BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO 1910

FACULDADE DE FILOSOFIA, CIÊNCIAS E LETRAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

ESTUDOS SÔBRE A REAÇÃO ENTRE ÍONS AZOTETO
E CÁTIONS METÁLICOS, EM MEIO AQUOSO

EDUARDO FAUSTO DE ALMEIDA NEVES

TESE DE DOUTORAMENTO DIRIGIDA PELO
PROFESSOR DOUTOR PASCHOAL SENISE

543.0872
N514e

SÃO PAULO

OUTUBRO 1966

A MEUS PAIS

Ao Prof. Dr. Paschoal Senise,
pelo constante interêsse demonstrado
do na nossa formação científica, o
nosso profundo reconhecimento.

	Página
INTRODUÇÃO	1
PARTE I. ESTUDO PRELIMINAR	4
I.A. GENERALIDADES E EQUAÇÕES	
I.A.a. Emprêgo dos métodos potenciométricos e polarográfico	5
I.A.b. Contrôlê dos coeficientes de atividade	6
I.A.c. Junções de eletrólitos	11
I.A.d. Potenciais de eletrodo: normal e formal	13
I.A.e. Grau de complexação	15
I.A.f. Determinação do grau de complexação por medidas po- tenciométricas	18
I.A.g. Avaliação do número de ligantes	20
I.A.h. Equações da polarografia	23
I.B. AVALIAÇÃO DO PODER COMPLEXANTE DO ÍON AZOTETO	
I.B.a. Emprêgo do azoteto de sódio como eletrólito de <u>supor</u> te em polarografia	26
I.B.b. Reação com íons de tálio(I)	29
I.B.c. Reação com íons de cádmio(II)	31
I.B.d. Reação com íons de zinco(II)	32
I.B.e. Reação com íons uranilo	33
I.B.f. Reação com íons de ferro(III) e ferro(II)	36
I.B.g. Reação com íons de cobalto(III) e cobalto(II)	40
I.B.h. Reação com íons de níquel(II) e manganês (II)	44
I.B.i. Reação com íons de cobre(II) e cobre(I)	47
PARTE II. ESTUDO POLAROGRÁFICO DA REAÇÃO CÁDMIO-AZOTETO E CÁDMIO-TIOCIANATO	51
II.A. GENERALIDADES	
II.A.a. Observações gerais	52

II.A.b. Esquema de trabalho	57
II.A.c. O método de DE FORD e HUME	58

II.B. ESTUDO POLAROGRAFICO

PARA OBTENÇÃO DE CONSTANTES DE EQUILÍBRIO

II.B.a. Medidas de $E_{1/2}$ e influência de diversos fatores .	61
II.B.b. Reação cádmio-azoteto	62
II.B.c. Reação cádmio-tiocianato	73

II.C. APRECIAÇÃO DOS RESULTADOS

II.C.a. Precisão dos valores de $E_{1/2}$	80
II.C.b. Composição do meio e concentração do complexante .	84
II.C.c. Comparação de resultados e conclusões gerais . . .	88

PARTE III. ESTUDO DA REAÇÃO COBRE(II)-AZOTETO	94

III.A. GENERALIDADES

III.A.a. Observações gerais	95
III.A.b. Esquema de trabalho	98

III.B. ESTUDO POLAROGRAFICO

III.B.a. Redução polarográfica de cobre(II) em soluções de azoteto	100
III.B.b. Determinação da separação das duas ondas	103
III.B.c. Medidas de intensidade de corrente das duas ondas	104
III.B.d. Critérios que evidenciariam a natureza da redução via cobre(I)	107
III.B.e. Estudo de diversos fatores na redução polarográfica ca	109
III.B.f. Comprovação da igual altura das duas ondas	113
III.B.g. Polarogramas em soluções reduzidas	116
III.B.h. Determinação de graus de complexação dos íons de cobre(II) e cobre(I)	118

III.B.i. Determinação do número máximo de ligantes para os íons de cobre(II) e cobre(I)	123
III.B.j. Modificação do $E_{1/2}$ da primeira onda com a concentração de cobre(II)	128
III.C. VERIFICAÇÃO DAS ESPÉCIES FORMADAS POR TITULAÇÃO CONDUTOMÉTRICA	
III.C.a. Conveniência de titulação condutométrica	140
III.C.b. Condições de trabalho e resultado	141
III.D. ESTUDO DA REAÇÃO COBRE(II)-AZOTETO POR MÉTODO DE SOLUBILIDADE, EM BAIXA FÔRÇA IÔNICA	
III.D.a. Conveniência do estudo dos complexos de cobre(II) por método de solubilidade	144
III.D.b. Análise do cobre nas soluções equilibradas	145
III.D.c. A curva de solubilidade.	147
III.D.d. Efeito da solubilidade sobre a concentração de azoteto	154
III.D.e. Avaliação de coeficientes de atividade	155
III.D.f. Cálculo das constantes dos complexos	161
III.D.g. Avaliação da incerteza das constantes de equilíbrio	178
III.D.h. Dados termodinâmicos a 25,0° C	183
III.E. ESTUDO DA SOLUBILIDADE DO AZOTETO DE COBRE(II) EM FÔRÇA IÔNICA 4,0	
III.E.a. Curva de solubilidade	188
III.E.b. Determinação de β_1	190
III.E.c. Medidas de pH e determinação da constante K_{HN_3}	192
III.E.d. Cálculo das constantes dos complexos	197
III.E.e. Observações sobre o efeito da força iônica nos diversos equilíbrios	208
III.F. UTILIZAÇÃO DOS DADOS POLAROGRAFICOS NO CALCULO DAS CONSTANTES DE FORMAÇÃO DE $Cu(N_3)_5^{2-}$ e $Cu(N_3)_4^{2-}$	

III.F.a. Possibilidades de utilização dos dados polarográficos	211
III.F.b. Determinação do potencial formal do sistema Cu^{2+}/Cu	212
III.F.c. Equilíbrio de desproporcionamento dos íons de cobre(I)	212
III.F.d. Cálculo das constantes de formação $\beta_{4(\text{ox})}$ e $\beta_{3(\text{red})}$	215
PARTE IV. DADOS EXPERIMENTAIS SUPLEMENTARES	217
IV.A. APARELHAGEM	
IV.A.a. Polarógrafo	218
IV.A.b. Eletrodo gotejante de mercúrio	218
IV.A.c. Potenciômetros	219
IV.A.d. Célula polarográfica	220
IV.A.e. Outros dados	221
IV.B. REAGENTES E SOLUÇÕES	
IV.B.a. Perclorato de sódio	223
IV.B.b. Tiocianato de sódio	224
IV.B.c. Azoteto de sódio	224
IV.B.d. Preparação do azoteto de cobre(II)	225
IV.B.e. Outros reagentes	226
IV.C. DETALHES EXPERIMENTAIS	
IV.C.a. Medidas polarográficas e determinações de $E_{1/2}$. Resistência da célula polarográfica	227
IV.C.b. Medidas potenciométricas	230
IV.C.c. Reação entre íon Cu^{2+} e cobre metálico	231
IV.C.d. Estudo da solubilidade	233
IV.C.e. Outros detalhes experimentais	235
SUMÁRIO	237
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	242

Alguns símbolos e abreviaturas usados

[ ]	concentração (efetiva) em moles por litro de solução	f_n	coeficiente de atividade complexos de n ligantes
A	absorbância	G	energia livre de Gibbs
A_i	atividade iônica (íons gramas/litro)	H	entalpia
a	absortividade molar	I	fôrça iônica (moles por litro)
a_i	diâmetro iônico (individual ou médio)	I	constante da onda polarográfica p.114
β_n	constante de formação p.17	i_a	corrente anódica
C_M	concentração molar total de cátions metálicos	i_c	corrente catódica
C_n	concentração molar de complexo de n ligantes	i_d	corrente de difusão; corrente limite
C_x	concentração molar total de um complexante X	i_{liq}	corrente líquida
D	coeficiente de difusão ($cm^2 \cdot sec^{-1}$)	K	constante de equilíbrio
E^0	potencial normal de eletrodo, contra ENH	k_I	constante de ILKOVIC (polarografia)
$E^{0'}$	potencial formal	k_n	constante de dissolução, p.150
ECS(KCl) eletrodo de calomelano com KCl		k_S	produto de solubilidade p.150
ECS(NaCl) eletrodo de calomelano saturado com NaCl		Λ	condutância equivalente ($ohm^{-1} \cdot cm^2$)
EDTA etileno-diamina-tetra-acetato (sal dissódico)		λ	comprimento de onda em milimicrons
ENH eletrodo normal de hidrogênio		M(Hg)	amálgama
E_j	potencial de junção	m	velocidade de escoamento de mercúrio, em mg/sec. (polarografia)
E_{ref}	potencial de eletrodo de referência, contra ENH	μa	micro amperes
$E_{1/2}$	potencial de meia onda	ox	sub-índice referente à forma oxidada
$F_o(X)$	grau de complexação	red	sub-índice referente à forma reduzida
$F_n(X)$	função de formação de complexos em meio homogêneo	S	solubilidade em moles ou milimoles por litro de solução
$F_n(X)_h$	função de formação de complexos em meio heterogêneo	S	entropia
f_i	coeficiente de atividade (para concentrações molares)	s	sub-índice indicativo de meio não complexante
		sec	segundo

- t tempo de gotejamento em segundos (polarografia)
- t sub-índice indicativo de de correção de tempo de gotejamento (polarografia)
- x sub-índice indicativo de meio complexante

I N T R O D U Ç Ã O

Os primeiros estudos referentes ao ácido azotídrico e a azotetos foram realizados ainda no fim do século passado, em decorrência da descoberta por CURTIUS⁽¹⁾, em 1890, do HN_3 , tendo sido a atenção dos primeiros investigadores voltada, principalmente, para a alta explosividade de alguns compostos.

Já em 1904, foi publicada, por DENNIS e BROWNE⁽²⁾, uma primeira resenha dos trabalhos até então realizados. Trinta anos mais tarde, exaustiva revisão da literatura foi feita por AUDRIETH⁽³⁾ com a indicação de extensa bibliografia. Em 1958 e 1959 duas valiosas compilações sobre o HN_3 e seus derivados inorgânicos, com importantes dados termoquímicos foram publicadas, respectivamente por ROSENWASSER⁽⁴⁾ e EVANS, YOFFE e GRAY⁽⁵⁾. Em complementação ao último desses trabalhos, GRAY⁽⁶⁾, muito recentemente, em 1963, publicou nova resenha com especial destaque para dados estruturais e termoquímicos.

Desde os primeiros estudos ficou evidenciado o caráter de pseudo-haleto do íon azoteto, N_3^- , pelo confronto das propriedades dos compostos metálicos com os correspondentes haleto, cianetos e tiocianatos. O poder complexante do ânion N_3^- também foi posto em evidência por investigadores antigos que lograram isolar alguns compostos complexos⁽⁴⁾. Até há não muito tempo, todavia, pouco se conhecia quanto à real capacidade complexante desse íon em solução aquosa e, principalmente, quanto à natureza das espécies que, em tal meio, se podem formar com diferentes íons metálicos.

Tal fato levou P. SENISE ⁽⁷⁾ a iniciar no Laboratório de Química Analítica uma linha de pesquisa dentro de um plano amplo de investigação sistemática, começando com o estudo da reação entre íons de cobalto e íons azoteto, em que foi possível chamar a atenção, mais uma vez, para analogias de comportamento com o íon tiocianato ^(7,8) e desenvolver algumas aplicações analíticas ^(9,10). Em prosseguimento, outras pesquisas correlatas vêm sendo levadas a efeito ⁽¹¹⁾, entre as quais se incluem as que deram origem à presente tese.

O reduzido conhecimento sobre complexos do íon azoteto é confirmado pela carência de valores de constantes de formação registrados na excelente obra de BJERRUM, SCHWARZENBACH e SILLÉN ⁽¹²⁾, obra em que foram reunidos os dados conhecidos até meados de 1957 e onde, ao contrário, se encontram numerosos valores referentes a tiocianato-complexos.

Dessa época em diante, todavia, houve crescente interesse pelo estudo de complexos de íons azoteto em solução aquosa e a literatura vem se enriquecendo com novas contribuições, ainda incompletas, referentes à complexação dos íons Fe^{3+} ⁽¹³⁻¹⁸⁾, Cu^{2+} ⁽¹⁹⁻²¹⁾, Cr^{3+} ⁽²²⁻²⁴⁾, UO_2^{2+} ⁽²⁵⁻²⁷⁾, Au^{3+} ^(28,29), Pd^{2+} ⁽³⁰⁻³²⁾ e outros ⁽³³⁻³⁵⁾. Essas publicações, em sua maioria, surgiram após o início da presente tese.

Como é sabido e foi demonstrado por BJERRUM ⁽³⁶⁾, a formação de complexos em solução se dá por etapas sucessivas, sendo o fenômeno mais evidente quando os complexos são de baixa estabilidade, como é lícito esperar no caso dos azotetos. O poder complexante de uma espécie com relação a determinado cátion é expresso quantitativamente pelas constantes de formação dos correspondentes complexos sucessivos e é, pois, sempre desejável poder chegar a determinar tais valores. No presente estudo, porém, desejou-se realizar preliminarmente um trabalho amplo de

sondagem, investigando de maneira sucinta o comportamento do íon azoteto, com relação a diferentes cátions, para avaliar aproximadamente o poder complexante do ânion em questão e ter uma visão geral das possibilidades de trabalho.

Essa pesquisa preliminar é relatada na primeira parte da tese, em que se julgou oportuno incluir também considerações de ordem geral e equações empregadas no tratamento de dados experimentais, a fim de proporcionar ao leitor elementos para a mais fácil compreensão do texto.

Os resultados preliminares sugeriram a investigação mais aprofundada de alguns casos, em que se procurou determinar as constantes de formação dos complexos, dentro de condições experimentais bem controladas.

Assim, usando o método polarográfico, foi levado a efeito o estudo da reação de íons de cádmio com íons azoteto, relatado na parte II, em que também se encontram dados referentes à reação do mesmo cátion com íons tiocianato, determinados para fins comparativos. Os resultados foram objeto de uma publicação sucinta⁽³⁷⁾.

Finalmente, o estudo descrito na parte III, levado a efeito de maneira mais ampla, refere-se à reação entre íons de cobre(II) e azoteto. Os resultados obtidos na primeira fase desse último estudo, pelo método polarográfico, revelaram vários aspectos importantes que levaram a estudar a reação em diferentes condições experimentais e a fazer uso de outras técnicas. Conseguiu-se assim chegar a determinação das constantes termodinâmicas de formação dos complexos.

PARTE I

ESTUDO PRELIMINAR

I.A. GENERALIDADES E EQUAÇÕES

I.A.a. Emprego dos métodos potenciométrico e polarográfico

A diminuição da atividade ou concentração de um cátion decorrente da presença de determinada concentração do complexante e o número máximo ou médio de ligantes, são frequentemente utilizados como indicação prévia da extensão com que o cátion em estudo é complexado. O conhecimento dessa modificação pela adição do complexante pode também servir de base para o estudo quantitativo da formação de complexos e pode essa queda de atividade ou concentração de um cátion ser satisfatoriamente determinada, entre outros, pelo método potenciométrico ou polarográfico.

O método potenciométrico requer a preparação de um eletrodo metálico reprodutível, cujo potencial varie com a atividade do cátion de maneira prevista pela equação de Nernst. O método polarográfico dispensa o eletrodo do metal, frequentemente difícil de se obter com funcionamento plenamente satisfatório, mas comumente se limita aos casos em que há redução (ou oxidação) reversível no eletrodo gotejante de mercúrio, devendo os processos ocorrerem em potenciais mais negativos do que aquele em que se verifica a dissolução anódica do mercúrio e mais positivo do que o em que há despolarização do eletrodo pelo eletrólito de suporte. Ambos os métodos se aplicam também à complexação de cátions de um metal em dois estados de oxidação.

No decorrer dos trabalhos foram particularmente consultados os textos de SILLÉN⁽³⁸⁾, ROSSOTTI e ROSSOTTI⁽³⁹⁾, YATSIMIRSKIĭ e VASIL'EV⁽⁴⁰⁾, e KOLTHOFF e LINGANE⁽⁴¹⁾. Mereceram especial atenção os trabalhos de DE FORD e HUME^(42,43), que pela primeira vez empregaram o método polarográfico no estudo de complexos sucessivos.

I.A.b. Contrôlo dos coeficientes de atividade

A impossibilidade de se determinarem em diversos casos as constantes de formação termodinâmicas de complexos, especialmente quando várias espécies se formam, deu ênfase às constantes do tipo "concentração", ou constantes estequiométricas, em que se utilizam para o cálculo as concentrações das espécies e não as correspondentes atividades. Embora as constantes termodinâmicas tenham a grande vantagem de estarem diretamente relacionadas com as funções termodinâmicas - energia livre, entalpia e entropia - nem sempre se aplicam aos problemas reais.

Um exemplo é a formação de complexos pouco estáveis. Um tal complexo, contendo vários ligantes, só se forma na presença de elevada concentração do complexante e como êste é frequentemente iônico (como no presente caso do íon azoteto) existe sempre o problema do conhecimento de coeficientes de atividade individuais ou médios das espécies envolvidas no equilíbrio, num meio de elevada força iônica. A constante termodinâmica, então, não explica satisfatoriamente um equilíbrio que predomina em elevada concentração de eletrólitos porque os coeficientes de atividade podem sofrer um considerável afastamento do valor ideal, unitário.

A solução prática não é a avaliação dos coeficientes de atividade das espécies em equilíbrio, mas estudar os equilíbrios em condições que garantam constância dos coeficientes, cujas variações relativamente pequenas. Essa condição pode ser satisfatoriamente conseguida com o emprego de um meio apresentando concentração elevada e constante de eletrólito, conforme se faz usualmente, com base em observações já do começo do século. ROS SOTTI e ROSSOTTI discutem ⁽⁴⁴⁾ essa idéia antiga de controle de coeficientes de atividade em meio de força iônica constante, a que SILLÉN ⁽³⁸⁾ e sua escola deram considerável ênfase.

Num meio de elevada força iônica um equilíbrio satisfaz à sua correspondente constante estequiométrica mesmo havendo variações apreciáveis nas concentrações das espécies reagentes, justificando-se, pois, o crescente interesse de se trabalhar em tais condições. Algumas considerações serão feitas a seguir.

A constante referente a um equilíbrio estudado em um certo eletrólito de suporte pode, evidentemente, diferir daquela obtida em outro meio. Por exemplo, o equilíbrio de ionização do ácido acético em força iônica 2,25 é expresso pelos seguintes valores de p_K , nos eletrólitos indicados abaixo ⁽⁴⁴⁾, incluindo-se para comparação o valor em força iônica zero ⁽⁴⁵⁾:

NaClO ₄	4,87	NaCl	4,70	
NaBr	4,77	NaNO ₃	4,67	$p_{K0} = 4,76$
KCl	4,77	LiCl	4,64	

A influência de diferentes eletrólitos sobre um equilíbrio se deve a diversos fatores: efeito eletrostático que varia, para eletrólitos do mesmo tipo, com o tamanho dos íons presentes; efeito "salting out" ⁽⁴⁶⁾ resultante da diminuição da atividade do solvente e que afeta, principalmente, as espécies mais hidratadas. Finalmente, outro importante fator é a intera-

ção do eletrólito com as espécies existentes no equilíbrio, conduzindo à formação de pares iônicos ou complexos, fato que pode alterar consideravelmente o valor numérico da constante estequiométrica. Com referência ao exemplo da ionização do ácido acético a contribuição desse último fator seria a diminuição do p_K .

Sendo elevada a concentração do eletrólito de suporte é importante que se escolha um que apresente pequena tendência a interagir com as espécies em equilíbrio. Atualmente se usam, sempre que possível, percloratos de metais univalentes, especialmente o de sódio por ser mais acessível, excluindo-se o de potássio por ser pouco solúvel. É bem conhecida a pequena tendência do íon perclorato a formar complexo, o que justifica seu crescente uso com a referida finalidade. Trabalho recente ⁽⁴⁷⁾ utilizando espectro de Raman mostra não haver formação de complexo com diversos cátions; caso não haja erro de interpretação nas linhas extras de Raman observadas, há evidências de ligeira interação com o íon perclorato nos seguintes casos: Hg^{2+} , Hg_2^{2+} , La^{3+} , Tl^+ , Cd^{2+} , Mg^{2+} e Mn^{2+} . Mais recente ainda é o estudo com íons de metais de transição: pela verificação de ressonâncias nucleares magnéticas ⁽⁴⁸⁾, apenas no caso do Mn^{2+} se verificou certa interação com perclorato, confirmando a conclusão anterior. Medidas potenciométricas e condutométricas evidenciaram fraca associação entre ClO_4^- e íons de Zn^{2+} e Cd^{2+} ⁽⁴⁹⁾. Schwarzenbach e outros ⁽¹²⁾ compilaram dados sobre associação entre perclorato e diversos cátions em vários solventes, mas em meio aquoso apresentam dados quantitativos apenas para a reação com Fe^{3+} e Ce^{3+} .

Apesar dessas observações, o eletrólito de suporte conveniente é ainda um perclorato de metal alcalino. Constituído de um ânion grande com menor tendência a formar par iônico e cátion fortemente eletropositivo, univalente, oferece condições

em que é pequena a tendência a formar complexo ⁽⁵⁰⁾.

Dever-se-ia estudar um equilíbrio na presença de concentrações relativamente pequenas dos reagentes, sendo a força iônica do meio mantida quase que exclusivamente pelo eletrólito de suporte, afim de garantir menores variações nos coeficientes de atividade. Essa condição, entretanto, não é sempre obedecida, especialmente quando os complexos formados não são muito estáveis, sendo necessário aumentar muito a concentração do íon complexante. Numerosos casos se encontram na literatura em que o eletrólito suporte é substituído inteiramente pelo eletrólito complexante, embora mantendo constante a força iônica. Tal substituição de eletrólitos evidentemente não garante a constância dos coeficientes de atividade, pelas razões já enumeradas, havendo pouco estudo a respeito. Mas tudo depende de cada caso particular, havendo casos em que certa modificação do meio não altera apreciavelmente o equilíbrio em questão. Conforme indicam ROSSOTTI e ROSSOTTI ⁽⁵¹⁾ a substituição de um eletrólito suporte de LiCl 3 M por HCl não causa alteração apreciável no coeficiente médio de atividade desse ácido. Realmente, o coeficiente médio do LiCl nessa força iônica, é praticamente igual àquele do HCl, conforme se vê em valores tabelados ⁽⁵²⁾. Entretanto, variações apreciáveis se observam num eletrólito de suporte de NaCl quando o HCl o substitui, havendo substancial modificação do coeficiente do ácido para uma concentração acima de 0,1 M ⁽⁵³⁾. Em KCl, na mesma força iônica, a modificação do coeficiente médio de atividade do ácido é ainda maior. Considerando-se apenas efeitos eletrostáticos, pode-se atribuir ao diâmetro iônico efetivo ^(53, 46) de cada cátion as diferenças de comportamento: o valor atribuível aos íons de hidrogênio é mais próximo daquele dos íons de lítio, seguindo-se pela ordem os de sódio e potássio.

Considerando-se o problema acima e sem entrar em detalhes, pode-se dizer que é prática usual modificar o menos possível o meio iônico onde se estuda um equilíbrio. Por exemplo, se há necessidade de substituição total ou parcial de NaClO_4 por um azoteto, deve-se preferir NaN_3 na substituição, pois a "atmosfera iônica" do meio deve modificar-se menos do que se a substituição fôsse feita por LiN_3 ; análogamente sais de lítio devem ser substituídos por sais de lítio; ácidos fortes podem ser mais convenientemente substituídos por sais de lítio; etc. Tais tipos de substituição podem ou não afetar os coeficientes. Devendo, porém, à carência de estudos detalhados a respeito dos eletrólitos mistos, deixa-se de fazer qualquer correção sobre a alteração de coeficientes de atividade, recaindo os efeitos dessa alteração imprevisível sobre o valor numérico das constantes de equilíbrio determinadas.

