969).
070. CONTRERAS, G. e SCHMIDT, R., - J. Inorg. Nucl. Chem. 32, 127 (1970).
071. BOTTOMLEY, F. e CRAWFORD, J.R., - Chem. Commun., 200 (1971).
072. KNOX, G.F. e BROWN, T.M., - Inorg. Chem., 8, 1401 (1971).
073. AHRLAND, S., CHATT, J. e DAVIES, N.R., Quart. Rev. Chem. Soc., 12, 265 (1958).
074. MITCHELL, P.C.H. e WILLIAMS, R.J.P., - J. Chem. Soc., 1912 (1960).
075. SCHWARZENBACH, G., - Advan. Inorg. Chem. Radiochem., 3, 257 (1961).
076. PEARSON, R.G., - J. Am. Chem. Soc., 85, 3533 (1963).
077. BASOLO, F., BADDLEY, W.H. e BURMEISTER, J.L., - Inorg. Chem. 3, 1202 (1964).
078. BERTINI, I. e SABATINI, A., - Inorg. Chem., 5, 1025 (1966).
079. JENNING, M.A. e WOJCICKI, A., - Inorg. Chem. 6, 1854 (1967).
080. GUTTERMAN, D.F. e GRAY, H.B., - J. Am. Chem. Soc., 91, 3105 (1969).

081. HASSEL, R.L. e BURMEISTER, J.L., - Chem. Commun., 568
(1971).
082. KLOPMAN, G., - J. Am. Chem. Soc., 90, 223 (1968).
083. NORBURY, A.H. e SINHA, A.I.P., - Chem. Commun., 1080
(1970).
084. BURMEISTER, J.L. e BASOLO, F., - Inorg. Chem., 3, 1587
(1964).
085. RAYMOND, K.N., e BASOLO, F., - Inorg. Chem., 5, 1632
(1966).
086. JAIN, P.C. e LINGAFELTER, E.C., - J. Am. Chem. Soc., 89,
124 (1967).
087. BURMEISTER, J.L. e LIM, J.C., - Chem. Commun., 1347
(1968).
088. SLOAN, T.F. e WOJEICKI, A., - Inorg. Chem., 7, 1268
(1968).
089. MARONGIU, G., LINGAFELTER, E.C. e PAOLETTI, P., - Inorg.
Chem., 8, 2763 (1969).
090. BURMEISTER, J.L., HASSEL, R.L. e PHELAN, R.J., Chem. Commun., 679 (1970).
091. MAWBY, A. e PRINGLE, G.E., - Chem. Commun. 385 (1970).
092. CLARK, G.R., PALENIK, G.J. e MEEK, D.W., - Inorg. Chem.
9, 2754 (1970).
093. BERAN, G. e PALENIK, G.J., - Chem. Commun., 1354 (1970).

094. CHATT, J. e HART, F.A., - J. Chem. Soc., 1416 (1961).
095. GARAJ, J., - Inorg. Chem., 8, 304 (1968).
096. TIBBETTS, D.L. e BROW, T.L., - J. Am. Chem. Soc., 91, 1108 (1969).
097. CHOW, Y.M., - Inorg. Chem., 9, 794 (1970).
098. SCOVELL, W.M., STOCCO, G.C. e TOBIAS, R.S., - Inorg.Chem., 9, 2682 (1970).
099. GREGORY, U.A., JARVIS, J.A.J., KILBOURN, B.T. e OWSTON, P.G., - J. Chem. Soc. A, 2770 (1970).
100. WAGNER, E.L., - J. Chem. Phys, 43, 2728 (1965).
101. DORI, Z., - Chem. Commun., 714 (1968).
102. DRUMMOND, J. e WOOD, J.S., - Chem. Commun., 1373 (1969).
103. ARGELL, I., - Acta Chem. Scand., 24, 1247 (1970).
104. Idem, Ibidem, 24, 3575 (1970).
105. FORSTER, D. e HARROCKS, D.W., - Inorg. Chem., 5, 1510 (1966).
106. SCHMIDTKE, H.H. e GARTHOFF, D., - J. Am. Chem. Soc., 89, 1313 (1967).
107. SNELLGROVE, R. e KING, E.L., - J. Am. Chem. Soc., 84, 4609 (1962).
108. BECK, W., FEHLHAMMER, W.P. e POLLMAMM, P., - Proceedings of 11th International Conference on Coordination Chemistry, Haifa, 253 (1968).