O estudo de equilíbrios num meio de elevada força iônica, apesar dos inconvenientes que eventualmente surgem, é ainda a melhor maneira de se estudarem equilíbrios iônicos, sendo mesmo impossível, em alguns casos, outras condições de trabalho. Justifica-se pois, no presente estudo, o emprêgo de um eletrólito de suporte para manter a força iônica nas soluções de azoteto, de elevada concentração. Utilizou-se o azoteto de sódio, juntamente com perclorato de sódio, na força iônica 2,0, para a maioria dos casos, havendo mesmo substituição total do perclorato pelo azoteto. Algumas soluções continham HN_3 formado pela adição de ácido perclórico de concentração conhecida. Em alguns poucos casos trabalhou-se em força iônica mais elevada por ser necessária uma concentração maior de azoteto.

I.A.c. Junções de eletrólitos

Na aplicação quer do método potenciométrico, quer do polarográfico, o inevitável contacto de soluções de eletrólitos pode gerar um potencial de junção frequentemente indeterminável. Como é sabido, recorre-se a pontes salinas saturadas de cloreto de potássio ou nitrato de amônio, contendo íons de mobilidade iônica próximas, com o fim de eliminar ou reduzir a valores desprezíveis tais potenciais.

Para o tipo de trabalho efetuado o que interessa não é a eliminação total do potencial de junção, mas evitar que êsse potencial sofra variações apreciáveis quando na célula polarográfica ou potenciométrica se substituem soluções de perclorato por soluções de azoteto.

O tratamento matemático dos potenciais de junção se simplifica consideravelmente quando duas soluções de dois eletrólitos, em contacto, apresentam as seguintes características: são do mesmo tipo, de preferência uni-univalentes, têm igual concentração e um íon em comum. Essas junções, em caso de eletrólitos uni-univalentes podem ser aproximadamente calculadas pela equação de LEWIS e SARGENT ⁽⁵⁴⁾, caso particular de uma equação geral:

$$E_j = RT/F \cdot \ln \frac{\Delta_2}{\Delta_1} \quad \text{eq. 1}$$

Em tais casos, o potencial de junção depende das condutâncias equivalentes dos dois eletrólitos. Na verdade a equação é válida para baixas concentrações de eletrólitos. Já em soluções 2,M de NaClO_4 , por exemplo, a contribuição do íon de sódio à condutância do eletrólito pode não ser igual àquela do referido íon na solução da mesma concentração, em NaN_3 , mas será

certamente próxima. É possível, pois, basear-se nas considerações acima para se prever satisfatoriamente a ordem de grandeza dos potenciais de junção.

Considerem-se por exemplo, os valores de condutância equivalente de alguns eletrólitos a 25° C, de interesse para o presente trabalho, indicados abaixo ^(55,56):

sal	Λ°	sal	Λ°
NaN ₃	109	KSCN	140
NaClO ₄	110	KNO ₃	144,5
NaSCN	110,5	NaNO ₃	123

Pela equação de LEWIS e SARGENT, a junção de soluções de azoteto e perclorato de sódio em igual concentração causa um potencial de junção que é, teoricamente, da ordem de 0,2 mV, válido para baixas concentrações, servindo apenas para indicar que se deve esperar um valor numérico baixo para êsse potencial. A substituição do íon tiocianato por perclorato é mais conveniente do que por nitrato, pelos dados acima.

No estudo prévio realizado utilizaram-se as seguintes junções:

A solução (a), em estudo, de composição variável, é formada nos casos extremos de NaClO₄ 2,0 M ou NaN₃ 2,0 M e intermediariamente de misturas diversas de perclorato e azoteto que somadas dão sempre a concentração 2,0 M. A solução (a) está em junção com (b) e esta com (c). Medidas polarográficas ou potenciométricas incluem os potenciais, desprezíveis ou não, que surgem dessas duas junções de eletrólitos. Mas, variações de potencial de junção só ocorrem nas junções de (a) com (b), devido

às variações que podem existir na composição do (a), sendo êsse potencial teòricamente da ordem de 0,2 mV, no máximo, como foi visto.

O compartimento (c) pertence ao eletrodo de referência de calomelano, com cloreto de sódio saturado, em vez de cloreto de potássio. Justifica-se o emprêgo de tal eletrodo de referência para evitar precipitação de perclorato de potássio na junção de (b) com (c), havendo exemplo do seu emprêgo na literatura (57).

I.A.d. Potenciais de eletrodo: normal e formal

Para fins do presente trabalho adotou-se a equação de NERNST nas formas indicadas abaixo, aplicáveis a sistema de óxi-do-redução do tipo M^{n+}/M e M^{m+}/M^{n+} . Contra o eletrodo normal de hidrogênio, têm-se para cada um dos sistemas:

$$E_s = E_s^0 + \frac{0,0591}{n_e} \cdot \log C_M \cdot f_{M^{n+}} \quad \text{eq.2}$$

$$E_{s(\text{ox,red})} = E_{s(\text{ox,red})}^0 + \frac{0,0591}{m_e - n_e} \cdot \log \frac{C_{M(\text{ox})}}{C_{M(\text{red})}} \cdot \frac{f_{M^{m+}}}{f_{M^{n+}}} \quad \text{eq.3}$$

Contra um eletrodo de referência em que são possíveis diversas junções de eletrólitos, têm-se:

$$E_s = E_s^0 - E_{\text{ref}} + \sum_{j=1}^n E_j + \frac{0,0591}{n_e} \cdot \log C_M \cdot f_{M^{n+}} \quad \text{eq.4}$$

$$E_{s(\text{ox,red})} = E_{s(\text{ox,red})}^0 - E_{\text{ref}}^0 + \sum_{j=1}^n E_j + \frac{0,0591}{m_e - n_e} \cdot \log \frac{C_{M(\text{ox})}}{C_{M(\text{red})}} \cdot \frac{f_{M(\text{ox})}}{f_{M(\text{red})}} \quad \text{eq.5}$$

As equações acima referem-se ao meio aquoso, a $25,0^{\circ} \text{C}$, o sistema de óxido-redução achando-se presente em eletrólito de suporte não complexante. A convenção empregada nos sinais é a assim chamada "européia".

Conforme já foi visto, cresceu enormemente o emprêgo de constantes estequiométricas referentes a equilíbrios estudados num certo meio iônico. A substituição da "atividade iônica" por "concentração formal" (concentração em fórmulas gramas por litro) se estendeu de modo análogo aos potenciais de eletrodo. É frequente referir-se a potencial formal, E° , de um sistema de óxido-redução, num determinado eletrólito de suporte (complexante ou não), contra determinado eletrodo de referência, tendo tais e tais junções de eletrólitos, segundo o conceito introduzido por SWIFT ⁽⁵⁸⁾. O essencial é que se substituam na equação de NERNST, na forma apropriada, as atividades pelas concentrações.

A constância dos coeficientes de atividade num meio de elevada força iônica justifica o emprêgo dos potenciais formais, visto que a equação de NERNST se mantém para apreciáveis variações nas concentrações dos íons que participam do processo. Os potenciais normais só seriam rigorosamente aplicáveis em condições de diluição infinita, razão pela qual se prefere frequentemente a utilização dos potenciais formais. No presente estudo usou-se a variação de potenciais formais em perclorato de sódio, pela substituição parcial ou total desse eletrólito de suporte por azoteto de sódio, com o fim de avaliar o poder complexante do íon azoteto.

Considerem-se os cátions M^{n+} e M^{m+} , constituindo os dois sistemas de óxido-redução já vistos, aos quais são aplicáveis as equações 4 e 5. Adicionando-se a cada valor de E° todos os termos constantes (coeficientes de atividade, E_{ref} e valores

de E_j) tem-se os correspondentes valores de potenciais formais, $E^{\circ'}$:

$$E_s = E_s^{\circ'} + \frac{0,0591}{n_e} \cdot \log C_M \quad \text{eq.6}$$

$$E_{s(\text{ox,red})} = E_{(\text{ox,red})}^{\circ'} + \frac{0,0591}{m_e - n_e} \cdot \log \frac{C_{M(\text{ox})}}{C_{M(\text{red})}} \quad \text{eq.7}$$

Experimentalmente podem-se determinar os valores de $E^{\circ'}$ para os dois sistemas considerados, a partir de diversas concentrações de M^{n+} e de diversas relações $C_{M(\text{ox})}/C_{M(\text{red})}$. É evidente que as concentrações das espécies eletroativas devam ter valor relativamente pequeno, para que a equação de NERNST seja aplicável, por exemplo, dentro de 1 mV, para ampla faixa de variação daquelas concentrações. A substituição parcial ou total de um eletrólito de suporte por outro pode afetar ou não os coeficientes de atividade dos referidos cátions, dependendo de cada caso, conforme já foi discutido. No estudo de complexos essas variações, caso existam, não podem ser avaliadas, recaindo sobre o valor experimental de $\Delta E^{\circ'}$, a ser visto adiante.

I.A.e. Grau de complexação

Considere-se certa concentração de cátions M^{n+} num eletrólito de suporte não complexante. A substituição parcial ou total dêsse eletrólito, por exemplo NaClO_4 , por um complexante como NaN_3 , conduz à formação de complexos diversos, restando no equilíbrio a concentração $[M^{n+}]$. Designando por C_M a concentração total das diversas possíveis espécies mononucleares em que se acha o metal no número de oxidação n , tem-se na presença do com-

plexante:

$$C_M = [M^{n+}] + [MX_1] + [MX_2] + \dots + [MX_j] \quad (*)$$

ou

$$C_M = [M^{n+}] + \sum_{n=1}^j [MX_n] \quad \text{eq. 8e}$$

No meio não complexante, evidentemente

$$C_M = [M^{n+}] \quad \text{eq. 8f}$$

O poder complexante de diferentes espécies com relação a um cátion pode ser avaliado pela diminuição da concentração inicial desse cátion, considerado num meio não complexante, ao valor de equilíbrio $[M^{n+}]$, em decorrência de certa concentração do ligante. A expressão quantitativa, $F_o(X)$, é a seguinte:

$$F_o(X) = \frac{C_M}{[M^{n+}]} \quad \text{eq. 9}$$

$F_o(X)$ é uma expressão familiar no estudo de complexos, aparecendo em numerosos trabalhos, e que se pode designar por grau de complexação ⁽⁵⁹⁾. Havendo espécies polinucleares o grau de complexação varia com C_M , mas os estudos de tais sistemas fogem ao objetivo do presente trabalho.

É oportuno mostrar como se chega a uma outra forma de $F_o(X)$ utilizável no método de LEDEN e que será também empregada no presente capítulo. Considerem-se os seguintes equilíbrios globais de formação de complexos, que podem existir entre o cátion M^{n+} e o complexante X^- :

(*) Omitiram-se as cargas dos complexos para fins de simplificação.

A constante de formação do complexo de n ligantes é expressa convenientemente na seguinte forma:

$$\beta_n = \frac{[MX_n]}{[M^{n+}][X]^n} \approx \frac{[MX_n]}{[M^{n+}]C_X^n} \quad \text{eq.10}$$

$[X]$ é a concentração do complexante no equilíbrio. A concentração total do complexante, C_X , distribuído em diversas formas, é:

$$C_X = [X] + [MX] + 2[MX_2] + \dots + j[MX_j]$$

ou

$$C_X = [X] + \sum_{n=1}^j n[MX_n] \quad \text{eq.11a}$$

Quando a concentração do complexante é muito maior do que C_M , como é usual no estudo de complexos sucessivos, tem-se:

$$C_X \approx [X] \quad \text{eq.11b}$$

Substituindo-se na equação 8a as concentrações dos complexos pelos seus valores obtidos da constante de formação, equação 10, chega-se à seguinte expressão:

$$C_M = [M^{n+}](1 + \beta_1[X] + \beta_2[X]^2 + \dots + \beta_j[X]^j)$$

ou

$$C_M = [M^{n+}](1 + \sum_{n=1}^j \beta_n[X]^n) \quad \text{eq.8c}$$

Substituindo-se em 9a chega-se finalmente à forma de $F_o(X)$ utilizável para o cálculo de complexos:

$$F_o(X) = 1 + \beta_1[X] + \beta_2[X]^2 + \dots + \beta_j[X]^j$$

ou

$$F_o(X) = 1 + \sum_{n=1}^j \beta_n[X]^n \quad \text{eq.9b}$$

As mesmas considerações se aplicam aos cátions de um metal em dois estados de oxidação, M^{m+} e M^{n+} , em que existe uma

relação inicial $C_{M(ox)}/C_{M(red)}$ em meio não complexante, que se converte em

$$[M^{m+}] / [M^{n+}]$$

pela adição do complexante.

Analogamente ao caso anterior, a relação dessas duas expressões é o grau de complexação do sistema:

$$F_o(X)_{(ox,red)} = \frac{C_{M(ox)}}{C_{M(red)}} \cdot \frac{[M^{n+}]}{[M^{m+}]} \quad \text{eq.12a}$$

ou seja

$$F_o(X)_{(ox,red)} = \frac{F_o(X)_{(ox)}}{F_o(X)_{(red)}} \quad \text{eq.12b}$$

Diferentemente do caso anterior, o grau de complexação $F_o(X)_{(ox,red)}$ pode ter valor numérico igual, superior ou inferior a 1, dependendo da extensão com que foram complexados os cátions de um ou outro estado de oxidação. No outro sistema a complexação dos cátions M^{n+} conduz a valores de $F_o(X)$ sempre superiores ao unitário.

I.A.f. Determinação do grau de complexação por medidas potenciométricas

Pela complexação o potencial de um eletrodo, E_s , sofre modificação para E_x , relacionado com o mesmo E_s^0 e a concentração dos cátions M^{n+} e M^{m+} existentes no equilíbrio de dissociação dos complexos. As equações 6 e 7 se convertem em:

$$E_x = E_s^0 + \frac{0,0591}{n_e} \cdot \log[M^{n+}] \quad \text{eq.13}$$

$$E_{x(ox,red)} = E_s^{o'}(ox,red) + \frac{0,0591}{m_e - n_e} \cdot \log \frac{[M^{m+}]}{[M^{n+}]} \quad \text{eq.14}$$

Portanto, o conhecimento dos valores experimentais de $E_s^{o'}$ e E_x permite conhecer as concentrações dos cátions no equilíbrio de dissociação dos complexos, relacionados com o grau de complexação. A combinação da equação 13 com 9a, e 14 com 12a, conduz às seguintes expressões:

$$E_x = E_s^{o'} + \frac{0,0591}{n_e} \cdot \log C_M - \frac{0,0591}{n_e} \cdot \log F_o(X) \quad \text{eq.15}$$

$$E_{x(ox,red)} = E_s^{o'}(ox,red) + \frac{0,0591}{m_e - n_e} \cdot \log \frac{C_{M(ox)}}{C_{M(red)}} - \frac{0,0591}{m_e - n_e} \cdot \log F_o(X)_{(ox,red)} \quad \text{eq.16}$$

Para a concentração unitária de C_M ou relação unitária de $C_{M(ox)}/C_{M(red)}$, os valores de E_x se convertem nos correspondentes potenciais formais de cada sistema:

$$E_x^{o'} = E_s^{o'} - \frac{0,0591}{n_e} \cdot \log F_o(X) \quad \text{eq.17a}$$

$$E_{x(ox,red)}^{o'} = E_s^{o'} - \frac{0,0591}{m_e - n_e} \cdot \log F_o(X)_{(ox,red)} \quad \text{eq.18a}$$

de onde se obtém:

$$\Delta E_{x,s}^{o'} = E_x^{o'} - E_s^{o'} = - \frac{0,0591}{n_e} \cdot \log F_o(X) \quad \text{eq.17b}$$

$$\begin{aligned} \Delta E_{x,s(ox,red)}^{o'} &= E_{x(ox,red)}^{o'} - E_{s(ox,red)}^{o'} = \\ &= - \frac{0,0591}{m_e - n_e} \cdot \log F_o(X)_{(ox,red)} \quad \text{eq.18b} \end{aligned}$$

Estas duas últimas equações permitem a utilização do método potenciométrico para estudo da formação de complexos. Dispondo-se de diversos valores experimentais de $F_o(X)$ para os cátions M^{n+} , em diversas concentrações do complexante, podem-se calcular as constantes de formação de complexos sucessivos pela utilização de um processo apropriado, como o de LEDEN (59,60).

Para sistemas do tipo M^{m+}/M^{n+} o estudo dos complexos requer também o conhecimento de $F_o(X)_{(red)}$, para os cátions M^{n+} , pela aplicação da equação 17b ao sistema M^{n+}/M . A substituição desses valores de $F_o(X)_{(red)}$ e dos correspondentes $F_o(X)_{(ox,red)}$ na equação 12b permite calcular $F_o(X)_{(ox)}$, referente aos cátions M^{m+} , com os quais se pode chegar as constantes de formação dos complexos. No presente trabalho o problema da avaliação de $F_o(X)_{(ox)}$ apareceu no estudo prévio dos sistemas $Cu(II)/Cu(I)$ e $Fe(III)/Fe(II)$.

I.A.g. Avaliação do número de ligantes

Admitindo que na reação entre os íons M^{n+} e M^{m+} com o complexante X se forme quantitativamente um só complexo de n (ou n_{red}) ligantes e, respectivamente, de n_{ox} ligantes, sendo unitária a concentração desses complexos, pode-se chegar a duas expressões pela combinação da equação 10 com as equações 13 e 14:

$$E_x^{o'} = E_s^{o'} - \frac{0,0591}{n_e} \cdot \log \beta_n - n \frac{0,0591}{n_e} \cdot \log C_x \quad \text{eq.19}$$

$$E_{x(ox,red)}^{o'} = E_{s(ox,red)}^{o'} - \frac{0,0591}{m_e - n_e} \cdot \log \frac{\beta_{n(ox)}}{\beta_{n(red)}} - (n_{ox} - n_{red}) \frac{0,0591}{m_e - n_e} \cdot \log C_x \quad \text{eq.20}$$

Estas equações mostram a relação entre os potenciais formais dos dois sistemas de óxido-redução com a concentração do complexante. A variação do $E_x^{0'}$ com o logaritmo da concentração do complexante é expressa pelos seguintes cocientes diferenciais:

$$\frac{d E_x^{0'}}{d \log C_x} = - n \frac{0,0591}{n_e} \quad \text{eq.21a}$$

$$\frac{d E_{x(\text{ox,red})}^{0'}}{d \log C_x} = - (n_{\text{ox}} - n_{\text{red}}) \frac{0,0591}{m_e - n_e} = - \Delta n \frac{0,0591}{m_e - n_e} \quad \text{eq.22a}$$

Usualmente se pode calcular n (ou Δn) com dois valores experimentais de $E_x^{0'}$ obtidos de duas concentrações do complexante:

$$\frac{(\Delta E^{0'})_{x,x'}}{\Delta \log C_x} = - n \frac{0,0591}{n_e} \quad \text{eq.21b}$$

$$\frac{(\Delta E^{0'})_{x,x'(\text{ox,red})}}{\Delta \log C_x} = - \Delta n \frac{0,0591}{m_e - n_e} \quad \text{eq.22b}$$

O caso visto acima não se enquadra perfeitamente no presente estudo do íon azoteto, onde é favorecida a formação sucessiva de complexos. Em tal caso somente em elevada concentração do complexante é que se tem, usualmente, a predominância de uma única espécie, a de número máximo de ligantes, caso em que se podem aplicar rigorosamente as equações 21b ou 22b e, em seguida, as equações 19 ou 20, para calcular β_n .

A formação sucessiva de complexos fica evidenciada quando se colocam em gráfico os diversos valores de $E_x^{0'}$ contra $\log C_x$: obtém-se uma curva, em vez de uma reta de coeficiente angular previsto pelas equações 21b e 22b. A utilização dessas

equações para calcular n e Δn , no caso de complexos sucessivos, pode ser feita com um incremento suficientemente pequeno de $\log C_X$. Entretanto não se pode esperar comumente números inteiros para os valores calculados, porque existem espécies com diferentes números de ligantes, em diferentes porcentagens. Fala-se então em número médio de ligantes, $\bar{n}$, que se pode exprimir como sendo a relação entre o valor de X (em moles por litro) ligado ao total das espécies derivadas do cátion metálico, e a concentração total C_M ⁽⁵⁹⁾:

$$\bar{n} = \frac{\sum_{n=1}^j n [MX_n]}{C_M} \quad \text{eq.23}$$

No sistema M^{m+}/M^{n+} tem-se, evidentemente, a diferença

$$\Delta \bar{n} = \bar{n}_{\text{ox}} - \bar{n}_{\text{red}} \quad \text{eq.24}$$

O número médio de ligantes, como o grau de complexação, permite também avaliar a extensão com que um cátion foi complexado.

O método de BJERRUM para calcular constantes de formação de complexos sucessivos utiliza-se de valores experimentais de $\bar{n}$, diferentemente do método de LEDEN que emprega valores de $F_0(X)$. Entretanto a função $\bar{n}$ pode ser útil ao método de LEDEN quando se torna necessário avaliar $[X]$ em aproximações sucessivas, a partir de C_X . O método de FRONAEUS utiliza simultaneamente as funções $F_0(X)$ e $\bar{n}$. Discussão sobre esses métodos foi feita por SULLIVAN e HINDMAN ⁽⁶⁰⁾.

I.A.h. Equações da polarografia

Em polarografia utiliza-se o deslocamento que sofre o potencial de meia onda da espécie em estudo, pela adição do complexante, passando de um valor $(E_{1/2})_S$ para um valor $(E_{1/2})_X$.

As equações são comparáveis com aquelas obtidas para as medidas potenciométricas, por serem os potenciais de meia onda num dado eletrólito de suporte aproximadamente iguais, em valor numérico, aos potenciais formais do amálgama, em sistemas M^{n+} , e aos potenciais formais em sistemas M^{m+}/M^{n+} .

A diferença, frequentemente pequena, surge dos diferentes coeficientes de difusão das formas oxidadas e reduzidas, relacionadas no processo polarográfico. Em outras palavras, a constante de ILKOVIC

$$k_I = 607n_e D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \quad \text{eq.25}$$

para a forma oxidada é usualmente diferente daquela da forma reduzida. Entretanto uma diferença de 4% entre as referidas constantes, para $n_e = 1$, provoca uma variação de apenas 1 mV entre o potencial formal e o de meia onda do mesmo sistema. Por isso, em numerosos casos, empregam-se em polarografia equações simplificadas, análogas às da potenciometria, desprezando-se termos contendo relações de constante de ILKOVIC.

O texto de KOLTHOFF e LINGANE ⁽⁴¹⁾ trata extensamente do assunto. Limitou-se a exposição, pois, à simples apresentação das principais equações numa forma conveniente para o presente trabalho, tendo em vista, especialmente, as considerações sobre potenciais formais e grau de complexação. Outras equações da polarografia serão mostradas oportunamente.

Finalmente, é necessário esclarecer que ao se falar de potencial formal de um sistema $M^{n+}/M(Hg)$, aplicável à polarogra

fia, entende-se que para a forma reduzida se mantem ainda o conceito de atividade unitária do metal ~~no~~ amálgama, em condições de diluição infinita. A substituição da atividade por concentração na equação de NERNST só se deve fazer para os íons presentes no meio aquoso que tem certa força iônica, mantida pelo eletrólito de suporte. Essa força iônica, evidentemente, não afeta a atividade do mercúrio nem do metal nêle dissolvido. Além disso, sendo pequena a concentração dos cátions reduzidos num processo polarográfico usual, o amálgama que se forma está suficientemente diluido para não se ter que considerar coeficientes de atividade tanto do solvente, o mercúrio, quanto do soluto, o metal.

A partir de equações usuais da polarografia obtiveram-se as seguintes equações, utilizadas no presente trabalho:

$$(E_{1/2})_X - (E_{1/2})_S = (\Delta E_{1/2})_{X,S} = -\frac{0,0591}{n_e} \cdot \log F_o(X) - \frac{0,0591}{n_e} \cdot \log \frac{k_{I(X)}}{k_{I(S)}} \quad \text{eq.26a}$$

$$\Delta(E_{1/2})_{X,S} \approx -\frac{0,0591}{n_e} \cdot \log F_o(X) = \Delta E_{X,S}^{O'}(M, Hg) \quad \text{eq.26b}$$

$$\begin{aligned} (E_{1/2})_{X(ox,red)} - (E_{1/2})_{S(ox,red)} &= (\Delta E_{1/2})_{X,S(ox,red)} = \\ &= -\frac{0,0591}{m_e - n_e} \cdot \log F_o(X)_{(ox,red)} - \frac{0,0591}{m_e - n_e} \cdot \log \frac{k_{I,X(ox)} \cdot k_{I,S(red)}}{k_{I,S(ox)} \cdot k_{I,X(red)}} \end{aligned} \quad \text{eq.27a}$$

$$(\Delta E_{1/2})_{X,S(ox,red)} \approx -\frac{0,0591}{m_e - n_e} \cdot \log F_o(X)_{(ox,red)} = \Delta E_{X,S(ox,red)}^{O'} \quad \text{eq.27b}$$

$$\frac{n_e(\Delta E_{1/2})_{x,x'}}{0,0591 \cdot \Delta \log C_x} = -n \approx -\bar{n} \quad \text{eq.28}$$

$$\frac{(m_e - n_e)(\Delta E_{1/2})_{x,x'}(ox,red)}{0,0591 \cdot \Delta \log C_x} = -\Delta n \approx -\Delta \bar{n} \quad \text{eq.29}$$

O critério de redução polarográfica reversível, empregado na maioria das medidas, foi o cálculo do coeficiente angular da onda polarográfica, por medidas na região do $E_{1/2}$, expressa pela seguinte relação, a $25,0^\circ \text{ C}$:

$$\frac{\Delta E}{\Delta \log \frac{i}{i_d - i}} = -\frac{0,0591}{n_e} = -\frac{0,0591}{m_e - n_e} \quad \text{eq.30}$$

I.B. AVALIAÇÃO DO PODER COMPLEXANTE DO ÍON AZOTETO

I.B.a. Emprêgo do azoteto de sódio como eletrólito de suporte em polarografia

Conforme é comentado por LATIMER ⁽⁶¹⁾, o HN_3 pode comportar-se em meio aquoso quer como poderoso oxidante, quer como poderoso redutor. Com base em tais dados, referentes aos potenciais de óxido-redução de diferentes sistemas envolvendo N_3^- e HN_3 , não se deveria poder, aparentemente, utilizar o íon azoteto em eletrólito de suporte, principalmente em solução ácida. Assim, com o íon N_3^- atuando como redutor, dever-se-ia obter onda anódica em toda a região de potencial normalmente empregada em polarografia, com formação de nitrogênio. Ao contrário, o HN_3 como oxidante, deveria proporcionar onda catódica, sofrendo redução polarográfica ao cátion amônio ou a uma mistura deste íon com nitrogênio, num potencial bem positivo; o íon N_3^- , num potencial mais negativo, poderia sofrer, também, tal processo de redução.

Embora os conteúdos de energia livre sejam elevados, o íon N_3^- e a molécula HN_3 são relativamente pouco reativos em meio aquoso, resistindo à ação menos enérgica de agentes oxidantes e redutores ⁽⁶²⁾. Esta baixa reatividade, mesmo para processos eletrolíticos, faz com que azotetos solúveis possam ser utilizados como eletrólito de suporte em polarografia.

Observou-se, por exemplo, no presente trabalho, em e-

letrólito de suporte de azoteto de sódio 2,0 M, não acidulado, onda anódica de dissolução do mercúrio, análoga à observada para outros íons que formam complexo ou composto insolúvel com Hg^{2+} e Hg_2^{2+} , já utilizada na determinação de azoteto (6', 63). Verificou-se também que na região de -0,1 a -1,55 V, vs.ECS(NaCl), se podem obter polarogramas, visto ser perfeitamente corrigível a corrente residual observada. Em potenciais mais negativos que -1,6 V tem início um processo de redução, provavelmente do íon azoteto, impedindo sua utilização em eletrólito de suporte, nessa região de potencial (gráfico I.1).

Em eletrólito de suporte de azoteto contendo apreciável teor de HN_3 observa-se também a onda de dissolução anódica cujo início e intensidade dependem exclusivamente da concentração efetiva de azoteto e não da acidez, como já se comprovou. A corrente residual em potenciais mais negativos que -0,65 V é, entretanto, apreciável, mas ainda possível de corrigir em numerosos casos. O gráfico mostra também a corrente residual de eletrólito de suporte 1,6 M em azoteto e 0,4 M em HN_3 , bem maior que a do azoteto não acidulado. Na região de -0,6 a 1,0 V deve ocorrer processo lento de redução do HN_3 , por ser a onda obtida muito pequena em relação à concentração da forma ácida. Não parece que tal onda seja devida a impurezas presentes no azoteto de sódio, porque é sempre observada em produtos de diversas procedências, purificados ou não.

Sendo o eletrólito de suporte considerado, um tampão, a forma ácida HN_3 constitui elevada reserva de íons de hidrogênio, os quais proporcionam onda que se confunde com a referente à lenta redução do HN_3 .

A presença, no eletrólito de suporte acidulado de íons metálicos como Mn^{2+} , Co^{2+} e Zn^{2+} , que são reduzidos num potencial mais negativo, produz onda catalítica de intensidade muito

elevada, fenômeno que não se observa em azoteto não acidulado. A onda catalítica poderia, entre outras possibilidades, ter sua origem na rápida reação do HN_3 , atuando como oxidante, sobre o metal depositado, regenerando a espécie eletroativa que seria novamente reduzida e assim sucessivamente. O fenômeno merece ser estudado oportunamente, pois foge aos objetivos do presente trabalho. Pode-se adiantar, por exemplo, que deve ser possível o aproveitamento da onda catalítica com fins analíticos. Assim, íons de Cd^{2+} e Ni^{2+} não dão onda catalítica, ao contrário do observado com Co^{2+} e Zn^{2+} .

I.B.b. Reação com íons de tálio(I)

É bem conhecida a pequena tendência do tálio(I) a formar complexo, sendo seu potencial de meia onda pouco afetado pela natureza do eletrólito de suporte. Esse fato e também a sua redução polarográfica reversível, em região de potencial mais empregada, têm permitido o seu uso frequente para fins de referência e controle. Resolveu-se, pois, iniciar o estudo prévio com polarogramas de tálio em azoteto e perclorato.

A adição de tálio a soluções contendo azoteto conduz à precipitação de TlN_3 , cujo valor termodinâmico do produto de solubilidade é $2,2 \cdot 10^{-4}$, determinado por SUSUKI ⁽⁶⁵⁾. Há também formação da espécie de um ligante, cuja constante, β_1^0 , é 2,4 ⁽⁶⁶⁾ ou 2,5 em força iônica não determinada ⁽⁵³⁾.

O produto de solubilidade um tanto elevado e o fato de haver associação iônica, são fatores que aumentam a solubilidade de azoteto de tálio. Assim, obtiveram-se em azoteto de sódio polarogramas com tálio em concentração superior a 0,1 mM,

permitindo determinar valores precisos de $E_{1/2}$.

A modificação do $E_{1/2}$ ao se substituir perclorato 2,0 M. por azoteto de igual concentração foi de apenas 29 mV, correspondendo ao grau de complexação de $3,1 \pm 0,1$ (*), obtido pela equação 26b, página 24. Em azoteto 1,5 M avaliou-se $F_0(X)$ em $2,1 \pm 0,1$. Estes valores mostram a pequena tendência do tálio a ser complexado. Pode-se calcular que em 1,5 M apenas 32% dos íons de tálio se acham complexados, passando a 48% em azoteto 2,0 M.

O número médio de ligantes calculado entre estas duas concentrações de azoteto (equação 28, página 25) foi superior ao unitário, $1,35 \pm 0,14$ (**). Nota-se pois que, além da espécie TlN_3 , estudada por outros autores, há também espécies contendo dois ou mais ligantes. Em analogia com tiocianato cumpre citar que SILLÉN et al.⁽¹²⁾ compilaram dados para a reação tálio-tiocianato que incluem a formação de complexos fracos contendo até quatro ligantes.

Cumpre ainda mencionar a estabilização de tálio(III) em soluções de azoteto concentradas (acima de 4 M), contendo HN_3 para abaixar o pH e evitar hidrólise. Tais soluções, apresentando cor amarela, foram obtidas por oxidação das soluções de tálio(I) com PbO_2 (ver página 42).

(*) Os desvios indicados para $F_0(X)$ e $\bar{n}$, ao longo de todo o trabalho preliminar, foram calculados com base numa suposta incerteza de 1 mV nos valores de $E_{1/2}$ ou $\Delta E_{1/2}$. Observou-se porém que essa incerteza é usualmente inferior ao valor indicado.

Tabelas no fim desta parte reúnem diversos dados experimentais.

(**) As mesmas equações simplificadas foram utilizadas nos demais estudos polarográficos relatados nesta parte.

I.B.e. Reação com íons de cádmio(II)

A redução polarográfica dos íons de cádmio em soluções de azoteto dão onda bem definida, reversível. Não se observou o aparecimento de máximo, talvez por conterem as soluções traços de substância com atividade capilar.

Pela substituição total do perclorato por azoteto, observou-se uma diminuição de 10% na corrente limite e um deslocamento de 144 mV no valor inicial de $E_{1/2}$, correspondendo ao valor de $7,4 \cdot 10^4$ para $F_0(X)$. O cálculo do número médio de ligantes entre as concentrações 1,7 e 2,0 M de azoteto foi $4,77 \pm 0,47$, superior a quatro ligantes, indicando haver espécie com cinco ou mesmo seis ligantes. Como o desvio por mV é grande, calculou-se $\bar{n}$ entre as concentrações 1,0 e 2,0 M de azoteto, achando-se $4,34 \pm 0,11$, valor ainda superior a quatro.

É interessante mostrar a diferença de comportamento entre o azoteto e o tiocianato, evidenciado por estudo de DE FORD, HUME e CAVE⁽⁴³⁾. O estudo foi feito em força iônica 2,0, porém mantida com nitrato de potássio em substituição ao tiocianato de potássio, à temperatura de 30,0° C. Revelou a presença de complexos até quatro ligantes; o $F_0(X)$, na substituição total do nitrato por tiocianato, foi igual a $1,3 \cdot 10^5$. Não sendo esse trabalho com tiocianato feito nas condições experimentais do presente estudo, resolveu-se repetir alguns polarogramas em soluções de força iônica 2,0, mantida com perclorato de sódio, em lugar de nitrato de potássio, e a 25,0° C. O grau de complexação máximo obtido foi $4,1 \cdot 10^5$, superior, portanto, ao observado pelos referidos autores. O número médio de ligantes entre as concentrações de tiocianato 1,0 e 2,0 M e 1,5 e 2,0 M foram respectivamente $3,37 \pm 0,11$ e $3,52 \pm 0,27$. Sendo esses valores bem inferiores a quatro, fica pouco provável a existência de espécies de

cinco ou seis ligantes, evidenciando um comportamento diferente do azoteto, inclusive quanto ao grau de complexação.

I.B.d. Reação com íons de zinco(II)

Obteve-se onda bem definida em eletrólito de suporte contendo azoteto. Entretanto, diferentemente dos de cádmio, os íons de zinco não sofreram redução reversível, conforme se evidenciou pelo critério usual baseado na inclinação da onda polarográfica. Em triton X 100 ou gelatina, 0,01%, obteve-se o valor de 0,036 V pela equação 30, em vez de 0,029 V que é o valor teórico para a redução envolvendo dois eletrons por íon, a 25,0° C.

Irreversibilidade na redução polarográfica do zinco, em eletrólitos de suporte de amônia e hidróxido de sódio, foi observada por FURMAN ⁽⁶⁷⁾, pela não coincidência do valor de $E_{1/2}$ da onda catódica usual com aquêle da onda anódica obtida com o amálgama de zinco, em cada eletrólito de suporte. O caso do azoteto deve ser análogo ao dêsses eletrólitos.

Havendo irreversibilidade na redução polarográfica, o método deixa de ser recomendável ao estudo de complexos. Isto porque, não sendo constante a sobrevoltagem do íon, em todos eletrólitos de suporte, a variação de $E_{1/2}$ observada pode não indicar o verdadeiro valor de $F_0(X)$. Apesar disso, há na literatura referência de tal estudo ⁽³³⁾.

Apenas como valor comparativo aproximado, determinou-se o $E_{1/2}$ do zinco em perclorato e azoteto. Na substituição total de um eletrólito pelo outro, ambos 2,0 M, observou-se diferença de 120 mV para o $(\Delta E_{1/2})_{X,S}$, que é bem maior do que a de

76 mV observado na substituição de KNO_3 2,0 M por KSCN 2,0 M, conforme estudo de FRANK e HUME (68). Para a complexação do tio cianato o $F_o(X)$ é $3,7 \cdot 10^2$ e no presente caso do azoteto, $1,1 \cdot 10^4$, ou seja, trinta vezes maior.

I.B.e. Reação com íons urânio

A solução amarela de perclorato de urânio em azoteto 0,6 M ou 1,6 M (em força iônica 2,0) apresenta apenas uma única onda, bem definida. O eletrólito de suporte deve conter HN_3 para prevenir a precipitação de sal básico ou diuranato. A redução polarográfica é reversível, passando a urânio(V), conforme o teste usual para calcular o número de elétrons envolvidos na redução. A corrente de difusão diminuiu de 17% ao se aumentar a concentração do eletrólito de suporte de 0,6 M para 1,6 M. Comparando-se para esse último eletrólito de suporte, 0,4 M em HN_3 , as correntes de difusão determinadas para as concentrações 3,0. 0,3 e 0,06 mM de urânio, observou-se proporcionalidade entre i_d e C_M . Outra experiência mostrou que a redução, à metade, da concentração de HN_3 , não afeta, praticamente, a corrente de difusão.

Os potenciais de meia onda, de UO_2^{2+} 1 mM, observados em eletrólito de suporte 0,6 M e 1,6 M em azoteto (concentração livre) são, respectivamente -0,399 V e -0,428 V, distando, no último caso, 0,25 V do $E_{1/2}$ da onda do ferro(III), como se pode verificar no gráfico I.2.. Com base nesses valores de $E_{1/2}$ calculou-se o valor de $1,15 \pm 0,04$ para Δn . Em azoteto 0,6 M também se verificou que o valor de $E_{1/2}$ praticamente independe do pH, ao variar o teor de HN_3 de 0,12 a 0,6 e 0,9 M. Apesar de pe

quena, a variação do pH já seria suficiente para afetar o valor do $E_{1/2}$, reproduzível dentro de 1 mV.

O texto de KOLTHOFF e LINGANE ⁽⁴¹⁾ traz diversas informações sobre o comportamento polarográfico do cátion urânico. Nas condições mais favoráveis de acidez (pH 2 a 4) se obtém, em baixa força iônica, numa primeira etapa, redução reversível ao cátion UO_2^+ , com $E_{1/2}$ -0,18 V vs ECS(KCl), independente do pH. Em meio pronunciadamente ácido aumenta a tendência do urânio(V) a se desproporcionar em urânio(IV) e (VI), falseando os resultados analíticos baseados na primeira onda. Aconselha-se em tais casos, utilizar a corrente de difusão total a fim de poder alcançar proporcionalidade entre i_d e C_M , com o eventual inconveniente de utilizar grande faixa de potencial.

Ao tentar reproduzir esses resultados em perclorato 2,0 M, contendo ácido perclórico 0,01 M, obtiveram-se duas ondas mal definidas, muito próximas. A primeira onda, com $E_{1/2}$ ao redor de -0,19 V, apresentou corrente limite cerca de 20% menor que aquela obtida em azoteto 0,6 M, devendo a redução conduzir ao grau de oxidação (V), como ocorre em baixa força iônica. A acidez empregada parece não ser a ideal para essa força iônica, sendo necessário estudo mais detalhado.

Por não ficar definida a primeira onda polarográfica em perclorato 2,0 M, não se aproveitou seu valor de $E_{1/2}$ para calcular o grau de complexação do sistema U(VI)/U(V) no eletrólito de suporte de azoteto. Presume-se, porém, serem elevados os graus de complexação dos íons de urânio nos dois referidos estados de oxidação, em azoteto. Isto é evidenciado pelo deslocamento da primeira onda, com o aumento da concentração de azoteto, para potenciais mais negativos e também pelo fato de não se encontrar a segunda onda do urânio até o potencial de -1,5 V. Parece haver estabilização de urânio(V) nas soluções de azoteto,

Gráfico I.2. Polarograma de ferro(III) 2 mM e urânio(VI) 1 mM em eletrólito de suporte de NaH_2PO_4 1,6 M, H_2SO_4 0,4 M, NaClO_4 0,4 M.

em torno do pH 5.

Algumas observações do presente estudo mostram possibilidade de estudar a redução do cátion uranilo em eletrólito de suporte de azoteto, com fins analíticos. Dever-se-ão obter polarogramas em diversas concentrações de azoteto, em diferentes va

lores de pH e averiguar se a proporcionalidade entre i_d e C_M se mantem numa faixa ampla de concentração de urânio. Assim se poderá escolher a composição do eletrólito de suporte de azoteto, caso os resultados indiquem a real conveniência de sua utilização para a determinação de urânio.

I.B.f. Reação com íons de ferro(III) e ferro(II)

A intensa coloração vermelha observada pela adição de azoteto a íons Fe^{3+} é o exemplo mais conhecido da analogia existente entre N_3^- e SCN^- . As espécies FeN_3^{2+} e $FeSCN^{2+}$ têm seu máximo de absorção no mesmo comprimento de onda, $440\text{ m}\mu$ ⁽¹⁷⁾. As referências bibliográficas da reação ferro(III)-azoteto, mencionadas na introdução, tratam quase que exclusivamente da formação da espécie FeN_3^{2+} e aplicação analítica da coloração vermelha resultante.

Para os íons de ferro(II) nada consta na literatura, quanto à formação de complexos, com o íon azoteto. Presume-se da regra de IRVING e WILLIAMS ⁽⁶⁹⁾ que se deve esperar pequena tendência a formar par iônico ou complexo. Esta regra, relacionada com os potenciais de ionização e que tem poucas exceções, estabelece a seguinte ordem de magnitude da constante de formação de complexos, para um mesmo ligante, com os cátions:

De fato, mostrou-se no presente estudo preliminar que o grau de complexação dos íons de cobre(II) em soluções de azoteto é bem superior aos de zinco. Outros dados mostram que a constante do par iônico NiN_3^+ é maior do que a do CoN_3^+ , sendo respectivamente 6,6 e 5,5, em força iônica 1,0 ⁽⁷⁰⁾. Dados de

OSTACOLI ⁽²¹⁾ mostram ser a espécie CuN_3^+ muito mais estável que a correspondente do níquel e cobalto, sendo da ordem de 10^2 . A regra foi mantida para os quatro últimos cátions da série acima, devendo certamente estender-se aos íons Fe^{2+} e Mn^{2+} . TANAKA e TAKAMURA ⁽⁷¹⁾ e T. WILLIAMS ⁽⁷²⁾ determinaram e reuniram valores de constantes de formação da espécie de um ligante de tiocianato, com os cátions da referida série, exceto Fe^{2+} e Mn^{2+} . Quanto aos íons Fe^{2+} LAURENCE ⁽⁷³⁾ não observou formação de complexo com SCN^- , o que está de acordo com a regra de IRVING e WILLIAMS.

Estas considerações são importantes porque neste trabalho prévio não se determinou o grau de complexação dos íons de ferro(II) nas soluções de azoteto, mas apenas o do sistema Fe(III)/Fe(II) . Se for pequeno o grau de complexação dos íons de ferro(II), tendendo para o valor unitário, o valor experimental de $F_o(X)_{(\text{ox,red})}$ será da ordem de grandeza do grau de complexação dos íons de ferro(III) (equação 12b, pag. 18).

Em soluções ácidas de azoteto o ferro(III) apresenta onda bem definida, reversível, de redução ao estado (II), sendo o $E_{1/2}$ igual a -0,175 V, em azoteto 1,6 M (gráfico I.2). Em eletrólito não complexante o potencial formal do sistema Fe(III)/Fe(II) é mais positivo do que o do sistema Hg(I)/Hg , obtendo-se, em tais soluções, apenas a onda de dissolução anódica do mercúrio. Resolveu-se, pois, no presente estudo, determinar graus de complexação do referido sistema unicamente por medidas potenciométricas. As soluções continham diferentes relações de concentrações de ferro(III) e ferro(II), sendo o E_s^0 calculado pela equação 7, pag. 15. Os graus de complexação, $F_o(X)_{(\text{ox,red})}$, para as concentrações 0,6 M e 1,6 M de azoteto são respectivamente $4,24 \pm 0,18 \cdot 10^{-9}$ e $9,02 \pm 0,53 \cdot 10^{-10}$ (equação 18b, pag. 19), mostrando grande tendência do íon azoteto a complexar preferencialmente os cátions Fe^{3+} .

Para diminuir o erro resultante de inevitável oxidação de ferro(II), alterando a relação $[\text{Fe(III)}]/[\text{Fe(II)}]$, trabalhou-se com concentrações um pouco maiores de sais de ferro, tomando-se, também, outras precauções (ver parte experimental). Havendo complexação, essas concentrações de sais de ferro podem alterar a concentração do eletrólito de suporte, que deve ser corrigida. Sem levar isso em conta, calculou-se o número médio de ligantes como sendo 3,1, entre as referidas concentrações de azoteto, servindo como uma primeira aproximação (ver equações 22b, 23 e 24, pags. 21 e 22).

O valor experimental de $\Delta\bar{n}$, próximo de um número inteiro, sugere várias interpretações quanto à composição do sistema, capazes de explicar êsse valor. Serão a seguir discutidas as interpretações dêsse valor experimental, que à primeira vista pareceram mais plausíveis.

Primeiramente admitiu-se a formação quantitativa da espécie FeN_3^+ , com os íons Fe^{2+} , e do complexo $\text{Fe(N}_3)_4^-$, com a forma oxidada. Com base nessa suposição, reavaliaram-se a seguir as concentrações de azoteto nos dois eletrólitos de suporte (duas soluções de estudo em cada caso), visto haver consumo do complexante para formar os referidos complexos; as concentrações 0,6 M e 1,6 M foram reavaliadas chegando-se, respectivamente, aos valores médios de 0,556 M e 1,55 M. Recalculando-se $\Delta\bar{n}$ obteve-se o valor de $3,00 \pm 0,04$ ligantes que seria mais exato do que aquele obtido em primeira aproximação, 3,1. Verificou-se então que a presente interpretação só seria válida para um valor numérico relativamente alto da constante de formação da espécie FeN_3^+ , para que $\bar{n}_{\text{red}}$ tendesse para 1,0. Por exemplo, o valor numérico de 10, superior àqueles referentes ao cobalto e níquel, conduz ao valor de apenas 0,83 para $\bar{n}_{\text{red}}$ (equação 23) e ao valor 3,17 para $\Delta\bar{n}$ (equação 24), distanciado do valor experimental,

mas ainda aceitável. Entretanto um valor de $\beta_{1(\text{red})}$ igual a 4, coerente com a regra de IRVING e WILLIAMS, conduz aos valores ainda mais discrepantes de $\bar{n}_{\text{red}}$ e $\Delta\bar{n}$, respectivamente 0,77 e 3,23. Além do mais, as duas medidas experimentais de $(E_{1/2})_x$ só permitem chegar a valores coerentes de $\beta_{4(\text{ox})}$ quando $\beta_{1(\text{red})}$ tende para um valor numérico superior a 10, em inteiro desacôrdo com a regra de IRVING e WILLIAMS. A presente interpretação, a princípio plausível, foi inteiramente rejeitada, à luz das observações feitas.