109. NELSON, J. e NELSON, S.M., - J. Chem. Soc. A, 1597
(1969).
110. ZIOLO, R.F., GAUGHAN, A.P., DORI, Z., PIERPONT, C.G. e
EISENBERG, R., - J. Inorg. Chem., 10, 1289 (1971).
111. MASON, R., RUSHOLME, G.A., BECK, W. ENGELMANN, H., JOOS,
K., KINDENBERG, B. e SMEDAL, H.S., - Chem. Commun.,
496 (1971).
112. DORI ZVI e ZIOLO, R.F., - Chem. Rev., 73, 247 (1973).
113. BURMEISTER, J.L., - Coord. Chem. Rev., 1, 205 (1966).
114. BURMEISTER, J.L., - Coord. Chem. Rev., 3, 225 (1968).
115. DOYLE, G. e STUART, R.S., - Inorg. Chem., 7, 2479 (1968).
116. BAILEY, R.A. e KOZAK, S.L., - J. Inorg. Nucl. Chem., 31,
689 (1969).
117. BURMEISTER, J.L., DEARDORFF, E.A., JANSEN, A. e CHRIS-
TIANSEN, V.H., - Inorg. Chem., 9, 58 (1970).
118. NORBURY, A.H. e SINHA, A.I.P., - Quart. Rev. Chem. Soc.,
24, 69 (1970).
119. WAGNER, E.L., - J. Chem. Phys., 43, 2728, (1965).
120. NORBURY, A.H. e SINHA, A.I.P., - J. Chem. Soc. A, 1598
(1968).
121. BURMEISTER, J.L. e WILLIAMS, L.E., - Inorg. Chem., 5,
1113 (1966).
122. BURMEISTER, J.L. e GYSLING, H.J., - Chem. Commun., 543
(1967).

123. BURMEISTER, J.L., GYSLING, H.J. e LIM, J.C., - J. Am. Chem. Soc., 91, 44 (1969).
124. BURMEISTER, J.L. e DeSTEFANO, N.J., - Inorg. Chem., 8, 1546 (1969).
125. DeSTEFANO, N.J. e BURMEISTER, J.L., - Inorg. Chem., 10, 998 (1971).
126. LIEBER, E., OFTEDHI, E. e RAO, C.N.R., - J. Org. Chem., 28, 194 (1963).
127. CHRISTOPHENSEN, C. e HOLM, A., - Acta Chem. Scand., 25, 2015 (1971).
128. PILGRAM, K. e GOREN, F., - J. Heterocyclic Chem., 8, 899 (1971).
129. NEVES, E.F.A. e FRANCO, D.W., - Talanta, 26, 81 (1979).
130. LAITINEN, H.A. e HARRIS, W.E., - "Chemical Analysis", McGraw Hill Kogakusha, Ltd., Tokyo, 1975, 2^a ed.
131. CROW, D.R., - "Polarography of Metal Complexes", Academic Press, New York, 1969.
132. JONES, M.M., - "Elementary Coordination Chemistry", Prentice Hall Inc., 1964, London.
133. BJERRUM, J., - Chem. Rev., 46, 381 (1950).
134. LEDEN, I., - Z. Phys. Chem., A 188, 160 (1941).
135. FRONAEUS, S., - Acta Chim. Scand., 4, 72 (1950).
136. ROSSOTTI, F.J.C. e ROSSOTTI, H., - Acta Chem. Scand., 9, 1166, (1955).

137. LINGANE, J.J., - Chem. Rev., 29, 1 (1941).
138. DeFORD, D.D. e HUME, D.N., - J. Am. Chem. Soc., 73, 5321 (1951).
139. McCONNELL, H. e DAVIDSON, N., - J. Amer. Chem. Soc., 74, 966, 1950.
140. CHIERICE, G.O., - "Potencialidades Analíticas dos Sistemas $\text{UO}_2^{++}/\text{N}_3^-$ e $\text{UO}_2^{++}/\text{SCN}^-$. Estudos de Equilíbrios e Novas Idéias para Tratamento de Dados Experimentais". Tese de Doutorado orientada pelo Prof. E. F.A. NEVES, Instituto de Química-USP, São Paulo, 1979.
141. YATSIMIRSKII, K.B. e VASIL'EV, V.P., - "Instability Constants of Complex Compounds", Pergamon Press, Ltd., London, 1960.
142. SHAAP, W.B. e Mc MASTERS, D.L., - J. Am. Chem. Soc., 83, 4699, (1961).
143. RINGBOM, A. e ERIKSSON, L., - Acta Chem. Scand., 7, 1105 (1953).
144. SCHWARZENBACH, G. e ACKERMANN, H., Helv. Chem. Acta, 35, 485 (1952).
145. MEITES, L., - CRC. Critical Rev. Anal. Chem. (1979).
146. MILCKEN, N.C., - "Nova Sistemática de Cálculo de Constantes de Formação de Complexos Sucessivos Mononucleares, por Solução de Equações Simultâneas". Dissertação de Mestrado orientada pelo Prof. E.F.A. NEVES, Instituto de Química-USP, São Paulo, 1977.