Noutra interpretação do valor experimental de $\Delta\bar{n}$, admitiu-se como sendo inteiramente desprezível a formação de complexo entre N_3^- e os cátions Fe^{2+} . Assim, $\bar{n}_{\text{red}}$ seria igual a zero, enquanto $\Delta\bar{n}$ seria numericamente igual a $\bar{n}_{\text{ox}}$, isto é, 3,0 ligantes. O ferro(III) nas soluções de azoteto estaria então, quantitativamente, na forma de $\text{Fe}(\text{N}_3)_3$, entre as concentrações 0,6 M e 1,6 M de azoteto. As concentrações efetivas do complexante, com base na presente hipótese, seriam (em média) 0,572 M e 1,57 M. Recalculando-se $\Delta\bar{n}$ com êsses valores reajustados, chega-se ao valor mais correto de $3,05 \pm 0,04$ ligantes. Tendendo a zero $\beta_{1(\text{red})}$, os valores de $F_o(X)_{(\text{ox}, \text{red})}$ se tornam numericamente iguais aos de $F_o(X)_{(\text{ox})}$. Em cada uma das duas concentrações de azoteto (0,572 M e 1,57 M), o grau de complexação é, respectivamente, $4,24 \pm 0,18 \cdot 10^9$ e $9,02 \pm 0,53 \cdot 10^{10}$, permitindo chegar, com um desvio de apenas 2,6%, ao seguinte valor médio da constante $\beta_{3(\text{ox})}$:

$$\frac{[\text{Fe}(\text{N}_3)_3]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{N}_3^-]^3} = 2,3 \cdot 10^{10}$$

Cálculos admitindo valores de $\beta_{1(\text{red})}$ superiores a 0,1 conduzem a valores cada vez menos coerentes de β_3 e $\bar{n}_{\text{ox}}$. Assim, a presente hipótese de que β_1 tende para zero, satisfaz os dados experimentais. A analogia com tiocianato poderia reforçar a pre

sente hipótese. Estudando a reação ferro(III)-tiocianato, por medidas potenciométricas, LAURENCE ^(7a) fez verificação prévia da possibilidade de interação entre SCN^- e os íons Fe^{2+} , por observações do espectro das soluções contendo êsses íons, nada observando. Ora, se o tiocianato forma com íons de cobalto(II) ou níquel(II) espécies de um ligante mais estáveis que as correspondentes com azoteto, e nada forma com os íons Fe^{2+} , não se deve esperar interação com azoteto.

Titulação condutométrica, embora de resultados discutíveis ⁽¹³⁾, efetuada em concentrações de ferro(III) em torno de 0,02 M, indicou a formação de complexos até $\text{Fe}(\text{N}_3)_3$. Em concentração dez vezes maior de ferro(III), pareceu haver evidência de complexação até seis ligantes. Entretanto, no presente estudo preliminar obtiveram-se ainda dois polarogramas de ferro(III) em concentração 1 mM, em azoteto 1,8 M e 2,3 M. O valor obtido de 3,2 ligantes para Δn , mostrou pequeno aumento em relação ao observado no incremento 0,6-1,6 M. Isso mostra que há realmente formação de espécies aniônicas com mais de três ligantes, mas suas contribuições são relativamente pequenas na faixa estudada, podendo-se aceitar como certa a hipótese de formação quantitativa de $\text{Fe}(\text{N}_3)_3$.

I.B.g. Reação com íons de cobalto(III) e cobalto(II)

Eletrólito de suporte de azoteto apresenta coloração azul com íons de cobalto(II). Em analogia com a bem conhecida reação com tiocianato, maior concentração do complexante intensifica a cor, bem como a presença de solvente miscível com água como, por exemplo, acetona. P. SENISE ^(7,8), por método espectro-

fotométrico, determinou o número máximo de quatro ligantes e isolou a espécie correspondente na forma de sal de fosfônio e azônio. Em azoteto 1,6 M a coloração azul, para uma mesma concentração de sal de cobalto, é bem mais intensa do que a observada em azoteto 0,6 M. Fica assim bem evidente que não se atinge, em azoteto 0,6 M, o número máximo de ligantes e talvez nem mesmo com azoteto 1,6 M. É interessante notar que, gradativamente, essas soluções azuis vão aos poucos mudando de cor, para castanho, com estabilização do cobalto trivalente, o que não ocorre com tiocianato. A oxidação é evidentemente promovida pelo oxigênio do ar, não se observando em soluções previamente desaeradas (7).

A redução polarográfica de cobalto(II) é irreversível, apresentando elevada sobrevoltagem, conforme ocorre com os metais de transição. Nenhuma informação, pois, se pode tirar de dados polarográficos para o sistema Co(II)/Co , quanto ao grau de complexação, ou número médio de ligantes. A onda polarográfica em perclorato 2,0 M, de $E_{1/2}$ -1,254 V, deslocou-se de 132 mV para potencial mais positivo, ao se substituir êsse eletrólito por azoteto 2,0 M, indicando, pois, diminuição da sobrevoltagem e, portanto, redução mais reversível. A corrente de difusão diminuiu de 25% ao se fazer a substituição total de perclorato por azoteto. As características da onda não mudam mesmo que se tenham soluções parcialmente oxidadas. Explica-se êste fato por ser o potencial formal do sistema Co(III)/Co(II) , em azoteto, mais positivo do que o do Hg(I)/Hg no mesmo eletrólito de suporte. Realmente, observa-se que as soluções contendo o complexo de cobalto(III) são reduzidas pelo mercúrio metálico. Em qualquer caso a onda polarográfica será, portanto, devida exclusivamente à redução de cobalto(II).

Verificou-se que a oxidação de cobalto(II) a (III), bem como de outros íons com valências superiores, estabilizáveis em soluções de azoteto, é levada a efeito da maneira mais conveniente por dióxido de chumbo. Esta substância apresenta, além do elevado poder oxidante, a vantagem da baixa solubilidade, o que ocorre também com o produto de redução. A oxidação só tem lugar quando se acidula o meio, isto é, quando o sistema contém HN_3 . A reação pode ser representada da seguinte maneira:

Observa-se que para cada íon complexo de cobalto(II) oxidado se forma uma quantidade equivalente de íon azoteto, aumentando de maneira previsível a concentração do eletrólito de suporte. O excesso de PbO_2 reage vivamente com HN_3 , libertando nitrogênio, sem alterar a concentração do eletrólito de suporte, afetando apenas a acidez do meio:

Experiência mostrou que o azoteto de chumbo não se dissolve em azoteto de sódio 2,0 M, em quantidade apreciável: diferentemente do tálio(I), a ínfima quantidade que se deve dissolver não é suficiente para se obter um polarograma. Como se vê, o dióxido de chumbo é o oxidante de emprêgo mais conveniente, para o presente estudo, por não introduzir íons estranhos no sistema em questão.

Soluções de cobalto em azoteto foram oxidadas com dióxido de chumbo, sendo o azoteto de chumbo separado convenientemente. Não sendo possível realizar o estudo polarográfico do sistema Co(III)/Co(II) , fez-se estudo potenciométrico. Para isso, mediram-se potenciais de soluções oxidadas às quais se adicionaram soluções de cobalto(II), não oxidadas, tomando-se diversas precauções para evitar que se alterassem as relações entre a

forma oxidada e a reduzida (ver parte experimental). Os eletrólitos de suporte continham HN_3 0,4 M, para impedir a formação do precipitado básico.

O cálculo de $\Delta\bar{n}$ indicou o valor $3,05 \pm 0,04$, para a faixa 0,6-1,6 M de azoteto. A interpretação desse valor é, evidentemente, diferente daquela aceita para o sistema Fe(III)/Fe(II) , porque o cobalto divalente apresenta maior tendência à complexação, devendo existir porcentagem apreciável da espécie de quatro ligantes, nas duas soluções estudadas. Além do mais, a estabilização do cobalto(III) resulta da grande tendência à complexação com azoteto, podendo facilmente atingir o número máximo de seis ligantes. Com efeito, P. SENISE ⁽⁷⁾ pôde isolar composto insolúvel contendo o ânion $\text{Co(N}_3)_6^{3-}$. Em contraste com as soluções reduzidas, não se observaram diferenças perceptíveis de intensidade de cor, em 0,6 M e 1,6 M, para a mesma concentração de cobalto(III), que possam sugerir variações de composição. A interpretação razoável é, pois, admitir seis ligantes para a forma oxidada, presente como um único complexo e, para a forma reduzida uma mistura de vários complexos, contendo porcentagem variável da espécie de quatro ligantes. Atinge-se, assim, um valor médio de aproximadamente três ligantes, com $\Delta\bar{n}$ também igual a três.

A avaliação do grau de complexação do sistema Co(III)/Co(II) nas soluções de azoteto envolve o conhecimento do potencial formal em meio não complexante. Em virtude, porém, do elevado valor do E^0 do sistema, os íons Co^{3+} , em meio aquoso, não são estáveis em condições normais, não sendo assim realizável a determinação potenciométrica pela técnica usual. É possível, porém, avaliar o potencial formal desse sistema, admitindo que a diferença existente com o potencial formal do par Fe(III)/Fe(II) seja a mesma que a observada entre os potenciais normais, já que

os coeficientes de atividade envolvidos provém de sistemas com cátions do mesmo tipo. Não se pretende com isso avaliar o $E^{\circ'}$ do par Co(III)/Co(II) até a casa dos milivolts, mesmo porque não se conhece com tal precisão o potencial desse sistema. Para o presente estudo uma simples aproximação do potencial formal permite avaliar a ordem de grandeza do grau de complexação. O seguinte esquema mostra a avaliação do potencial formal do cobalto em perclorato 2,0 M, que é +1,53 V, nas condições já descritas (página 12):

sistema	E° vs. ENH ⁽⁶¹⁾	$E^{\circ'}$ vs. ECS(NaCl) ^(*)
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	+0,77 V	+0,48 V
$\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$	+1,82 V	+1,53 V
	] 1,05 V	] 1,05 V

Pela complexação com azoteto 1,6 M o $E^{\circ'}$ passou de +1,53 V para +0,26 V, havendo a variação de 1,27 V. Este $\Delta E_{x,s}^{\circ'}$ (equação 18b, pag. 19) corresponde ao elevado valor de $8 \cdot 10^{25}$ para o grau de complexação do sistema, resultante da estabilização do cobalto trivalente. Como se vê, a tendência de Co^{3+} em reagir com N_3^- é muito maior do que a observada para Fe^{3+} e Co^{2+} .

I.B.h. Reação com íons de níquel(II) e manganês(II)

Os íons divalentes desses metais são reduzidos irreversivelmente nas soluções de perclorato 2,0 M, apresentando no

---

(*) Estes e outros valores experimentais desta parte preliminar estão reunidos nas tabelas I.1 e I.2.

Gráfico I.3. Polarogramas: (a) níquel(II) 4,6 mM em NaClO_4 2,0 N; (b) níquel(II) e cobalto(II) 4,6 mM em NaH_2PO_4 2,0 N. Su-
pressor de máximos: separam 0,02 V

caso do níquel, sobrevoltagem muito elevada. Determinaram-se valores de $E_{1/2}$ da ordem de -1,0 V para o níquel e -1,5 V para o manganês, mas não se investigou se estes valores variavam com a concentração do íon em questão.

Verificou-se que, como ocorre com o cobalto, o $E_{1/2}$ da onda do níquel se desloca em direção a potenciais mais positivos, ao se substituir o perclorato por azoteto, podendo-se interpretar este fato como uma diminuição da sobrevoltagem. Enquanto a onda do cobalto recuou de 0,13 V, o deslocamento no ca-

so do níquel foi bem maior, cêrca de 0,31 V. A diferença existente entre os valores de $E_{1/2}$ das duas ondas se acentuou apreciavelmente, permitindo a determinação simultânea dêsses metais (ver gráfico I.3). A diferença entre as ondas do zinco e do níquel, que também tem interêsse analítico, passou a ser de 0,37 V (ver tabela I.4).

Ao contrário do cobalto e níquel, não houve para o manganês recuo da onda polarográfica pela substituição de perclorato por azoteto. Houve deslocamento de 0,08 V para potenciais mais negativos, com pequena diminuição do i_d . A onda do manganês termina na região de potencial em que começa a redução do eletrólito de suporte não acidulado.

É bem conhecida a estabilização de manganês(III) por diversos complexantes. A oxidação do manganês(II) em eletrólito de suporte 2,5 M em azoteto e 0,5 M em HN_3 , com dióxido de chumbo, produziu intensa coloração vermelha, que se desenvolveu rapidamente, atribuível a complexo de manganês(III) com azoteto. Pela adição de permanganato a tal eletrólito de suporte houve desprendimento de nitrogênio, com redução do manganês(VII) ao suposto estado (III) e grande aumento da intensidade da côr. Tal fato, se tornou mais evidente ao tratar soluções muito diluídas de permanganato com soluções concentradas de azoteto, ligeiramente aciduladas, e em que se observou coloração apreciavelmente acentuada. É interessante notar que, sendo elevada a concentração de azoteto, a intensidade da coloração perdura por vários dias, ocorrendo descoramento muito lento. Duas medidas potenciométricas de soluções contendo concentrações iguais da forma oxidada e reduzida, em azoteto 2,5 M, deram para o suposto sistema Mn(III)/Mn(II) um $E^{\circ'}$ médio de +0,392 V, valor que deve diferir de mais de um volt do potencial formal do sistema em meio não complexante. O grau de complexação, portanto, como no caso do

cobalto(III), deve alcançar valores muito elevados.

Observou-se que soluções amareladas de níquel(II) em azoteto de sódio, contendo HN_3 , também podem ser oxidadas com dióxido de chumbo, dando origem a intensa coloração castanha avermelhada, atribuível a complexos de níquel de valência superior. A estabilidade da cor é baixa, mesmo em meio de elevada concentração de azoteto, superior a 4 M, observando-se seu desaparecimento em intervalo de tempo da ordem de um minuto. É possível que se logre a estabilização de valências superiores do níquel em soluções de temperatura mais baixa que não contenham HN_3 , mais redutor e reativo que o íon N_3^- . Tornar-se-ia, então, viável uma oxidação anódica do níquel(II).

I.B.i. Reação com íons de cobre(II) e cobre(I)

Nas observações preliminares sobre a reação cobre-azoteto dois fatos chamaram inicialmente a atenção. O primeiro foi a intensa coloração castanha, desenvolvida pela presença de íons de cobre(II), mesmo da ordem de 10^{-5} M, em eletrólito de suporte contendo elevada concentração de azoteto. Colateralmente, também se observou que a adição de EDTA a tais soluções de íons de cobre provocaram uma modificação brusca de cor quando, presumivelmente, o número de equivalentes do complexante excedeu o número de equivalentes do cobre complexado com o azoteto. Tais observações puseram, assim, em evidência a possibilidade de aplicação analítica dessa coloração, como se procurará mostrar na parte III.

O outro fato observado refere-se à redução polarográfica, indicada por duas ondas, que devem corresponder à redução

de cobre(II) a cobre(I), numa primeira etapa, e de cobre(I) ao amálgama de cobre, numa segunda etapa. Tal tipo de redução é usualmente obtido quando há complexação apreciável do cobre(I), por componentes do eletrólito de suporte, sendo o caso do azoteto análogo ao observado em amônia ⁽⁷⁴⁾.

O método polarográfico poderia fornecer dados para o esclarecimento da composição e da estabilidade de complexos formados entre os íons de cobre(II) e cobre(I) com azoteto. Assim ficariam esclarecidas dúvidas que apareceram ao se estudarem dados da literatura, referentes especialmente ao número máximo de ligantes.

O estudo da reação com íons de cobre mereceu, pois, especial atenção, sendo amplamente relatado na parte III. Cabe no estudo preliminar mencionar apenas que o grau de complexação é $4,8 \cdot 10^6$ para o cobre(I) e $1,8 \cdot 10^8$ para o cobre(II), em azoteto 2,0 M, com base nos valores de $E_{1/2}$ das duas ondas. Para o incremento 1,0-2,0 M em azoteto avaliou-se $\bar{n}_{ox}$ como sendo 3,4 ligantes e $\bar{n}_{red}$ 2,1. Em contraste com cádmio, o cobre(II) apresentou maior grau de complexação em azoteto 2,0 M, ao lado de menor valor de $\bar{n}$, no incremento 1,0-2,0 M de azoteto.

As medidas de $E_{1/2}$ e i_d na onda polarográfica, bem como graus de complexação, requeram longas considerações que serão apresentadas na secção III.B.

Tabela I.1.

Medidas polarográficas, em força iônica 2,0, a 25,0°C.

Sistema	$[N_3^-]$	Acidez (*)	C_M mM	$E_{1/2}$ V	$\bar{n}$ $\Delta \bar{n}$	$F_o(X)$
Tl(I)/Tl(Hg)	0,0 1,5 2,0	0,01	3,5 ~2,9 ~2,7	-0,449 -0,468 -0,478	1,35	2,1 3,1
Cd(II)/Cd(Hg)	0,0 1,0 1,7 2,0	0,01	2,0	-0,556 -0,561 -0,590 0,700	[4,8] 4,3	7,4.10 ⁴
	1,0 1,5 2,0 [SCN ⁻]	0,01	2,0	-0,633 -0,650 -0,663	[3,5] 3,4	4,1.10 ³
Zn(II)/Zn(Hg)	0,0 2,0	0,005	2,5	-0,982 -1,100	-	1,1.10 ⁴
U(VI)/U(V)	0,0 0,6 1,6	0,4	3,0	-0,195 -0,399 -0,423	1,15	-
Fe(III)/Fe(II)	1,6	0,4	5,4	-0,176	-	-
Co(II)/Co	0,0 2,0	0,005	4,6	-1,254 -1,123	-	-
Ni(II)/Ni	0,0 2,0	0,005	4,6	-1,040 -0,731	-	-
Mn(II)/Mn	0,0 1,0 2,0	-	5,0	-1,510 -1,546 -1,594	-	-
Cu(II)/Cu(I) (1ª onda)(**)	0,0 1,0 2,0	- 0,01	- 6,0	-0,077 -0,030 -0,052	1,26	0,38
Cu(I)/Cu(Hg) (2ª onda)(**)	0,0 1,0 2,0	- 0,01	- 0,7	+0,167 -0,308 -0,346	$\bar{n}_{ox} = \begin{matrix} 2,14 \\ 3,4 \end{matrix}$	4,8.10 ⁸

(*) Nas soluções de perclorato a acidez é expressa em concentração hidrogeniônica, fornecida por ácido perclórico; nas soluções contendo azoteto, por HN₃, liberado por ácido perclórico.

(**) Os potenciais formais desses sistemas, em meio não complexante, foram calculados na secção III.B, como será mostrado.

Tabela I.2.

Medidas potenciométricas, a 25,0° C, em força iônica constante.

Sistema	$[N_3^-]$	$C_M(ox)$ mM	$C_M(red)$ mM	Acidez $[H^+]$, $[HN_3]$	$E^{\circ'}$, V	Δn	$F_o(X)$
Fe(III)/Fe(II) (f. iônica 2,0)	0,0	5,38	21,3	0,01	+0,477	$3,05 \pm 0,04$	$4,2 \cdot 10^9$ $9,0 \cdot 10^{10}$
	0,0	10,7	21,0	0,01	+0,479		
	0,572 ^(**)	13,1	9,11	0,4	-0,091		
	1,57 ^(**)	5,38	5,69	0,4	-0,091		
		5,38	4,59	0,4	-0,171		
Co(III)/Co(II) (f. iônica 2,0)	0,00	14,5	16,2	0,4	-0,169	$3,05 \pm 0,04$	$8 \cdot 10^{25}$
	0,60	-	-	-	+1,53 ^(*)		
	1,60	4,59	4,59	0,4	+0,335		
	1,60	0,459	4,59	0,4	+0,259		
		0,459	0,459	0,4	+0,260		
Mn(III)/Mn(II) (f. iônica 3,0)	2,5	2,5	2,5	0,5	+0,390	-	-
	2,5	3,0	3,0	0,5	+0,394		

(*) Valor calculado, página 44.

(**) Calculado a partir de $C_{N_3^-}$ descontando-se o azoteto consumido.

PARTE II

ESTUDO POLAROGRAFICO DA REAÇÃO
CÁDMIO-AZOTETO E CÁDMIO-TIOCIANATO

II.A. GENERALIDADES

II.A.a. Observações gerais

Sobre a reação cádmio-azoteto encontrou-se na literatura a preparação e descrição das propriedades do azoteto de cádmio hidratado ⁽⁴⁾ e dados relativos às constantes de formação de quatro complexos, obtidos por LEDEN ⁽⁷⁵⁾, em estudo potenciométrico, em força iônica 3,0, a 25° C.

O estudo preliminar já apresentado mostrou, porém, a possibilidade de chegar a espécies com mais de quatro ligantes, em contraste com a reação análoga com íons tiocianato ⁽⁴³⁾. LEDEN ⁽⁷⁵⁾ também estudou por via potenciométrica o sistema cádmio-tiocianato em força iônica 3,0, a 25° C, determinando a constante de apenas três espécies. Tal estudo, porém, mereceu crítica de DE FORD e colaboradores ⁽⁴³⁾, que é interessante considerar: a pequena faixa de variação do complexante e proporções relativamente pequenas de tiocianato e íons de cádmio, empregadas, influenciaram no valor experimental de β_3 e não permitiram concluir se havia ou não a espécie de quatro ligantes. É provável que o estudo dos complexos de azoteto com cádmio esteja sujeito às mesmas críticas.

Cumpra também lembrar, como foi comprovado no estudo preliminar (pag. 31), que o emprêgo de nitrato em lugar de perclorato, para o acêrto da força iônica por DE FORD et al., determinou a diminuição do grau de complexação dos íons de cádmio com tiocianato.

Os resultados preliminares e as considerações acima, sugeriram se fizesse inicialmente um estudo cuidadoso da influência de diferentes fatores sobre a reação cádmio-azoteto e cádmio-tiocianato a fim de escolher as condições experimentais mais favoráveis.

Dos diversos dados obtidos, alguns como extensão do estudo prévio, selecionaram-se na tabela II.1. medidas de $E_{1/2}$ em soluções 2,0 M de NaClO_4 , NaNO_3 , NaN_3 , NaSCH , KNO_3 e KSCN , com diferentes pontes salinas. O exame dessa tabela em que se destacam valores de $\Delta E_{1/2}$, permite chegar a conclusões diversas:

1) A substituição da ponte salina (1), de perclorato 2,0 M por NaNO_3 2,0 M, ponte (2), praticamente não alterou os valores de $E_{1/2}$ do cádmio em nitrato e azoteto. A substituição da ponte (1) pela ponte (3) alterou apreciavelmente os valores de $E_{1/2}$. Entretanto, a variação de $E_{1/2}$ que interessa ao estudo de complexo, observável na substituição do eletrólito não complexante pelo complexante, manteve-se constante: a diferença de 144 mV verificada entre as soluções (d) e (a) também se observou entre as soluções (i) e (g).