147. GUTZ, I.G.R., - "Estudos de Adsorção e de Equilíbrios no Sistema Cádmio(II)/piridina/Cloreto. Desenvolvimento de Instrumentação". Tese de Doutorado orientada pelo Prof. Dr. E.F.A. NEVES, Instituto de Química-USP, (1978).
148. HUME, D.N., - Proc. 17th Int. Conf. Coord. Chem., Moscow, 1973.
149. NEVES, E.F.A., MILCKEN, N.C., GUTZ, I.G.R. e TAVARES, R. G., - Anais do II Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, I.Q.-USP, (1980).
150. TAVARES, R.G., - "Tese de Doutorado orientada pelo Prof. E.F.A. NEVES". Instituto de Química-USP. (Em elaboração),
151. AZEVEDO, L.A., SANTOS, Z.L., MAZO, L.H. e NEVES, E.A. , Anais do II Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, I.Q.-USP, (1980).
152. HEWLETT-PACKARD, - HP-97, Standard Pac., (1977).
153. SILLÉN, L.G. e MARTELL, A.E., - "Stability Constants of Metal Ion-Complexes". The Chemical Society, London, 1964 e Special Publication, 17.
154. KOLTHOFF, I.M., LINGANE, J.J., - "Polarography", v. I , 2^a ed., Interscience Publishers, N.Y. (1952).
155. NEVES, E.F.A. et al, - ref. 149, pp, 29, 35, 160 e 195.
156. MEITES, L., - J. Amer. Chem. Soc., 73, 4479 (1951).

157. KOLTHOFF, I.M., OKINAKA, Y., - J. Amer. Chem. Soc., 82,
3528 (1960).
158. HEYROVSKY, J. e KUTA, J., - "Principles of Polarography", Academic Press, New York, 1966, p. 123.
159. TOMES, J., - Collection Czechoslov. Chem. Commun., 9,
150 (1937).
160. CARTER, S. e MEGSON, N., - J. Chem. Soc., 2954 (1928).
161. JOB, P., - Compt. Rend., 198, 827 (1934).
162. NASANEN, R., - Acta Chem. Scand., 4, 816 (1950).
163. FARRINGTON, P.S., - J. Am. Chem. Soc., 74, 966 (1952).
164. McCONNELL, H. e DAVIDSON, N., - J. Am. Chem. Soc., 72,
3164 (1950).
165. KRUH, R., - J. Am. Chem. Soc., 78, 4865 (1954).
166. LISTER, M.W. e ROSENBLUM, Pl, Can. J. Chem., 38, 1827
(1960).
167. KOSOWER, E.M., MARTIN, R.I., e MELOCHE, V.M., - J. Am.
Chem. Soc., 79, 1509 (1957).
168. BARNES, J.C. e HUME, D.N., - Inorg. Chem., 2, 444 (1963).
169. MOROSIM, B. e KINGAFELTER, E.C., - Acta Crystallog., 13,
807 (1960).
170. BRATERMAN, P.S., - Inorg. Chem., 2, 448 (1963).
171. BARNES, J.C. e HUME, D.N., - J. Phys. Chem., 67, 525
(1963).

172. HOPE, D.A.L., OTTER, R.J. e PRUE, J.E., J. Chem. Soc., 4, 5226 (1960).
173. NEVES, E.F.A. e OLIVEIRA, E., - Proceedings of XVIII International Conference on Coordination Chemistry. São Paulo, Brasil (1977).
174. CILENTO, E. e SANIOTO, D.L., - Zeit. F. Physikal Khe-
mic, 223, 333 (1963).
175. ORGEL, L.E., - An Introduction to Transition-Metal Che-
mistry, METHUEN & Co Ltd. N.Y. (1966).
176. ESWEIN, R.P., HOWALD, E.S., HOWALD, R.A. e KEETON, D.P.,
J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 437 (1963).
177. NEVES, E.A., OLIVEIRA, E. e SANTOS, Z.L., - Talanta, 27,
609 (1980).
178. BERKA, A., VULTERIN, J. e ZÝKA, J. - "Newer Redox Ti-
trants". International Series of Monographs in Ana-
lytical Chemistry, v. 22, Pergamon Press, London (1965).
179. NAKAGAWA, G., WADA, H., HAYAKAWA, T., - Bull. Chem. Soc.
of Japan, 48 (2), 424-427, (1975).
180. BUCK, R.P., SHEPARD, V.R.Jr., - An. Chem., 46 (14), 2097,
(1974).
181. KOEBEL, M., - Anal. Chem., 46 (11), 1559, (1974).
182. ORION RESEARCH - Chemistry of Cupric Ion - Instruction
Manual.
183. SENISE, P., NEVES, E.F.A., - Anal. Chim. Acta, 48, 177
(1969).

184. SENISE, P., NEVES, E.F.A., - J. Inorg. Nucl. Chem., 34,
1923 (1972).
185. SENISE, P., NEVES, E.F.A., - J. Inorg. Nucl. Chem., 34,
1915 (1972).
186. NEVES, E.F.A. et al., ref. 177, p. 611.
187. GUTZ, I.G.R., NEVES, E.F.A., SANTOS, Z.L., - Anais do
I Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroana-
lítica, p. 41, Universidade de São Paulo, 1978.
188. ORION RESEARCH - Analytical Methods Guide.
189. VOGEL, A.I., - "Quantitative Inorganic Analysis", Long-
mans, Grun and Co., London, 2^a ed., p. 431 (1955).
190. VOGEL, A.I., - "Química Analítica Quantitativa", Editó-
rial Kapelurz, Buenos Aires, v. I, 2^a ed., p. 355
(1960).