2) A substituição total de perclorato por nitrato, (b) - (a), deslocou de 16,0 mV o $E_{1/2}$ do cádmio e de 15 mV em outra determinação menos precisa, (h) - (g). Esta diferença não pode ser devida a uma modificação de potencial de junção, conforme se evidenciou em medidas de $E_{1/2}$ com substituição da ponte (1) pela ponte (2) e pelas considerações feitas na primeira parte (pags. 11-13).

Assim sendo, essa diferença de 16,0 mV corresponde ao grau de complexação $3,48 \pm 0,28$, calculado pela equação 26b, página 24. Admitindo que se forme unicamente a espécie CdNO_3^+ , calculou-se para sua constante de formação (ver exemplo à pag. 30):

Tabela II.1.

Valores de $E_{1/2}$ em diferentes eletrólitos de suporte 2,0 M

t	Ref. el. suporte	El. suporte 2,0 M	Junções de eletrólitos	Ref. p. salina	$-E_{1/2}, V$	$-\Delta E_{1/2} \text{ (mV)}$	Complexante
25° C	(a)	NaClO_4	El. suporte NaClO_4 2,0 M NaCl sat.	(1)	0,5557	(b) - (a) = 16,0	Nitrato
	(b)	NaNO_3			0,5717	(h) - (g) = 15	
	(c)	NaSCN			0,6633		
	(d)	NaN_3	El. suporte NaNO_3 2,0 M NaCl sat.	(2)	0,6997	(d) - (a) = 144,0	Azoteto
	(e)	NaNO_3			0,5716	(i) - (g) = 144	
	(f)	NaN_3			0,6991	(d) - (b) = 128,0	
	(g)	NaClO_4	El. suporte NaNO_3 sat. NaCl sat.	(3)	0,569	(f) - (e) = 127,5	
	(h)	NaNO_3			0,584		
	(i)	NaN_3			0,713	(c) - (a) = 107,6	
30° C	(j)	KNO_3	El. suporte KNO_3 2,0 M KCl sat.	(4)	0,5734	(c) - (b) = 91,6	Tiocianato
	(k)	KSCN			0,6654		
	(l)	KNO_3	El. suporte KCl sat. 2,0 M	(5)	0,5724	(k) - (j) = 92,0	
	(m)	KSCN			0,6646	(m) - (l) = 92,2	

$$\frac{[\text{CaNO}_3^+]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{NO}_3^-]} = 1,28 \pm 0,14$$

Este valor está coerente com o de 1,3 determinado por LEDEN⁽⁷⁵⁾ em força iônica 3,0, a 25° C.

O gráfico II.1., obtido com dados das tabelas II.3. e II.4., mostra a interferência do íon nitrato na reação cádmio-azoteto, nas diversas concentrações do complexante, ao comparar valores de $(\Delta E_{1/2})_{x,s}$ obtidos de eletrólito de suporte de força iônica mantida com perclorato ou nitrato. A diferença entre tais valores cresce com o aumento da concentração de complexante, até atingir o valor constante de 16 mV, quando o íon NO_3^- não mais compete com o íon azoteto. Essa diferença está também assinalada na tabela II.1., entre valores de $(\Delta E_{1/2})_{x,s}$ para a reação cádmio-azoteto e cádmio-tiocianato.

Lamentavelmente, tendo em vista as presentes considerações, as constantes obtidas por DE FORD, HUME e CAVE, para a reação cádmio-tiocianato, não correspondem à realidade, porque a força iônica do meio foi mantida com nitrato. Análogamente, num estudo de complexos de cádmio com cloreto verificaram seus autores⁽⁷⁶⁾ haver apreciável diminuição no valor numérico das constantes, ao se empregar nitrato no eletrólito de suporte.

3) O $\Delta E_{1/2}$ de 92,0 mV observado a 30,0° C entre as soluções (k) e (j), corresponde àquele existente entre as soluções (m) e (l), valores experimentais obtidos por DE FORD et al., e que é 92,2 mV. As junções de eletrólitos - (4) e (5) - são diferentes, mas como ocorreu no caso análogo descrito no item 1), os valores de $E_{1/2}$ foram afetados, mas não o foi a diferença $(\Delta E_{1/2})_{x,s}$.

4) A substituição total de NaNO_3 por NaSCN , a 25,0° C, causou um deslocamento de 91,6 mV na onda do cádmio - diferença

Gráfico II.1. Variação de valores de $(\Delta E_{1/2})_{x,s}$ com a concentração de azoteto, em força iônica 2,0, mantida com: (a) $NaClO_4$; (b) $NaNO_3$.

existente entre (c) e (b) - praticamente igual à observada, a 30° C, entre as soluções de KSCN e KNO₃. Isto mostra que a substituição de K⁺ por Na⁺, no eletrólito de suporte, bem como a diferença de 5° C, existente entre as temperaturas de trabalho, aparentemente não afetam a reação cádmio-azoteto.

II.A.b. Esquema de trabalho

O conjunto das observações feitas sugeriu o prosseguimento do trabalho, em força iônica 2,0, de acordo com o seguinte esquema:

1) Estudo da reação cádmio-azoteto, a 25,0° C, pelo método polarográfico de DE FORD e HUME ⁽⁴³⁾, a fim de avaliar o número de complexos formados e suas respectivas constantes.

2) Repetição do trabalho anterior em eletrólito de suporte contendo NaNO₃ para manter a força iônica, a fim de verificar o efeito desse eletrólito sobre as constantes de formação.

3) Reprodução do estudo da reação cádmio-tiocianato, feito por DE FORD, HUME e CAVE, isto é, a 30,0° C, em eletrólito de suporte de KNO₃ e KSCN, para fins de controle e comparação.

4) Estudo da reação cádmio-tiocianato a 25,0° C, em eletrólito de suporte de NaClO₄ e NaSCN, a fim de obter resultados comparáveis com os proporcionados pelos estudos indicados nos itens 1) e 3).

II.A.c. O método de DE FORD e HUME

O método polarográfico de DE FORD e HUME ⁽⁴²⁾ de importância fundamental para o presente estudo, foi apresentado com detalhe pelos autores no trabalho já citado da reação cádmio-tiocianato ⁽⁴³⁾.

O método foi bem aceito, aparecendo na literatura numerosos trabalhos envolvendo sua utilização. Baseia-se no tratamento de LEDEN ⁽⁶⁰⁾ para diversos valores de $F_o(X)$, obtidos de medidas de $E_{1/2}$ em diferentes concentrações do complexante. Para maior exatidão, a simplificação proposta na parte I, (págs. 23 e 24), considerando os valores de $(\Delta E_{1/2})_{x,s}$ como sendo iguais aos potenciométricos $\Delta E_{x,s}^0$, não foi feita no método de DE FORD e HUME. Os autores incluíram no cálculo de $F_o(X)$ a modificação da corrente de difusão dos íons do metal, na medida em que vão sendo complexados. Considerando-se a equação 26a e substituindo a relação das constantes de ILKOVIC, $k_{I(s)}/k_{I(x)}$ pela relação das intensidades de corrente $i_{d(s)}/i_{d(x)}$ obtem-se para $F_o(X)$, a 25,0° C:

$$F_o(X) = \text{antilog} \left[- \frac{n_e (\Delta E_{1/2})_{x,s}}{0,0591} + \log \frac{i_{d(s)}}{i_{d(x)}} \right] \quad \text{eq. 31}$$

A substituição da relação das constantes de ILKOVIC pela relação das intensidades observadas, tem sua plena justificação no fato de que um único eletrodo capilar de mercúrio é utilizado em todas as experiências, sendo constante, em tal caso, o produto $m^{2/3} t^{1/6}$. É importante relembrar a outra forma de $F_o(X)$, expressa pela equação 9b, pag. 17:

$$F_o(X) = 1 + \beta_1 [X] + \beta_2 [X]^2 + \dots + \beta_{j-1} [X]^{j-1} + \beta_j [X]^j$$

O problema da determinação dos complexos consiste em resolver um sistema de pelo menos j equações de $F_0(X)$, para as j incógnitas. Sendo o sistema usualmente incoerente devido aos erros experimentais, o método mais conveniente, adotado pelos autores, é a solução gráfica de funções $F_n(X)$, calculáveis a partir da função $F_0(X)$.

Assim, para $F_1(X)$, tem-se:

$$F_1(X) = \frac{F_0(X) - 1}{[X]} = \beta_1 + \beta_2 [X] + \dots + \beta_j [X]^{j-1}$$

É evidente que pondo em gráfico valores de $F_1(X)$ contra $[X]$, obtém-se β_1 por extrapolação da curva traçada à concentração zero do complexante. Segue-se então o cálculo da função seguinte, $F_2(X)$, da qual participa o valor de β_1 , obtido por extrapolação:

$$F_2(X) = \frac{F_1(X) - \beta_1}{[X]} = \beta_2 + \beta_3 [X] + \dots + \beta_j [X]^{j-2}$$

A constante β_2 se obtém, como no caso anterior, por extrapolação gráfica de $F_2(X)$, à concentração zero do complexante. Assim se faz sucessivamente, determinando-se as constantes de todos os complexos. É interessante assinalar que a função referente ao penúltimo complexo tem a forma da equação da reta:

$$F_{j-1}(X) = \beta_{j-1} + \beta_j [X]$$

Se no cálculo dos sucessivos valores de $F_n(X)$ se encontrar uma função que varie linearmente com $[X]$, tratar-se-á do penúltimo complexo, como se pode ver pela equação acima. O coeficiente angular da reta obtida com o gráfico usual é o valor de β_j . Finalmente, tem-se para o último complexo:

$$F_j(X) = \beta_j$$

Portanto, quando no gráfico usual se obtem uma reta paralela ao eixo das abscissas é porque se chegou ao último complexo. Como se vê, o método de DE FORD e HUME indica também o número máximo de ligantes que se atingem para o cátion, na faixa de concentração do complexante empregada.

II.B. ESTUDO POLAROGRAFICO

PARA OBTENÇÃO DE CONSTANTES DE EQUILÍBRIO

II.B.a. Medidas de $E_{1/2}$ e influência de diversos fatores

A primeira preocupação ao se iniciar o estudo polarográfico foi procurar obter medidas precisas de $E_{1/2}$, dependendo dessa precisão a confiança que se pode ter nos valores de constantes obtidas. Na parte experimental descreve-se o processo usado para essas medidas.

Como foi visto na primeira parte, a corrente residual aumenta apreciavelmente em meio ácido, não sendo conveniente o emprêgo de azoteto nessas condições por afetar a precisão das medidas polarográficas. Sendo o HN_3 um ácido fraco ^(12,77), compa

Tabela II.2.
Efeito da concentração de HN_3 sobre a corrente de difusão e $E_{1/2}$,
a 25,0° C e fôrça iônica 2,0.

$C_{\text{N}_3^-}$	$[\text{HN}_3]$	pH	$i_d^{(*)}$	$-E_{1/2}$
0,50	0,00	7,30	181,5	0,6320
	0,25	4,65	178,5	0,6316
	0,50	4,35	176,0	0,6313
1,00	0,00	7,60	177,5	0,6620
	0,25	4,95	177,0	0,6625
	0,50	4,65	175,5	0,6629
	0,75	4,45	174,0	0,6608
	1,00	4,35	173,0	0,6634

(*) Divisões do galvanômetro; multiplicador de corrente = 50

rável ao acético, seus sais solúveis sofrem hidrólise, sendo, portanto o eletrólito de suporte de azoteto de sódio ligeiramente alcalino. Restava ver se a alcalinidade de tal meio afetava as medidas de $E_{1/2}$ do cádmio, devida a alguma hidrólise desse cá-tion. Os dados da tabela II.2. mostram que os valores de $E_{1/2}$ em duas concentrações efetivas de azoteto e diferentes valores de pH são aproximadamente os mesmos. Apenas é muito ligeiramente afetada a corrente de difusão. Note-se que a reprodutibilidade das medidas de $E_{1/2}$ nessas condições, não é elevada, devido à apreciável correção da corrente residual. No decorrer do trabalho, apenas como precaução, todas as soluções contendo azoteto continham uma pequena concentração de HN_3 , 0,05 M.

Verificou-se que medidas de $E_{1/2}$ em soluções de cádmio 0,1 e 5,0 mM, em azoteto 0,3, 0,5 e 2,0 M diferiam apenas de uns poucos milivolts, variações perfeitamente previsíveis pela resistência da célula polarográfica. Não havendo modificação de $E_{1/2}$ com a concentração de cádmio, na presença do complexante, fica excluída a presença de espécies polinucleares.

II.B.b. Reação cádmio-azoteto

Os gráficos II.2. a II.7. mostram como se chegou às constantes de formação dos complexos, com os dados das tabelas II.3. e II.4.

As seguintes observações podem ser feitas sobre o estudo efetuado:

1) Os gráficos acima referidos mostram claramente como funções $F_n(X)$, no meio contendo nitrato, ficaram apreciável-

mente diminuídas, com relação às aquelas obtidas em perclorato, afetando conseqüentemente as constantes de formação.

2) A curva obtida com os valores de $F_3(X)$ em função da concentração de azoteto, em meio contendo perclorato, mostra dispersão nos valores experimentais de $F_3(X)$ para baixa concentração do complexante (gráfico II.5.). Na verdade, neste caso particular, um pequeno erro experimental nos valores de $E_{1/2}$ causa tal dispersão, significando que a proporção de $Cd(N_3)_3^-$ é pequena, em baixa concentração do complexante. Devido a tal dispersão, o valor de β_3 parece ser o menos exato.

3) O gráfico II.6. mostra que, no meio mantido com nitrato, há uma relação linear entre os valores de $F_3(X)$ e as concentrações de azoteto inferiores a 1,0 M. Essa linearidade se explica pela predominância em concentrações menores do complexante, das espécies de três e quatro ligantes, com pequena contribuição de $Cd(N_3)_5^{3-}$. Em tal caso, por ser desprezível o termo $\beta_5[N_3^-]^2$, é válida a seguinte expressão:

$$F_3(X) \approx \beta_3 + \beta_4[N_3^-]$$

De fato, o coeficiente angular da reta obtida é 820, coerente com o valor 800, de β_4 , obtido por extrapolação no gráfico II.7.. O valor de β_3 , extrapolado, é aproximadamente igual a 100.

4) Diferentemente da reta (a) do gráfico II.7., a reta (b) tem baixo coeficiente angular, indicando que a constante β_5 teve seu valor numérico consideravelmente diminuído, mais do que as outras constantes, pela presença de nitrato no eletrólito de suporte. O cálculo da função $F_5(X)$, neste caso, apresentou valores com muita dispersão, não sendo apropriada para o cálculo de β_5 . Pareceu mais conveniente calcular esta constante, juntamente com β_3 e β_4 , resolvendo, pelo método das médias,

equações simultâneas com os valores experimentais de $F_3(X)$, tabela II.5.. As equações têm a seguinte forma:

$$F_3(X) = \beta_3 + \beta_4 [N_3^-] + \beta_5 [N_3^-]^2$$

A solução deu os seguintes valores de constantes:

$$\beta_3 = 105 \sim 1,0.10^2$$

$$\beta_4 = 813 \sim 8,1.10^2$$

$$\beta_5 = 171 \sim 1,7.10^2$$

Como se vê, β_3 e β_4 estão coerentes com os valores obtidos por extrapolação gráfica. Confirma β_4 , também, o valor do coeficiente angular da reta mencionada no item 3). Pode-se, pois, aceitar o valor calculado para β_5 como correto.

5) A reta (a) do gráfico II.7., referente ao estudo em perclorato, deixa bem caracterizada a condição de penúltimo complexo para o íon $Cd(N_3)_4^{2-}$. O coeficiente angular da reta confirma β_5 , obtida pela média dos valores de $F_5(X)$, apresentada na tabela II.5.. O gráfico desta função $F_5(X)$ (não apresentado no presente trabalho) proporcionou reta paralela ao eixo das abcissas, fato que exclue inteiramente a participação da espécie de seis ligantes, na faixa de concentração de azoteto utilizado.

Tabela II.3.

Cálculo das funções $F_n(X)$ para a reação
cádmio-azoteto, a 25,0° C, força iônica 2,0, em eletrólito de suporte de $\text{NaClO}_4 + \text{NaN}_3$.

C_{NaN_3}	$-E_1/2$ V	$-\Delta E_1/2$ mV	$i_d(*)$ μa	$\frac{i_d(s)}{i_d(x)}$	$F_0(X)$	$F_1(X)$	$F_2(X)$	$F_3(X)$	$F_4(X)$	$F_5(X)$
0,000	0,5557	0,00	15,35	1,000	1,000	-	-	-	-	-
0,049	0,5705	14,8	15,27	1,005	3,186	44,60	400	-	-	-
0,074	0,5774	21,7	15,25	1,006	5,462	60,29	477	1041	-	-
0,100	0,5827	27,0	15,25	1,006	8,257	72,57	476	760	-	-
0,125	0,5874	31,7	15,25	1,006	11,91	87,28	498	784	-	-
0,150	0,5923	36,6	15,09	1,017	17,64	110,9	572	1448	-	-
0,200	0,5974	41,7	14,64	1,048	27,01	130,0	525	625	-	-
0,300	0,6110	55,3	14,64	1,048	78,11	257	773	1243	1476	-
0,520	0,6315	75,8	14,40	1,066	392,5	752,5	1400	1923	2160	-
0,700	0,6437	88,0	14,40	1,066	1018	1453	2040	2343	2204	1700
1,000	0,6614	105,7	14,24	1,078	4062	4061	4036	3636	2836	1800
1,300	0,6758	120,1	14,24	1,078	12520	9630	7390	5378	3521	1900
1,700	0,6898	134,1	13,92	1,103	38080	22398	13160	7507	3945	1700
2,000	0,6997	144,0	13,83	1,110	83000	41500	20740	10370	4785	1900
$\beta_1 = 25$		$\beta_2 = 400$		$\beta_3 = 800$		$\beta_4 = 1000$		$\beta_5 = 1,900$		

(*) $C_{\text{Cd(II)}} = 2,0 \text{ mM}$

1, 2.

Tabela II.4.

Cálculo das funções $F_n(X)$ para a reação
cádmio-azoteto, a 25,0° C, força iônica 2,0, em eletrólito de suporte de $\text{NaNO}_2 + \text{NaN}_3$.

C_{NaN_3}	$-E_{1/2}$ V	$-\Delta E_{1/2}$ mV	$i_d^{(**)}$ μa	$\frac{i_d(s)}{i_d(x)}$	$F_0(X)$	$F_1(X)$	$F_2(X)$	$F_3(X)$	$F_4(X) \cdot 10^{-2}$	$F_5(X)$
0,000	0,5716	0,000	14,96	1,000	1,000	-	-	-	-	-
0,050	0,5798	8,2	14,86	1,007	1,907	18,10	162,0	140	7,0	-
0,090	0,5868	15,2	14,86	1,007	3,290	25,44	17,15	183	8,7	-
0,125	0,5924	20,8	14,79	1,011	5,111	32,89	183	224	9,5	-
0,170	0,5986	27,0	14,72	1,016	8,329	43,11	195	235	7,6	-
0,225	0,6057	34,1	14,65	1,021	14,55	60,22	223	302	8,7	-
0,325	0,6169	45,3	14,47	1,034	35,27	105,4	293,5	426	9,9	-
0,475	0,6302	58,6	14,40	1,039	100,0	208,4	418	554	9,4	-
0,675	0,6435	71,9	14,40	1,039	282,0	416,2	602	662	8,2	-
0,975	0,6592	87,6	14,12	1,059	998,4	1023	1038	906	8,2	-
1,275	0,6733	101,7	14,08	1,062	2932	2299	1795	1286	9,3	-
1,575	0,6851	113,5	13,94	1,073	7423	4712	2985	1797	10,7	-
2,000	0,6991	127,5	13,80	1,084	22340	11170	5580	2712	13,0	-
$\beta_1 = 10$			$\beta_2 = 155$		$\beta_3 = 105$		$\beta_4 = 813$		$\beta_5 = 171^{(*)}$	

(*) Ver tabela II.5.

(**) $C_{\text{Cd}} = 2,0 \text{ mM}$

Gráfico II.2. Extrapolação de β_1 , com dados de $F_1(X)$ obtidos nos seguintes eletrólitos de suporte:

(a) $NaClO_4 + NaN_3$; (b) $NaNO_3 + NaN_3$.

Gráfico II.3. Extrapolação de β_2 , com valores de $F_2(X)$ obtidos em eletrólito de suporte de $NaClO_4 + NaN_3$.

Gráfico II.4. Extrapolação de β_2 , com valores de $F_2(X)$ obtidos em eletrólito de suporte de $\text{NaNO}_3 + \text{NaN}_3$.

Gráfico II.5. Extrapolação de β_3 , com valores de $F_3(X)$ obtidos em eletrólito de suporte de $NaClO_4 + NaN_3$.

Gráfico II.6. Extrapolação de β_2 , com valores de $F_3(X)$ obtidos em eletrólito de suporte $\text{NaNO}_3 + \text{NaN}_3$.

Gráfico II.7. Extrapolação de β_4 , com valores de $F_4(X)$ obtidos nos seguintes eletrólitos de suporte:

(a) $\text{NaClO}_4 + \text{NaN}_3$; (b) $\text{NaNO}_3 + \text{NaN}_3$.

Tabela II.5.

Resolução do sistema de equações de $F_3(X)$, obtidas em eletrólito de suporte de $\text{NaNO}_3 + \text{NaN}_3$.

$$F_3(X) = \beta_3 + \beta_4 [N_3^-] + \beta_5 [N_3^-]^2$$

$$\begin{cases} 140 = \beta_3 + 0,050 \beta_4 + 0,002 \beta_5 \\ 183 = \beta_3 + 0,090 \beta_4 + 0,008 \beta_5 \\ 224 = \beta_3 + 0,125 \beta_4 + 0,016 \beta_5 \\ 235 = \beta_3 + 0,170 \beta_4 + 0,029 \beta_5 \\ 302 = \beta_3 + 0,225 \beta_4 + 0,051 \beta_5 \\ 426 = \beta_3 + 0,325 \beta_4 + 0,106 \beta_5 \\ 554 = \beta_3 + 0,475 \beta_4 + 0,226 \beta_5 \\ 662 = \beta_3 + 0,675 \beta_4 + 0,456 \beta_5 \\ 906 = \beta_3 + 0,975 \beta_4 + 0,951 \beta_5 \\ 1286 = \beta_3 + 1,275 \beta_4 + 1,626 \beta_5 \\ 1797 = \beta_3 + 1,575 \beta_4 + 2,481 \beta_5 \\ 2712 = \beta_3 + 2,000 \beta_4 + 4,000 \beta_5 \end{cases}$$

$$\beta_3 = 105 \quad \beta_4 = 813 \quad \beta_5 = 171$$

II.B.c. Reação cádmio-tiocianato

Os gráficos II.8. a II.11., construídos com os dados das tabelas II.6. e II.7., mostram a obtenção das constantes por extrapolação das funções $F_n(X)$. São interessantes as seguintes observações:

1) De modo geral os gráficos referentes ao estudo em KNO_3 , a $30,0^\circ \text{C}$, mostram dispersão bem menor dos valores de $F_n(X)$ do que aqueles obtidos por DE FORD, HUME e CAVE ⁽⁴³⁾. Isso talvez se deva à maior precisão das medidas de $E_{1/2}$, resultante do método utilizado para o cálculo. Assim sendo, as constantes aqui apresentadas talvez sejam mais exatas.

2) Como no caso do azoteto, as funções $F_n(X)$ obtidas em eletrólitos de suporte contendo nitrato acham-se consideravelmente mais reduzidas do que as determinadas em perclorato, sendo menores as constantes de formação correspondentes.

3) A reta (a) do gráfico II.10. indica o complexo $\text{Cd}(\text{SCN})_3^-$ como a penúltima espécie, conforme foi discutido à página 59. O coeficiente angular é 244, confirmando o valor de 240 para β_4 , obtido da reta (b), paralela ao eixo das abscissas. A mesma evidência se observa no gráfico II.11., referente ao estudo em nitrato.

Tabela II.6.

Cálculo das funções $F_n(X)$ para a reaçãocádmio-tiocianato, a 30,0° C, força iônica 2,0, em eletrólito de suporte de $\text{KNO}_3 + \text{KSCN}$.

C_{KSCN}	$-E_1/2$ V	$-\Delta E_1/2$ V	$i_d^{(*)}$ μA	$\frac{i_d(s)}{i_d(x)}$	$F_0(X)$	$F_1(X)$	$F_2(X)$	$F_3(X)$	$F_4(X)$
0,0000	0,5764	0,0000	8,412	1,000	1,000	-	-	-	-
0,09878	0,5880	0,0123	8,330	1,010	2,438	15,25	43,03	-	-
0,1976	0,5979	0,0215	8,250	1,020	5,295	21,23	51,77	-	-
0,3040	0,6058	0,0294	8,186	1,028	9,780	28,89	58,70	-	-
0,3951	0,6125	0,0352	8,180	1,028	15,5	36,07	63,45	-	-
0,5015	0,6185	0,0421	8,176	1,029	25,90	50,00	77,74	-	-
0,6000	0,6224	0,0460	8,067	1,043	35,43	57,38	77,28	62	53
0,7978	0,6312	0,0548	8,025	1,048	69,88	86,34	94,43	68	47,5
0,9955	0,6396	0,0631	8,010	1,050	132,5	131,9	121	81,5	51,5
1,246	0,6476	0,0712	7,993	1,052	246,6	197,2	149	87,5	46
1,497	0,6547	0,0785	7,985	1,053	425,2	283,4	182	95	43
1,998	0,6684	0,0920	7,950	1,058	1221	610,6	300	130	50
$\beta_1 = 11$					$\beta_2 = 40$				
					$\beta_3 = 30$				
					$\beta_4 = 50$				

(*) $C_{\text{Cd}} = 1,0 \text{ mM}$

Tabela II.7.

Cálculo das funções $F_n(X)$ para a reação
 cádmio-tiocianato, a 25,0° C, força iônica 2,0, em eletrólito de suporte de NaClO_4 + NaSCN .

C_{NaSCN}	$-E_1/2$ V	$-\Delta E_1/2$ mV	i_d μa	$i_d^{(*)}$ $\frac{i_d(s)}{i_d(x)}$	$F_0(X)$	$F_1(X)$	$F_2(X)$	$F_3(X)$	$F_4(X)$
0,00000	0,5554	0,0	17,31	1,000	-	-	-	-	-
0,07829	0,5710	15,6	17,05	1,015	3,485	31,74	86,1	-	-
0,1605	0,5807	25,3	16,89	1,025	7,360	39,63	91,7	-	-
0,3210	0,5947	39,3	16,74	1,034	22,10	65,73	126,9	161,7	244
0,4976	0,6069	51,5	16,70	1,036	57,34	113,2	177,3	205,5	242
0,7542	0,6210	65,6	16,42	1,054	174,9	265,7	272,6	262,0	235
0,9992	0,6334	78,0	16,41	1,055	463,3	462,8	438,2	363,5	279
0,1249	0,6421	86,7	16,31	1,061	911,2	728,8	563,7	391,4	245
0,1498	0,6503	94,9	16,20	1,068	1740	1160	757,4	455,4	259
0,1998	0,6633	107,9	16,01	1,081	4850	2426	1202	563,8	240
$\beta_1 = 25$		$\beta_2 = 75$		$\beta_3 = 85$		$\beta_4 = 240$			

(*) $C_{\text{Cd}} = 2,4 \text{ mM}$

Gráfico II.8. Extrapolação de β_1 , com dados obtidos nos seguintes eletrólitos de suporte: (a) $\text{NaClO}_4 + \text{NaN}_3$, a $25,0^\circ \text{C}$; (b) $\text{KNO}_3 + \text{KSCN}$, a $30,0^\circ \text{C}$.

Gráfico II.9. Extrapolação de β_2 com valores de $F_2(X)$ obtidos nos seguintes eletrólitos de suporte: (a) $NaClO_4 + NaSCN$, a $25,0^\circ C$; (b) $KNO_3 + KSCN$, a $30,0^\circ C$.

Gráfico II.10. Extrapolação de β_3 e β_4 com valores de $F_n(X)$ obtidos em eletrólio de suporte de $NaClO_4 + NaSCN$, a $25,0^\circ C$:

(a) $F_3(X)$; (b) $F_4(X)$.

Gráfico II.11. Extrapolação de P_3 com valores de $F_3(X)$ obtidos em eletrólito de suporte de $MnO_2 + KSCN$, a $30,0^\circ C$.

II.C. APRECIAÇÃO DOS RESULTADOS

II.C.a. Precisão dos valores de $E_{1/2}$

O problema inverso à obtenção das constantes é a determinação dos valores de $E_{1/2}$, nas diversas concentrações do complexante, a partir dos valores numéricos das constantes determinadas.

Tal cálculo serviria para verificar se as constantes explicam satisfatoriamente a modificação do potencial de meia onda com a concentração do complexante, evidenciada pela maior ou menor discrepância entre cada valor calculado e experimental.

Para efetuar êsse cálculo, obtem-se $F_0(X)$ pela equação 9b, página 17, somando-se todos os termos $\beta_n [X]^n$. Em seguida calcula-se o valor de $(\Delta E_{1/2})_{x,s}$, pela seguinte equação, rearranjo da equação 31, página 58, referente ao método de DEFORD e HUME:

$$-(\Delta E_{1/2})_{x,s} = \frac{0,0591}{n_e} \cdot \log F_0(X) - \frac{0,0591}{n_e} \cdot \log \frac{i_d(s)}{i_d(x)}$$

eq.32

O valor de $(\Delta E_{1/2})_{x,s}$ indica de quanto se deslocou para potenciais mais negativos o valor conhecido, $(E_{1/2})_s$, pela complexação, permitindo finalmente calcular $(E_{1/2})_x$:

$$-(\Delta E_{1/2})_{x,s} = (E_{1/2})_s - (E_{1/2})_x$$

Tabela II.8.

Cálculo de valores de $E_{1/2}$ referentes à reação cádmio-azoteto, a partir de valores experimentais de β_n .

$C_{N_3^-}$	$\beta_1 [N_3^-]^1$	$\beta_2 [N_3^-]^2$	$\beta_3 [N_3^-]^3$	$\beta_4 [N_3^-]^4$	$\beta_5 [N_3^-]^5$	$F_o(X)$ calc.	$\frac{i_d(s)}{\log i_d(x)}$	$\log F_o(X)$	$-AE_{1/2}$ mV	$-E_{1/2}, V$ calc.	$(*)$ $-E_{1/2}, V$ expt.	Desvio (**)
0,049	1,225	0,960	0,094	0,006	-	3,285	0,0012	0,5166	15,2	0,5709	0,5705	+0,4
0,074	1,850	2,190	0,324	0,030	0,004	5,498	0,0012	0,7402	21,8	0,5775	0,5774	+0,1
0,100	2,500	4,000	0,800	0,100	0,018	8,418	0,0025	0,9252	27,3	0,5830	0,5827	+0,3
0,125	3,125	6,248	1,562	0,245	0,055	12,23	0,0025	1,0874	32,0	0,5877	0,5874	+0,3
0,150	3,75	9,00	2,70	0,51	0,14	17,10	0,0068	1,2330	36,2	0,5919	0,5923	-0,4
0,200	5,00	16,00	6,40	1,60	0,58	30,58	0,0203	1,4854	43,3	0,5990	0,5974	+1,6
0,300	7,50	36,00	21,6	8,10	4,41	78,61	0,0203	1,8954	55,4	0,6111	0,6110	-0,1
0,520	13,0	108,2	112,5	73,1	35,6	343,4	0,0278	2,5358	74,1	0,6298	0,6315	-1,7
0,700	17,5	196,0	274,4	240,1	302,6	1052	0,0278	3,0136	88,2	0,6439	0,6437	+0,2
1,000	25	400	800	100,0	1800	4026	0,0327	3,6048	105,5	0,6612	0,6614	-0,2
1,300	32	676	1758	2856	6683	12006	0,0327	4,0793	119,6	0,6753	0,6758	-0,5
1,700	42	1156	3930	8352	25560	39041	0,0425	4,5915	134,2	0,6899	0,6898	+0,1
2,000	50	1600	6400	16000	57600	81650	0,0453	4,9120	143,9	0,6996	0,6997	-0,1

(*) Obtidos da tabela II.3.

(**) Desvio médio = 0,46 mV

Tabela II.9.

Cálculo de valores de $E_{1/2}$ referentes à reação cádmio-tiocianato, a partir de valores experimentais de β_n .

C_{NaSCN}	$\beta_1 [SCN]^{-1}$	$\beta_2 [SCN]^{-2}$	$\beta_3 [SCN]^{-3}$	$\beta_4 [SCN]^{-4}$	$F_o (X)$ calc.	$\log F_o (X)$ calc.	$\frac{i_d (s)}{\log i_d (x)}$	$-\Delta E_{1/2}$ mV	$-E_{1/2}, V$ calc.	$-E_{1/2}, V$ expt. (*)	Desvio (**)
0,07829	1,957	0,460	0,041	0,009	3,467	0,5400	0,0064	15,8	0,5712	0,5710	+0,2
0,1605	4,012	1,932	0,351	0,159	7,454	0,8724	0,0107	25,4	0,5808	0,5807	+0,1
0,3210	8,025	7,724	2,810	2,546	22,30	1,3483	0,0145	39,4	0,5948	0,5947	+0,1
0,4976	12,44	18,57	10,47	14,71	57,19	1,7565	0,0153	51,4	0,6068	0,6069	-0,1
0,7542	18,85	42,66	36,46	77,64	176,6	2,2470	0,0229	65,7	0,6211	0,6210	+0,1
0,9992	24,98	74,88	84,80	239,2	424,9	2,6283	0,0233	77,0	0,6324	0,6334	-1,0
1,249	31,22	117,0	165,6	283,9	898,7	2,9538	0,0257	86,5	0,6419	0,6421	-0,2
1,498	37,45	168,3	285,7	1208,4	1701	3,2306	0,0286	94,6	0,6500	0,6503	-0,3
1,998	49,95	299,4	678,0	3825,6	4854	3,6861	0,0338	107,9	0,6633	0,6633	-0,0

(*) Obtidos da tabela II.7.

(**) Desvio médio = 0,23 mV

As tabelas II.8 e II.9 mostram o cálculo dos valores de $(E_{1/2})_x$ para a reação cádmio-azoteto e cádmio-tiocianato, a $25,0^\circ \text{C}$, estudadas em eletrólito de suporte de força iônica 2,0, mantida com NaClO_4 . As diferenças observadas entre valores de $(E_{1/2})_x$, calculados e experimentais, foram relativamente pequenas, apesar de se tratar de medidas polarográficas. Houve um ou outro caso em que a diferença observada ultrapassou 1 mV, devido a erro accidental nas medidas polarográficas, ou mesmo no preparo de soluções. O desvio médio calculado, mesmo com a inclusão de valores mais discrepantes, indicou apenas desvio de $\pm 0,46$ mV nas medidas de $(E_{1/2})_x$ em soluções de azoteto e de $\pm 0,23$ nas do tiocianato.

Esses resultados mostram que as medidas experimentais de $E_{1/2}$ merecem confiança.

Tabela II.12.

Concentrações de azoteto ou tiocianato correspondente à porcentagem máxima dos complexos intermediários:

Complexo	% máxima	$\log [X^-]_{\text{max.}}$	$[X^-]_{\text{max.}}$
CdN_3^+	> 36	< - 1,25	< 0,06
CdSCN^+	57,5	- 1,0	0,10
$\text{Cd}(\text{N}_3)_2$	53,5	- 0,77	0,17
$\text{Cd}(\text{SCN})_2$	36,5	- 0,45	0,35
$\text{Cd}(\text{N}_3)_3^-$	31	- 0,38	0,42
$\text{Cd}(\text{SCN})_3^-$	20,5	- 0,075	0,84
$\text{Cd}(\text{N}_3)_4^{2-}$	24,5	+0,03	1,01
$X^- = \text{N}_3^- \text{ ou } \text{SCN}^-$			

II.C.b. Composição do meio e concentração do complexante

Havendo formação sucessiva de complexos a composição do meio varia com a concentração efetiva do complexante, sendo interessante mostrar em gráfico as variações da porcentagem de cada espécie, conforme o fizeram DE FORD et al. (75).

Calcularam-se as porcentagens de todas as espécies derivadas dos íons de cádmio, nas seguintes concentrações molares do íon complexante, azoteto ou tiocianato: 2,0, 1,0, 0,5, 0,125 e 0,0625. Os diversos dados utilizados estão nas tabelas II.10. e II.11..

A determinação das porcentagens se baseia nos valores de $F_o(X)$ obtidos pela equação 9b, página 17, ou 58, pela soma dos diversos valores de $\beta_n [X]^n$. Admitindo, para maior facilidade de cálculo, a concentração unitária de cádmio(II), $C_{Cd(II)}$, em todas as soluções, tem-se pela equação 9a, página 16:

$$[Cd^{2+}] = \frac{1}{F_o(X)} \quad \therefore \quad (\%Cd^{2+}) = \frac{100}{F_o(X)}$$

A concentração de cada complexo é dada pela seguinte expressão, obtida da constante de formação, página 17:

$$[Cd(X)_n^{2-n}] = [Cd^{2+}] \cdot \beta_n [X^-]^n$$

Baseando-se nas equações acima chega-se à porcentagem de cada complexo:

$$\%Cd(X)_n^{2-n} = (\%Cd^{2+}) \cdot \beta_n [X^-]^n \quad \text{eq.33}$$

Os gráficos II.12. e II.13. mostram a variação da composição do meio com o logarítmo da concentração de azoteto ou tiocianato. Tal tipo de gráfico é particularmente útil ao mostrar a concentração do complexante em que se atinge a porcentagem máxima das espécies intermediárias, desde o complexo de um

Tabela II.11.

Cálculo da distribuição percentual das espécies presentes no sistema Cd(II)-NaSCN , a $25,0^\circ \text{C}$.

$\log [\text{SCN}^-]$	$\beta_1 [\text{SCN}^-]$	$\beta_2 [\text{SCN}^-]^2$	$\beta_3 [\text{SCN}^-]^3$	$\beta_4 [\text{SCN}^-]^4$	$F_o(X)$	Cd^{2+}	CdSCN^+	$\text{Cd}(\text{SCN})_2$	$\text{Cd}(\text{SCN})_3^-$	$\text{Cd}(\text{SCN})_4^{2-}$
0,3010	50	300,0	680,0	3840	4871	0,02053	1,026	6,159	12,96	78,83
0,000	25	75,00	85,00	240	426	0,2347	5,87	18,44	19,95	56,34
-0,3010	12,50	18,75	10,62	15,00	57,87	1,728	21,60	32,40	18,35	25,92
-0,6020	6,250	4,687	1,328	0,937	14,20	7,041	44,01	33,01	9,35	5,88
-0,9030	3,125	1,172	0,166	0,058	5,521	18,11	56,61	21,24	3,08	1,05
-1,2040	1,562	0,292	0,0207	0,004	2,874	34,74	54,25	10,14	0,719	0,139
Porcentagens										

Tabela II.10.

Cálculo da distribuição percentual das espécies presentes no sistema Cd(II)-NaN_3 .

$\log [\text{N}_3^-]$	$\beta_1 [\text{N}_3^-]$	$\beta_2 [\text{N}_3^-]^2$	$\beta_3 [\text{N}_3^-]^3$	$\beta_4 [\text{N}_3^-]^4$	$\beta_5 [\text{N}_3^-]^5$	$F_o(X)$	Cd^{2+}	CdN_3^+	$\text{Cd}(\text{N}_3)_2$	$\text{Cd}(\text{N}_3)_3^-$	$\text{Cd}(\text{N}_3)_4^{2-}$	$\text{Cd}(\text{N}_3)_5^{3-}$
0,3010	50,00	1600	6400	16000	57600	81651	0,001225	0,061	1,959	7,836	19,59	70,53
0,0000	25,00	400	800,0	1000	1800	4026	0,02484	0,6210	9,936	19,872	24,84	44,71
-0,3010	12,5	100,0	100,0	62,5	56,2	332,2	0,3010	3,75	30,10	30,10	18,756	16,86
-0,6020	6,25	25,0	12,50	3,90	1,76	50,41	1,984	12,40	49,59	24,79	7,74	3,49
-0,9030	3,125	6,250	1,563	0,240	0,056	12,23	8,190	25,59	51,18	12,78	1,96	0,46
-1,2040	1,562	1,562	0,195	0,015	0,001	4,335	23,07	36,03	36,03	4,50	0,35	0,004
Porcentagens												

Gráfico II.12. Distribuição percentual das espécies presentes no sistema $\text{Cd(II)}-\text{NaN}_3$, a $25,0^\circ \text{C}$, força iônica 2,0.

Gráfico II.13. Distribuição percentual das espécies presentes no sistema

$\text{Cd}(\text{II})$ - NaSCN , a $25,0^\circ\text{C}$, força iônica 2,0.

ligante até o penúltimo complexo. A tabela II.12., construída com os dados dos dois gráficos, mostra a concentração de tiocianato ou azoteto em que diversas espécies intermediárias tem sua porcentagem máxima. Note-se que sendo mais estáveis os complexos de azoteto, com menor concentração desse íon se atinge a porcentagem máxima de determinado complexo, ao se comparar com o tiocianato. Tentativas de extração ou precipitação de complexos podem ser orientadas com o exame dos referidos gráficos ou da tabela II.12., página 83.

II.C.c. Comparação de resultados e conclusões gerais

As constantes aqui apresentadas, bem como aquelas determinadas por DE FORD, HUME e CAVE ⁽⁴³⁾ e LEDEN ⁽⁷⁵⁾, estão reunidas na tabela II.13., para serem melhor comparadas.

Os seguintes comentários e observações podem ser feitos:

1) O estudo quantitativo da reação cádmio-azoteto, em força iônica 2,0, mantida com perclorato, mostrou a existência de complexos até cinco ligantes, conforme já foi evidenciado no estudo prévio. As constantes de formação mostraram-se maiores do que as referentes à reação com tiocianato, notando-se nesse último caso que só se atingem quatro ligantes. Esta é a principal diferença entre azoteto e tiocianato.

2) A presença do nitrato no eletrólito de suporte afetou apreciavelmente as constantes de ambos os complexantes. Note-se que as constantes β_3 de ambos os casos tiveram valores numéricos inferiores aos de β_2 . Conforme já foi dito, no caso do

azoteto, a constante β_5 sofreu considerável diminuição, não sendo quase evidenciada pelo processo gráfico, já que a reta obtida com $F_4(X)$ em função de $[N_3^-]$ tinha baixo coeficiente angular.

3) A repetição do trabalho de DE FORD, HUME e CAVE, a $30,0^\circ \text{ C}$, para a reação com tiocianato, proporciona a oportunidade de se discutir a reprodutibilidade dos valores que se podem obter para as constantes e, conseqüentemente, a confiança que podem merecer. Não se obtiveram, exceto para β_1 , valores concordantes, embora a ordem de grandeza no caso de β_2 e β_4 seja a mesma. Quanto a β_3 , a diferença é muito grande.

É interessante observar que a soma dos valores numéricos de cada uma das duas séries de constantes, atingiu aproximadamente o mesmo valor: 131 para o presente estudo e 133 no trabalho citado. Como se vê, houve perfeita compensação, havendo diminuição de algumas constantes, com aumento de outras.

É importante, então, esclarecer o que representa a soma dos valores de β_n e porque deve ser aproximadamente constante a soma das duas citadas séries, apesar de serem constituídas de valores numéricos diferentes. Pela equação 9b, página 17, ou 58, pode-se ver que a soma das constantes (mais a unidade), nada mais é do que o grau de complexação do sistema, para a concentração unitária do complexante, já que os termos $[X]^n$ são todos unitários:

$$F_o(X)_{(1M)} = 1 + \beta_1 + \beta_2 + \dots + \beta_j$$

ou

$$F_o(X)_{(1M)} = 1 + \sum_{n=1}^j \beta_n \quad \text{eq.34}$$

De fato, as somas das constantes nos dois casos são aproximadamente iguais entre si e coerentes com os valores de $F_o(X)_{(1M)}$, incluídos na tabela II.13 para fins de comparação.

A concordância de valores de $F_0(X)$ não se restringe, porém, aos obtidos para a concentração 1 M mas, como se pode verificar pelo confronto com os dados de DE FORD et al. ⁽⁴³⁾, se observa satisfatoriamente ao longo de toda a faixa de concentração empregada.

A discordância entre valores isolados de constantes pode então ser explicada por erro eventualmente cometido na extrapolação gráfica. Assim, é fácil ver, pelo exposto à página 59, que um erro de extrapolação que tenha provocado o aumento de uma constante β_n , fará com que a função seguinte, $F_{n+1}(X)$, tenha seu valor numérico diminuído, conduzindo, portanto, a um valor menor de β_{n+1} ; prosseguindo, a função F_{n+2} poderá, eventualmente, levar a valor baixo de β_{n+2} , como consequência do erro anterior, e assim por diante. Essas interações dependem, naturalmente, das relações existentes entre as constantes consecutivas: quanto mais próximos os seus valores numéricos, maior a influência do erro de uma constante sobre a outra. Foi exatamente o que aconteceu na reação com tiocianato, em que as constantes são da mesma ordem de grandeza.

Pode-se admitir como mais exatas as presentes determinações, com relação às de DE FORD et al. pela observância neste trabalho, de menor dispersão gráfica das funções $F_n(X)$. Assim sendo, devem os citados autores ter cometido erro muito elevado na obtenção de β_2 , que afetou, consequentemente, o valor numérico das constantes seguintes, provocando a diminuição de β_3 e o aumento de β_4 .

4) Não se indicaram na tabela II.13., para as constantes determinadas neste trabalho, a dispersão dos seus valores numéricos ou quantos algarismos são significativos, por não ser fácil fazer uma avaliação real. Apenas para se ter uma idéia,

calcularam-se os valores de $F_1(X)$ da reação cádmio-azoteto, estudada em perclorato, admitindo-se um desvio de 1 mV a mais ou a menos nos valores de $(\Delta E_{1/2})_{X,S}$. Para tal desvio β_1 teria seu valor expresso em 25 ± 5 . Posteriormente, verificou-se que o erro experimental (ver tabelas II.8. e II.9.) em média era de apenas 0,46 mV, no caso do azoteto, e 0,23 mV no caso do tiocianato. Recalcular toda a série de valores de $F_n(X)$ nesses dois estudos, adicionando ou retirando dos valores de $\Delta E_{1/2}$ os referidos desvios médios, e assim verificar o efeito sobre as constantes, é uma tarefa muito grande que talvez não seja compensadora.

5) As constantes obtidas por LEDEN para o azoteto e tiocianato, a $25,0^\circ \text{C}$, em força iônica 3,0, mantida com NaClO_4 , por método potenciométrico, discordam daquelas apresentadas no presente trabalho, exceto para β_1 da reação com tiocianato. Além do mais, apenas três complexos com tiocianato foram identificados e quatro com o íon azoteto, apesar de ter-se mostrado, no presente trabalho, ser fácil chegar às espécies de quatro e cinco ligantes, respectivamente.

A tabela II.13. mostra que a soma das constantes de LEDEN, para o tiocianato, mais a unidade, proporciona o valor 502, da mesma ordem de grandeza daquele obtido no presente trabalho, 426, em eletrólito de suporte contendo perclorato. O grau de complexação foi, pois, explicado por três constantes em vez de quatro, por não ter o referido autor identificado a espécie de quatro ligantes, como já foi assinalado à página 52.

No caso do azoteto as quatro constantes determinadas por LEDEN têm valores numéricos relativamente altos, cuja soma conduz a um valor muito elevado para $F_0(X)_{(1 \text{ M})}$. O valor numérico desse grau de complexação é aproximadamente 2,5 vezes maior do que o determinado no presente trabalho, em perclorato. Tal

discrepância em $F_o(X)_{(1\text{ M})}$ é difícil de ser explicada unicamente pela mudança da força iônica 2 para 3. No caso do tiocianato, pouca influência se notou. Somente medidas de $E_{1/2}$ em força iônica 3,0 poderão comprovar se há realmente influência apreciável na reação cádmio-azoteto, ou qual outro fator imprevisto interfluiu tanto no grau de complexação. A principal crítica ao trabalho de LEDEN é ainda o fato de não ter evidenciado a espécie de cinco ligantes de azoteto, já que se comprovou, em azoteto 2,0 M, que 70% do cádmio se encontra na forma de $\text{Cd}(\text{N}_3)_5^{3-}$, bem como que o número médio de ligantes é superior a quatro.

Tabela II.13.

Constantes de formação referentes às reações

cádmio-azoteto e cádmio-tiocianato em eletrólito de suporte de nitrato e perclorato.

Constantes de formação											
t, °C	Eletrólito complexante	Eletrólito "indiferente"	Fôrça iônica	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5	$1 + \sum_{n=1}^j \beta_n$	$P_o(X)_{(1M)} \text{ expt.}$	Nota
25,0	NaN ₃	NaClO ₄	2,0	25	400	800	1000	1300	4026	4062	a
		NaNO ₃		10	155	105	810	170	1251	-	
		NaClO ₄	3,0	41	600	1700	8000	-	10342	-	b
25,0	NaSCN	NaClO ₄	2,0	25	75	85	240	-	426	463	a
			3,0	25	96	380	-	-	502	-	b
30,0	KSCN	KNO ₃	2,0	11	40	30	50	-	132	132	a
				11	56	6	60	-	134	124	c
(a) Presente trabalho;				(b) LEESEN (75)				(c) DE FORD, HUME e CAVE (43).			

PARTE III

ESTUDO DA REAÇÃO COBRE(II)-AZOTETO

III.A. GENERALIDADES

III.A.a. Observações gerais

Ao se iniciar a descrição do estudo da reação cobre-azoteto é interessante assinalar o que se pode observar pela adição gradual de íons N_3^- a soluções contendo íons de cobre(II):

Pequena quantidade de azoteto colore de verde amarelado a solução contendo excesso de íons de cobre, como consequência da formação da espécie de um ligante, já identificada e estudada por SAINI e OSTACOLI ⁽²¹⁾ e EL-SHAMY e NASSAR ⁽¹⁹⁾. Tal complexo absorve na região de comprimento de onda em torno de 370 mμ.

Maior concentração de azoteto conduz à precipitação do azoteto de cobre, $Cu(N_3)_2$, castanho escuro, quase preto. A preparação desse composto em meio aquoso foi descrita por CIRULIS e STRAUMANIS ⁽⁷⁸⁾, que se referem também à obtenção de azoteto básico ⁽⁷⁹⁾, em condições que favorecem a hidrólise do azoteto normal.

A suspensão aquosa de $Cu(N_3)_2$, contendo apenas alguma quantidade de HN_3 para impedir a hidrólise, apresenta coloração castanha de certa intensidade. Isso evidencia que, no equilíbrio de dissolução, além dos íons Cu^{2+} e N_3^- , se formam também complexos. A solubilidade do azoteto de cobre(II) deve, pois, ser maior que aquela prevista pelo produto de solubilidade, fazendo com que não seja quantitativa a precipitação dos íons de cobre pelo azoteto.

Prosseguindo na adição do complexante, observa-se que excesso de íons azoteto dissolvem apreciavelmente o sólido $\text{Cu}(\text{N}_3)$ dando origem a solução castanha de coloração muito intensa, com evidente formação de complexos. Dissolvendo-se parcialmente azoteto de cobre em solução diluída de azoteto ($\approx 0,05 \text{ M}$) e separando-se o excesso de sólido, a solução obtida tem sua coloração intensificada pela adição de azoteto de sódio sólido, fato que evidencia a formação de mais de uma espécie em tal processo de dissolução. Realmente, CIRULIS e STRAUMANIS ^(80,81) citam a obtenção de azido cupratos sólidos que contêm os ânions $\text{Cu}(\text{N}_3)_3^-$, $\text{Cu}(\text{N}_3)_4^{2-}$, $\text{Cu}_2(\text{N}_3)_5^-$ e $\text{Cu}(\text{N}_3)_6^{4-}$. Sendo quatro o número de coordenação usual máximo dos íons de cobre(II), é possível que em meio aquoso não exista espécies com mais de quatro ligantes. Um composto isolado de composição $\text{Li}_4\text{Cu}(\text{N}_3)_6$ ⁽⁸⁰⁾ talvez contenha no retículo cristalino íons $\text{Cu}(\text{N}_3)_4^{2-}$ juntamente com íons N_3^- , em vez de íons $\text{Cu}(\text{N}_3)_6^{4-}$. SAINI e OSTACOLI ⁽²¹⁾ por titulação espectrofotométrica concluíram também pela existência de espécie de seis ligantes. Examinando o gráfico desse trabalho não se observou nítida evidência da formação de complexo de seis ligantes, como pretendem os referidos autores.

As observações preliminares, contidas na primeira parte, mostraram haver apreciável complexação entre os íons de cobre(II) e azoteto e indicaram número médio de ligantes relativamente baixo. Para os íons de cobre(II) esse número é 3,3, entre as concentrações 1,0 e 2,0 M de azoteto, indicando haver espécies de quatro ligantes em mistura com outras espécies com menor conteúdo do íon complexante. Com tal valor de $\bar{n}$, relativamente baixo, é pouco provável que existam em meio aquoso espécies com mais de quatro ligantes. No estudo do cádmio, por exemplo, em que o grau de complexação é bem menor do que no do cobre, no incremento 1,0-2,0 M de azoteto já se percebia a

presença da espécie de cinco ligantes, ao se obter para $\bar{n}$ um valor superior a quatro.

Finalmente, para a reação cobre(II)-azoteto, cumpre mencionar diversos trabalhos sôbre complexos mistos com ligantes de azoteto e amônia ou aminas, reunidos na resenha de ROSENWASSER (4), no GMELINS HANDBUCH (82) e ainda em tratado de MELLOR (83) em que se encontra extensa descrição do HN_3 e compostos derivados.

A redução das soluções de cobre(II) em azoteto com ditionito, $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, conduz a soluções incolores que devem conter complexos de cobre(I) com azoteto. Essas soluções se reoxidam rapidamente pelo oxigênio atmosférico, reaparecendo a intensa coloração castanha normalmente obtida. Com cobre metálico em pó, em atmosfera de nitrogênio, se consegue também a redução do cobre(II) a complexos de cobre(I), com a vantagem de não introduzir íons estranhos no referido meio. Se as soluções contém concentrações menores que 0,4 M de azoteto obtém-se, em parte, o sólido branco CuN_3 . Para a reação cobre(I)-azoteto, na literatura consta apenas a descrição do composto CuN_3 , cujo produto de solubilidade, determinado por SUZUKI (84), é $4,9 \cdot 10^{-9}$, a $25,0^\circ \text{C}$. Não há dados referentes à formação de complexos, quer quanto à determinação de constante, quer no que diz respeito ao isolamento de sais contendo ânions complexos; as indicações da literatura referem-se apenas ao emprêgo de CuN_3 como explosivo, sendo apresentados valores termodinâmicos (4,5,82).

III.A.b. Esquema de trabalho

As observações prévias e os dados da literatura sugeriram a possibilidade de se estudar mais aprofundadamente o comportamento dos íons de cobre(II) em soluções de azoteto, deixando a reação cobre(I)-azoteto para estudo detalhado posterior.

A pesquisa teve seu desenvolvimento delineado pelos próprios resultados obtidos no decorrer dos trabalhos. Parece interessante, pois, para mais fácil compreensão do texto, indicar as etapas da investigação em sua ordem cronológica:

1) Estudaram-se minuciosamente características polarográficas do cobre(II) em eletrólito de suporte de azoteto. Os estudos foram efetuados em sua maioria, em força iônica elevada, utilizando concentrações de azoteto até 4,0 M, a fim de atingir o número máximo de ligantes.

2) Titulação condutométrica dos íons de cobre(II) com azoteto, em mistura de água com solvente, confirmaram os valores obtidos em meio aquoso, para o número de coordenação máximo.

3) Conhecidas as espécies de possível formação entre íons azoteto e íons de cobre(II), em meio aquoso, pôde-se aproveitar a dissolução de $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$, em soluções de concentração crescente de N_3^- , para aplicar método mais conveniente ao estudo dos complexos formados. O trabalho foi realizado em baixa força iônica, aproveitando-se a coloração do cobre com grande excesso de íons azoteto para efetuar sua determinação nas soluções em estudo. Foi possível chegar às constantes termodinâmicas dos complexos formados.

4) A solubilidade de $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ em azoteto foi estudada pelo mesmo método, em força iônica quatro, com resultados, em

parte, muito diferentes daqueles observados em baixa força iônica.

5) Para o cálculo das constantes dos equilíbrios estudados no item 4) foi necessário determinar a constante de formação da espécie CuN_3^+ , o que se fez por via espectrofotométrica, após determinar também a constante formal de ionização do HN_3 em força iônica quatro.

6) A constante de formação da espécie $\text{Cu}(\text{N}_3)_4^{2-}$, em força iônica quatro, obtida pelo método da solubilidade, foi confirmada pela utilização de medidas polarográficas. Tais medidas permitiram também, chegar à constante de formação do complexo de cobre(I) com número máximo de ligantes. Tornou-se necessário calcular os potenciais formais dos pares $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ e $\text{Cu}^+/\text{Cu}(\text{Hg})$ em perclorato 4,0 M, para que fôsse possível o aproveitamento dos dados polarográficos, requerendo-se para isso a determinação experimental do potencial formal do par Cu^{2+}/Cu e da constante de desproporcionamento dos íons Cu^+ .

III.B. ESTUDO POLAROGRAFICO

III.B.a. Redução polarográfica de cobre(II) em soluções de azoteto

O gráfico III.1 mostra três polarogramas em fôrça iônica constante, 4,0, em concentrações de azoteto 1,0, 2,0 e 4,0 M. Observa-se que a separação das duas ondas se torna mais nítida com o aumento da concentração de azoteto. Justifica-se, pois, estudar diversas características polarográficas do cobre(II) em azoteto 4,0 M, em que se pode obter maior exatidão e precisão nas medidas de correntes limite e, conseqüentemente, nas de potenciais de meia onda.

Polarograma em azoteto 0,5 M (não incluído no gráfico) mostra interferência ainda mais acentuada das duas ondas. A maior separação das ondas, com o aumento da concentração de azoteto, se deve ao fato do número médio de ligantes nos íons de cobre(I), $\bar{n}_{red}$, obtido da 2^a onda, ser maior do que $\Delta\bar{n}$, referente à primeira onda, conforme se mencionou no estudo prévio, página 49.

Apesar de haver nas soluções elevada concentração de supressores de máximo, observou-se seu aparecimento nas soluções 1,0 e 2,0 M de azoteto. Entretanto, para a mesma concentração de gelatina, cobre(II) e azoteto, o máximo desaparece inteiramente ao se retirar o perclorato utilizado para manter a fôrça iônica. Verificou-se que, mesmo em azoteto 3,5 M, a concentração de

Gráfico III.1. Polarogramas de cobre(II) 3,0 mM, gelatina 0,10%, em força iônica 4,0, em azoteto: (a) 1,0 M; (b) 2,0 M; (c) 4,0 M.

0,5 M de perclorato provocava o aparecimento de máximo. Isso não quer dizer que unicamente o perclorato provocou o aparecimento de máximo polarográfico, mas apenas o favoreceu, requerendo na sua presença, o emprêgo de maior concentração de gelatina ou menor concentração de cobre.

É oportuno dizer que a tendência a máximo é muito pronunciada na segunda onda, na presença ou ausência de perclorato, sua supressão sendo conseguida com apreciáveis concentrações de supressores e menores concentrações de cobre (no máximo 3,5 mM, na ausência de perclorato).

Na ausência de supressores, em azoteto 4,0 M e cobre 7 mM, surpreendentemente, nenhum máximo se observou na primeira onda. Em concentrações menores de azoteto a presença de perclorato não fez aparecer máximo nessa primeira onda. Apenas em concentração 0,5 M de azoteto, com ou sem perclorato, se observou o fenômeno nessa onda, mas quantidades pequenas de gelatina (0,001%) foram eficazes na sua supressão.

Provavelmente traços de substâncias com atividade capilar, presentes nas soluções ⁽⁸⁵⁾, impedem o aparecimento de máximo na primeira onda, não sendo suficiente, entretanto, para suprimi-lo na segunda. De fato, o agudo máximo observado para a segunda onda do cobre, sem se adicionar supressores, fica apreciavelmente diminuído pela simples passagem da solução através de papel de filtro de especificação para determinações quantitativas.

III.B.b. Determinação da separação das duas ondas

Antes de se efetuarem medidas nas ondas polarográficas procurou-se determinar o potencial em que se deve medir a corrente limite da primeira onda e onde começa a segunda, com o propósito de se obterem medidas merecedoras de crédito. Não apenas a concentração elevada do complexante contribui para separar mais as ondas, conforme foi visto no gráfico III.1, mas menores concentrações de cobre(II) aumentam o intervalo. Entretanto, diminuindo-se a concentração do cobre, a corrente residual a ser corrigida tem maior valor relativo, prejudicando a precisão das medidas. Considerando os fatores favoráveis e desfavoráveis, decidiu-se efetuar, sempre que possível, medidas polarográficas em concentrações de cobre superiores a um milimolar, em azoteto 4,0 M, para reduzir assim as causas de erro naquelas medidas.

Métodos comuns não se mostraram convenientes para determinar a separação das ondas. A maneira mais satisfatória de resolver o problema foi tomar polarogramas na região de potencial em que ocorre a separação das ondas, usando-se um multiplicador de corrente mais sensível, de modo a ter essa pequena fração da onda polarográfica ocupando grande parte da escala do galvanômetro. A curva corrente-voltagem observada num gráfico ampliado, com a corrente residual já corrigida, permitiu determinar mais precisamente a região onde o aumento de corrente com o acréscimo de potencial alcançava um valor mínimo. Nessa estreita região de potencial deve terminar a primeira onda e começar a segunda.

Por exemplo, para azoteto 4,0 M verificou-se, para mais de uma concentração de cobre, com ou sem supressores de máximo, que entre os potenciais de -0,235 a -0,240 V e de -0,240 a -0,245

V o acréscimo de intensidade era o menor que se observava em t_0 da a região de separação das ondas para um incremento de 5 mV. Para o citado exemplo, $-0,240 \pm 0,005$ V é a faixa de potencial onde se deve medir a corrente limite da primeira onda, em azoteto 4,0 M, válida para diversas concentrações de cobre, uma vez que a resistência da célula polarográfica é baixa.

III.B.c. Medidas de intensidades de corrente nas duas ondas

Uma vez determinada com segurança a região onde ocorre a separação das duas ondas procurou-se efetuar medidas de intensidade de corrente em cada uma das ondas polarográficas.

Medidas na segunda onda não constituíram problema. Intensidades de corrente se mediam a partir do potencial correspondente ao início da onda, descontando-se, desse potencial em diante, o aumento de corrente residual.

Para a primeira onda, entretanto, foi necessário levar em conta a interferência, na parte inicial, da onda de dissolução anódica do mercúrio, atribuível ao seguinte processo (63,64):

Essa primeira onda seria devida à redução de cobre(II) a cobre(I):

Na presença de azoteto, havendo parcial interferência da onda de dissolução anódica do mercúrio na catódica do cobre(II), deve-se esperar que mercúrio reduza parcialmente os complexos

de cobre(II) a cobre(I), talvez conforme a seguinte reação:

É lícito admitir que essa reação seja lenta, embora energeticamente possível. Em tais circunstâncias, portanto, deve ocorrer a existência simultânea de onda catódica e anódica, fenômeno êsse satisfatoriamente descrito no texto de KOLTHOFF e LINGANE⁽⁸⁶⁾, com diversos exemplos.

Havendo onda catódica, simultaneamente com onda anódica, e não ocorrendo reação rápida entre as espécies em questão, o polarograma mostra apenas a variação do que se poderia chamar de "corrente líquida", i_{liq} , com o potencial aplicado à célula polarográfica. Em qualquer ponto dessa onda a corrente observada é a soma de uma corrente catódica (positiva), i_c , devido ao processo de redução, com uma corrente anódica (negativa), i_a , devida ao processo de oxidação. A corrente líquida, cujo sinal depende unicamente da predominância de um ou outro processo é dada, pois, pela seguinte soma algébrica:

$$i_{\text{liq}} = i_c + i_a \quad \text{eq.35a}$$

Por exemplo, se num ponto da primeira onda polarográfica do cobre em azoteto a corrente líquida observada for +5,20 μa , e a de dissolução anódica -0,23 μa , obtida de polarograma "branco" do eletrólito de suporte, a verdadeira corrente do cobre naquele potencial será +5,43 μa .

Nas medidas experimentais, para se perceber se uma corrente medida era anódica ou catódica tinha-se o cuidado de ajustar o ponto nulo do galvanômetro do polarógrafo com um dos contactos da célula polarográfica desligado. Ao se ligar o referido contacto e aplicando-se o potencial desejado, observava-se o sentido da deflexão do galvanômetro, à esquerda ou direita do ponto convencionado como sendo zero. Deflexão à esquerda do pon

to zero indicava corrente anódica e à direita, catódica. Os polarogramas do gráfico III.1. foram assim obtidos, nele se percebendo quando a corrente muda de sentido. O processo utilizado na obtenção de polarogramas da primeira onda do cobre foge, pois, ao usual, em que se faz o ajuste prévio do ponto nulo do galvanômetro, compensando qualquer corrente catódica porventura existente no início da onda em estudo.

A medida de corrente limite da primeira onda do cobre, no potencial adequado, quase sempre envolvia correção de pequena intensidade de corrente residual positiva. Não havendo onda anódica nesse potencial, não há qualquer possibilidade de redução do cobre(II) pelo mercúrio, à superfície do eletrodo gotejante, desaparecendo dúvidas quanto à natureza da correção a ser feita. A dissolução anódica do mercúrio só se dá em potenciais mais positivos, mascarando inteiramente o início da onda do cobre e ainda afetando apreciavelmente essa onda na região do $E_{1/2}$.

Em consequência, para determinar o $E_{1/2}$ dessa onda, mediu-se primeiramente sua corrente limite, corrigida da corrente residual. Em seguida tomavam-se medidas de intensidade de corrente, i_{liq} , correspondentes a potenciais na região do $E_{1/2}$, para os quais se conheciam as correntes anódicas, i_a , determinadas de polarograma "branco" de eletrólito de suporte. Calculavam-se, então, pela equação 35a, as verdadeiras correntes do cobre, i_c , nos potenciais mencionados. Finalmente, por interpolação, achava-se o potencial correspondente a $i_d/2$, isto é, o potencial de meia onda.

É importante frisar que a equação 35a será inteiramente válida somente se a redução parcial do complexo de cobre(II) com mercúrio for lenta. Na verdade, haveria certa evidência nesse sentido, baseada na observação de que grande massa de mercúrio colocada no fundo da célula polarográfica, apresentando maior superfície de contacto com o eletrólito de suporte de azoteto a

li presente, contendo cobre(II) 6mM, não reduziu a corrente limite da primeira onda, medida pelo processo já descrito. Se porém houvesse formação de complexo de mercúrio(II) em quantidade equivalente ao cobre(II) reduzido, haveria compensação da queda de corrente limite da primeira onda. Realmente, como será mostrado no tópico III.B.j., novos dados experimentais evidenciaram certa reação entre o cobre(II) e o mercúrio, fenômeno, todavia, que só adquire importância quando se trabalha em baixa concentração de cobre. Por isso as medidas de $E_{1/2}$, obtidas nos diversos estudos em que se empregou apreciável concentração de cobre, não foram corrigidas de pequena diferença que surge como consequência da interação do cobre(II) com mercúrio.

III.B.d. Critérios que evidenciariam a natureza da redução via cobre(I)

A observação de que o cobre(II) é reduzido em duas ondas polarográficas leva a supor que a primeira onda corresponda à redução do complexo de cobre(II) a cobre(I) e a segunda à redução deste ao amálgama. Isso é o que se deveria esperar em vista do que ocorre com o cobre(II) em outros eletrólitos de supor te que complexam apreciavelmente os íons de cobre(I). Entretanto, anomalias presentes na redução do cobre em soluções de tiocianato sugerem que se esclareça melhor o que realmente ocorre em azoteto. É, pois, oportuno mencionar algo do comportamento do cobre(II) em soluções de tiocianato, já que existe um interesse comparativo com o estudo do azoteto.

MEITES ⁽⁸⁷⁾ em 1951 reviu e procurou esclarecer algumas dúvidas existentes até então, sobre a redução do cobre(II)

em soluções de tiocianato. Em baixa concentração do complexante, o autor notou duas ondas de altura desigual e, em elevada concentração (superior a 0,57 M), observou uma única onda de redução direta do cobre(II) ao amálgama. Em concentrações de tiocianato superiores a 0,57 M, aparecia uma onda mal definida, em torno de -1,4 V, que aumentava com a concentração de tiocianato, onde essa porém, de natureza catalítica e não envolvendo redução do cobre(II). Posteriormente KOLTHOFF e OKINAKA ⁽⁸⁸⁾ revendo a redução polarográfica do cobre em baixas concentrações de tiocianato verificaram haver também uma pequena onda não percebida anteriormente por MEITES e que se provou corresponder à redução de CuSCN fortemente adsorvido na superfície do eletrodo gotejante.

Não se cogitou de estudar, por enquanto, o comportamento polarográfico do cobre em baixas concentrações de azoteto. Em concentrações elevadas, superiores a 0,5 M, as primeiras observações mostraram haver em toda a faixa de concentração estudada, invariavelmente, duas ondas polarográficas, em desacôrdo com o que acontece em tiocianato, conforme relato de MEITES.

Se a redução polarográfica se dá via cobre(I), as seguintes condições dever ser preenchidas:

1) O coeficiente angular das duas ondas polarográficas deve ter valores próximos a 0,0591 V, em coincidência com o valor teórico para a redução reversível envolvendo um eletrôn por íon a 25,0° C. Mesmo que não ocorra completa reversibilidade, pode-se perceber, por aproximação àquele valor, o número de eletrons envolvidos nas reduções.

2) As duas ondas devem ser de igual altura, quando corrigidas para a mesma característica do capilar ⁽⁸⁹⁾. Primeiramente porque o número de eletrons envolvidos em cada etapa é o mesmo, um eletrôn por íon. Em segundo lugar, porque, o número

de íons que chegam à superfície do eletrodo gotejante, para serem reduzidos em duas etapas, depende unicamente do coeficiente de difusão dos íons complexos de cobre(II) ⁽⁹⁰⁾. É de se esperar também que haja proporcionalidade entre i_d e C_M nas duas ondas, numa redução polarográfica normal.

3) Reduzindo-se o complexo de cobre(II), por meio de um reagente apropriado, deve-se obter um sistema estável, sem tendência a se desproporcionar. A solução, assim reduzida, deve dar uma primeira onda anódica de oxidação ao complexo de cobre(II) e uma segunda onda, catódica, análoga a que se observa no polarograma normal devida à redução do complexo de cobre(I) ao amálgama. Sendo reversível a primeira etapa, o $E_{1/2}$ da onda anódica, observável em soluções reduzidas, deve ser aproximadamente igual ao da onda catódica.

III.B.e. Estudo de diversos fatores na redução polarográfica

No estudo de diversos fatores que influem na onda polarográfica é interessante relatar inicialmente o efeito do abaixamento de p_H do meio, uma vez que o eletrólito de suporte, como foi mencionado, apresenta certa alcalinidade.

Devido à pronunciada tendência à complexação dos íons de cobre, é possível que não se formem espécies hidrolisadas, o que certamente deslocaria o potencial de meia onda para potenciais mais negativos e diminuiria a corrente limite.

Os dados da tabela III.1. foram obtidos na ausência de supressores de máximo, de modo que as medidas de $E_{1/2}$ se referem unicamente à primeira onda, onde não há máximo. Em azote-

to 3,5 M a ausência ou presença de HN_3 0,25 e 0,50 M não afetou o potencial de meia onda, havendo concordância dos três valores experimentais dentro de 1 mV.

As medidas de corrente de difusão ali apresentadas são a soma das correntes limites das duas ondas. Na segunda onda há intenso máximo, seguido, porém de um "plateau" bem definido, onde se pode medir a corrente limite total. A presença de HN_3 apenas diminuiu ligeiramente a corrente de difusão, fato também observado com o cádmio.

Em azoteto 1,0 M, não incluído na tabela por falta dos dados restantes, verificou-se também não haver modificação do $E_{1/2}$ ao passar de eletrólito de suporte sem HN_3 para outro com o ácido em concentração 0,50 M. Concluiu-se ser desnecessário utilizar soluções contendo HN_3 , o que traria alguns inconvenientes ao trabalho experimental.

Na tabela III.1. se encontram ainda dados referentes ao coeficiente angular da reta, primeira evidência de que o processo de eletrodo é a redução do complexo de cobre(II) ao estado (I). Tal valor, da ordem de 0,062 V, é usualmente aceito como sendo de redução reversível, por ser próximo do valor teórico 0,0591 V (para $n_e=1$). Note-se também que a acidez do meio não afetou a reversibilidade do processo.

O critério de reversibilidade de TONES foi aplicado à primeira onda do cobre, sendo a diferença observada, $E_{3/4} - E_{1/4}$, aceitável para se considerar reversível o processo⁽⁹¹⁾. Os resultados foram satisfatórios, considerando-se que a determinação de $E_{1/2}$ pelo processo da interpolação requereu correções apreciáveis de corrente anódica, do eletrólito de suporte. A elevada concentração de cobre, entretanto, reduziu apreciavelmente o erro nas determinações.

Tabela III.1.

Verificação da reversibilidade da primeira onda, com cobre(II) 7,5 mM, em força iônica 4,0, na ausência de supressores de máximo. Efeito da concentração de HN_3 sobre a corrente limite total.

$[\text{N}_3^-]$	$[\text{HN}_3]$	$i_d(\text{tot})$ d.galv.	$-E_1/2, \text{V}$	Coef. angular	$-E_3/4$	$-E_1/4$	$E_{3/4} - E_{1/4}$	pH
4,00	0,00	456,0	0,0775	0,0621	0,1100	0,0491	-0,0609	9,0
3,50	0,00	456,0	0,0740	0,0615	0,1041	0,0436	-0,0605	8,8
3,50	0,25	454,0	0,0748	0,0621	0,1053	0,0445	-0,0608	5,5
3,50	0,50	452,5	0,0740	0,0616	0,1053	0,0460	-0,0585	5,3

Tabela III.3.

Efeito da concentração de supressores de máximo sobre a corrente limite total e sobre a altura relativa das duas ondas, com cobre(II) 7,7 mM, em azoteto 4,0 M.

Concentração supressor	i_{d1}	i_{d2}	$i_d(\text{tot})$	t_1 seg.	t_2 seg.	$i_{d1}(t)$	$i_{d2}(t)$	$\frac{i_{d2}(t)}{i_{d1}(t)}$
-	235	239	474	3,10	3,72	242,3	232,7	0,956
paa 0,10%	231,5	237,5	469	3,12	3,42	235,0	234,0	0,996
triton 0,10%	215,5	240,5	456	2,98	3,14	217,5	238,5	1,100
gelat. 0,02%	229,5	239,5	469	3,00	3,34	233,5	235,5	1,009
gelat. 0,10%	226	242	468	3,04	3,38	230,0	338,0	1,035

Tabela III.2.

Efeito de Triton X-100 sobre a reversibilidade da primeira onda, a corrente limite total e a altura relativa das duas ondas, sendo a concentração de cobre(II) e azoteto, respectivamente 7,5 mM e 4,0 M.

Triton X-100 %	$-E_1/2, V$	Coef. angular V	$-E_3/4, V$	$-E_1/4, V$	$E_3/A_V \cdot e^{-E_1/4}$	$i_d(tot.)$	$i_{d1}(t)$	$i_{d2}(t)$	$\frac{i_{d2}(t)}{i_{d1}(t)}$
-	h_1	0,0585	-0,1080	0,0471	-0,0609	455,2	228,8	226,7	0,9910
	h_2	0,0586	-0,1050	0,0447	-0,0603	387,1	195,1	192,0	0,9837
0,010	h_1	0,0580	-0,1073	0,0459	-0,0614	449,2	222,5	226,7	1,019
	h_2	0,0600	0,1044	0,0446	-0,0598	382,6	190,5	192,1	1,009
0,050	h_1	0,0623	0,1056	0,0451	-0,0605	434,2	209,0	189,8	1,075
	h_2	0,0601	0,1048	0,0452	-0,0596	369,0	179,2	225,2	1,059
0,10	h_1	0,0638	0,1042	0,0437	-0,0605	440,5	212,9	227,6	1,076
	h_2	0,0608	0,1053	0,0458	-0,0595	370,5	179,3	191,6	1,068

Características do capilar, $m^{2/3} t^{1/6}$, a $-0,9$ V: $h_1 = 1,95$; $h_2 = 1,03$.

Estudou-se também o efeito dos supressores de máximo sobre a corrente de difusão total, (tabelas III.2. e III.3.). Gelatina, poliacrilamida (paa)⁽⁸⁸⁾ e Triton X-100 foram os mais estudados. Dêsses, o que mais afetou os valores de i_d observados, foi o Triton X-100, com o qual se fizeram também estudos relativos a medidas de $E_{1/2}$, $E_{3/4}$, $E_{1/4}$ e coeficiente angular da onda. Nenhum supressor afetou a reversibilidade da primeira onda, mas a reprodutibilidade das medidas de $E_{1/2}$ foi prejudicada pela presença de Triton X-100.

Pouco estudo foi feito com a segunda onda. Em azoteto 4,0 M e gelatina 0,02%, as soluções com concentração de cobre 1,0, 1,2 e 1,5 mM deram onda reversível, cujos coeficientes angulares caíram em torno de 0,061 V. Triton X-100 é menos eficiente que gelatina para suprimir êsse máximo da segunda onda.

Poliacrilamida não foi empregada como supressor de máximo por ter-se revelado pouco eficiente. Mais recentemente tentou-se o Separan⁽⁹²⁾ que se mostrou mais adequado do que o Triton por não afetar apreciavelmente os valores de i_d e melhor que a gelatina ao se conservar por longo tempo. Entretanto, a capacidade em suprimir máximo, no presente caso, não foi maior do que aquela da gelatina.

III.B.f. Comprovação da igual altura das duas ondas

Investigações iniciais menos rigorosas mostraram haver proporcionalidade entre a corrente de difusão total e a concentração de cobre, no intervalo de 0,1 a 9 mM, na presença ou não de gelatina 0,1%, em eletrólito de suporte de azoteto 4,0 M.

Tabela III.4.

Cálculo da constante I da primeira onda polarográfica do cobre(II) e da soma das duas ondas, em azoteto 4,0M, a 25,0° C, na ausência de supressores de máximo.

$C_{Cu(II)}$, mM	$m_1^{2/3} t_1^{1/6}$	$m_2^{2/3} t_2^{1/6}$	I_1	$2I_1$	$I_{tot.}$
1,088	1,83	1,85	1,33	2,66	2,63
2,176	1,82	1,85	1,34	2,68	2,67
4,352	1,81	1,85	1,32	2,64	2,61
9,722	1,70	1,84	1,308	2,616	2,616
$I = 607 n_e D^{1/2} = \frac{i_d}{C_M \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6}} \quad (93) \quad \text{eq. 36}$					

Como foi dito, pode-se perfeitamente medir correntes limite além do máximo da segunda onda, com boa reprodutibilidade dos resultados. Alguma discrepância observada na referida proporcionalidade era simplesmente devida ao efeito da concentração de cobre ou do supressor de máximo sobre o tempo de gotejamento do eletrodo de mercúrio. Utilizando-se as mesmas soluções se verificou que há proporcionalidade na corrente total e na primeira onda; é obvio, pois, que ela deve manter-se também na segunda.

Restava então verificar se as duas ondas eram rigorosamente iguais no mesmo tempo de gotejamento ⁽⁸⁹⁾, o que seria mais uma confirmação de que a redução do cobre(II) se dá em duas etapas.

Esse estudo foi efetuado em diversas concentrações de cobre, em azoteto 4,0 M, na ausência de supressores de máximo, uma vez que se verificou ser possível medir com precisão a corrente limite além do máximo da segunda onda. Qualquer eventual efeito indesejável de supressores de máximo sobre a altura de ambas as ondas fica assim excluído. As leituras de corrente limite foram tomadas nas regiões consideradas mais convenientes, ou

seja, a $-0,240$ V e $-0,900$ V, respectivamente, para cada uma das ondas.

A necessidade de se corrigirem as alturas das duas ondas para o mesmo tempo de gotejamento já foi mencionada. Também se verificou que quando a mudança do tempo de gotejamento entre $-0,240$ e $-0,900$ V era muito pronunciada - especialmente na ausência de supressores de máximo e com grande concentração de cobre - a velocidade de escoamento de mercúrio não era de todo constante para ambos os potenciais. Para comprovar cuidadosamente a altura das duas ondas, pareceu que o melhor critério seria calcular a constante da corrente de difusão da primeira onda polarográfica, I_1 ⁽⁹³⁾, por medidas de i_d e características do capilar ($m^{2/3} \cdot t^{1/6}$) a $-0,240$ V e em seguida determinar I_{tot} por medidas a $-0,900$ V. Se I_{tot} , calculada com a altura das duas ondas, fôsse o dôbre de I_1 , as ondas seriam iguais entre si, nas mesmas características do eletrodo capilar.

A tabela III.4. mostra que em quatro diferentes concentrações de cobre(II) o dôbre de I_1 resultou igual ou muito próximo ao valor de I_{tot} . Esses resultados constituem prova adicional de que a redução do cobre(II) se dá em duas etapas, via cobre(I). Os valores aproximadamente constantes de I_1 e I_{tot} confirmam a proporcionalidade entre i_d e C_M , nas duas ondas do cobre.

Com o aumento da concentração de supressor de máximo, especialmente Triton X-100, a segunda onda se tornava progressivamente maior do que a primeira, após a correção feita para o mesmo tempo de gotejamento. Numerosas experiências foram feitas com três supressores de máximo sempre usando concentrações elevadas de cobre para maior exatidão. Alguns resultados são apresentados nas tabelas III.2. e III.3.. Posteriormente se verificou que as duas ondas, devidamente corrigidas para t, eram real

mente da mesma altura, com qualquer quantidade de supressor, desde que se achasse totalmente suprimido o máximo da segunda onda, o que só acontece em menor concentração de cobre(II). O fenômeno abordado se poderia simplesmente atribuir a agitação da gota de mercúrio, eliminada com supressores no potencial em que se mede a primeira onda e que persistia em -0,9 V até que o máximo do cobre chegasse a ser inteiramente suprimido (94).

III.B.g. Polarogramas em soluções reduzidas

As soluções de cobre(II) em azoteto descoraram lentamente pela adição de sais de hidroxilamônio, pela redução a complexos incolores de cobre(I). A redução é imediata e total pelo íon ditionito, $S_2O_4^{2-}$. Em qualquer dos casos, porém, a reoxidação pelo oxigênio atmosférico é rápida, visto que logo se observa o reaparecimento da coloração característica dos complexos de cobre(II), na medida em que o redutor vai sendo consumido.

Não se chega a perceber a redução por cobre metálico na presença de ar por ser lenta a reação e muito rápida a reoxidação pelo oxigênio atmosférico. Em atmosfera inerte com cobre em pó, oferecendo maior superfície de contacto com a solução de cobre(II) o descoramento é rápido e total, desde que haja agitação eficiente do meio. Deixando entrar ar em contacto com a solução reduzida, imediatamente se começa a perceber, a partir da superfície, a coloração característica dos complexos de cobre(II).

A redução dos azido-cupratos por cobre metálico é particularmente interessante como prova da estabilização do cobre(I) por complexação com azoteto, desaparecendo a tendência ao des-

Gráfico III.2. Polarograma de cobre(I) aproximadamente 6,2 mM, em azoteto 4,0 M.

proporcionamento. Essa redução foi tentada com êxito, com cobre metálico, nas concentrações 0,45, 1,0 e 4,0 M em azoteto, em força iônica 4,0, sendo 4,0 mM o valor inicial de $C_{Cu(II)}$. Apenas em azoteto 0,45 M se observou alguma turbidez no meio, devida certamente à formação de CuN_3 , branco, pouco solúvel; as duas outras soluções permaneceram límpidas após a redução com cobre. Isso sugere que em concentrações mais elevadas de azoteto, o cobre(I) deve manter-se totalmente em solução, sob a forma de espécies contendo mais de um ligante de azoteto.

Fazendo-se a redução de solução 2,5 mM em cobre(II),

na célula polarográfica, em azoteto 4,0 M, pôde-se obter o programa mostrado no gráfico III.2.. Como era de se esperar, a primeira onda é anódica, representando a oxidação de cobre(I) a (II) e a segunda catódica, em que o cobre(I) se reduz ao amálgama. Com a redução de cobre(II) por cobre metálico é evidente que deveria dobrar a concentração total de cobre em solução. Entretanto, as medidas de corrente de difusão da segunda onda indicaram concentração de cobre(I) aproximadamente 6,2 mM para a solução resultante, valor êsse maior que o teórico previsto de 5,0 mM. O excesso observado se poderia atribuir à inevitável presença de oxigênio que oxidaria parte do cobre(I) a cobre(II), sendo êste novamente reduzido pelo excesso de cobre metálico, até o consumo total do oxigênio presente na célula.

A medida da corrente limite da onda anódica do cobre(I) não foi tentada visto que, no potencial onde deveria ser feita sua leitura, havia intensa corrente anódica de dissolução do mercúrio. Com base no fato de que as duas ondas são iguais, como já foi provado, a medida aproximada do $E_{1/2}$ da primeira poderia ser feita tomando-se sobre a onda anódica o potencial correspondente a $i_d/2$ da segunda onda. O gráfico III.2. mostra essa determinação que indicou o valor de -0,078 V, concordante com outras determinações feitas com a onda catódica e mostrando a reversibilidade do processo.

III.B.h. Determinação de graus de complexação dos íons de cobre(II) e cobre(I)

A determinação de graus de complexação dos íons de cobre(II) e cobre(I) por medidas polarográficas não é tão simples como a dos outros íons apresentados no estudo preliminar.

No caso do cobre surge o problema da determinação dos potenciais formais ou valores de $E_{1/2}$ dos sistemas Cu^{2+}/Cu , Cu^+/Cu ou $\text{Cu}^+/\text{Cu}(\text{Hg})$, em meio não complexante, na força iônica empregada. Em meio não complexante, como o de perclorato de sódio, os íons de cobre(II) são reduzidos numa única etapa, ao amálgama de cobre, porque o potencial formal do sistema $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{Hg})$ é mais positivo do que o do sistema $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$. O potencial formal, ou $E_{1/2}$, deste sistema é, pois, indeterminável diretamente. Esta observação também se estende aos sistemas Cu^+/Cu ou $\text{Cu}^+/\text{Cu}(\text{Hg})$, por serem termodinamicamente instáveis em solução aquosa os íons de cobre(I), sujeitos ao desproporcionamento⁽⁶¹⁾:

A constante formal do equilíbrio é:

$$K_d = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]^2}$$

A constante termodinâmica, K_d^0 , da ordem de 10^6 , exprime a grande tendência do sistema a se desproporcionar. O equilíbrio de desproporcionamento em polarografia, envolve a fase de amálgama de cobre, com atividade unitária do metal, e é expresso por outra constante, $K_d(\text{Hg})$. Estas constantes têm utilidade no cálculo dos potenciais formais ou normais dos sistemas onde a determinação direta, como foi discutido, é impossível de ser feita.

A avaliação de potenciais formais dos sistemas $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ e $\text{Cu}^+/\text{Cu}(\text{Hg})$ será mostrada a seguir, através dos esquemas da tabela III.5. e com base em diversas considerações. Utilizou-se, como exemplo, a determinação dos valores obtidos em força iônica 2,0, apresentados na parte preliminar (tabela I.1., pág. 49):

1) O esquema I da tabela mostra como se chega aos po-

tenciais normais dos pares $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ e Cu^+/Cu , com base no valor de K_d^0 e no do potencial normal do par Cu^{2+}/Cu , fornecidos por LATIMER ⁽⁶¹⁾. Esquema análogo relacionaria os potenciais de amálgama envolvendo os íons de cobre, com o valor de $K_d^0(\text{Hg})$.

2) O esquema II mostra a diferença de 62 mV entre o potencial normal do sistema Cu^{2+}/Cu , fornecido por LATIMER, e o do par $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{Hg})$, calculado do valor apresentado no texto de KOLTHOFF e LINGANE ⁽⁹⁵⁾ por desconto do potencial do eletrodo de referência.

Essa diferença de 62 mV observada entre potenciais normais, deve manter-se entre potenciais formais derivados do mesmo sistema. Esta afirmação se baseia no fato de que as fases de cobre metálico ou amálgama de cobre não têm suas atividades modificadas pelo eletrólito de suporte, o qual afeta apenas a atividade dos íons Cu^{2+} , comuns a ambos os sistemas. O termo $\frac{0,0591}{2} \cdot \log f_{\text{Cu}^{2+}}$ contribui com o mesmo valor constante, em ambos os casos.

3) HERSHENSON e colaboradores ⁽⁹⁶⁾, para estudo de complexos, determinaram para o $E_{1/2}$ da onda do cobre(II) em perclo rato de sódio 2,0 M o valor de +0,045 V, quando corrigido para o eletrodo de referência utilizado no presente trabalho.

É importante mencionar que, por não se conhecerem as constantes de ILKOVIC relacionadas a todas as espécies que participam dos sistemas envolvendo cobre e seus íons, podem-se aceitar os valores de $E_{1/2}$ como sendo iguais aos correspondentes potenciais formais (ver página 23).

Com base no que foi dito, o esquema III mostra a avaliação do potencial formal do par Cu^{2+}/Cu , vs. ECS(NaCl), em força iônica 2,0.

4) Em analogia com o esquema I e com o exposto no í-

Tabela III.5.

Esquemas necessários à avaliação dos potenciais formais dos pares $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ e $\text{Cu}^+/\text{Cu}(\text{Hg})$, a $25,0^\circ \text{C}$, em NaClO_4 2,0 M, contra ECS(NaCl).

ESQUEMA I	
E° vs. ENH, V	
$\text{Cu}^{+}/\text{Cu},$	+0,521
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu},$	+0,337
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$	+0,153
$+0,184 = \frac{0,0591}{2} \cdot \log K_d^{\circ}$	
$+0,184 = \frac{0,0591}{2} \cdot \log K_d^{\circ}$	

ESQUEMA II	ESQUEMA III
$E^{\circ},$ vs. ENH, V	$E^{\circ},$ f. iônica 2,0, vs.
	ECS(NaCl), V.
Cu^{2+}/Cu	+0,337
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(Hg)}$	+0,275
	0,062

tem 1), o cálculo do potencial formal do sistema $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, apresentado no esquema IV, requereu a utilização do $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ'}$, avaliado no esquema anterior, e da constante estequiométrica, K_d . Não se dispõe do valor dessa constante em força iônica 2,0, mantida com perclorato de sódio. Entretanto, consultando o excelente trabalho de FENWICK ⁽⁹⁷⁾ sobre a dissolução de cobre metálico em soluções de perclorato de cobre(II), aciduladas com ácido perclórico, em que se formam íons de cobre(I), encontraram-se dados, reunidos na tabela III.6., que foram aproveitados para o cálculo aproximado de K_d . As condições experimentais em que foram obtidos os dados dessa tabela, referentes a duas soluções, não são as mesmas do presente trabalho, porque o eletrólito de suporte não é constituído de perclorato de sódio 2,0 M, sendo a força iônica das soluções algo diferentes de 2. Entretanto a força iônica 2,07 é o valor médio das duas outras da referida tabela e as duas soluções contem, como ânions, unicamente íons perclorato. Por isso o valor médio de K_d , $1,7 \cdot 10^6$, foi utilizado para o cálculo apresentado no estudo preliminar, onde valores aproximados de $F_o(X)$ eram suficientes. Cumpre notar que o valor da constante acima mencionado coincidiu com o valor termodinâmico utilizado por LATIMER no cálculo dos potenciais normais (esquema I).

Tabela III.6.

Dados experimentais de FENWICK ⁽⁹⁷⁾, referentes a soluções de perclorato de cobre + ácido perclórico, para o cálculo da constante K_d .

Cu^{2+}	$[\text{H}^+]$	$[\text{Cu}^+] \cdot 10^4 \text{M}$	força iônica	$K_d \cdot 10^{-6} \text{M}$
0,3784	0,5973	4,20	1,73	2,14
0,7837	0,0638	7,61	2,41	1,35
$K_d = 1,7 \cdot 10^6$ (valor médio)				

5) O esquema V mostra a obtenção do potencial formal do sistema $\text{Cu}^+/\text{Cu}(\text{Hg})$ a partir dos referentes aos sistemas $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{Hg})$ e $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, provenientes dos dois esquemas precedentes. Não foi, portanto, necessário empregar nessas avaliações o valor experimental de $K_d(\text{Hg})$. Ao contrário, o valor numérico dessa constante pode ser obtido através do esquema V, conforme indicado.

6) Finalmente, têm-se os potenciais formais aproximados nos dos seguintes sistemas, em meio não complexante, nas condições experimentais largamente empregadas no estudo preliminar:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^{\circ} = -0,077 \text{ V}, \quad E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}(\text{Hg})}^{\circ} = +0,167.$$

O $E_{1/2}$ da segunda onda do cobre em azoteto 2,0 M é $-0,346 \text{ V}$, permitindo, juntamente com o potencial formal acima, $+0,167 \text{ V}$, calcular o grau de complexação de $4,8 \cdot 10^8$, para os íons de cobre(I), pela equação 26b, página 24. Com a equação 27b calculou-se o grau de complexação do sistema $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I})$, utilizando-se o valor de $E_{1/2}$ da primeira onda em azoteto 2,0 M, $-0,052 \text{ V}$, e o valor do potencial formal em meio não complexante, $-0,077 \text{ V}$. O valor obtido para $F_o(X)_{(\text{ox}, \text{red})}$ de 0,38, permitiu chegar ao grau de complexação de $1,8 \cdot 10^8$ para os íons de cobre(II), pela equação 12b, página 18.

O estudo apresentado adquiriu importância fundamental na secção III.F., onde problema análogo é resolvido.

III.B.i. Determinação do número máximo de ligantes para os íons de cobre(II) e cobre(I)

A aplicação das equações 28 e 29, página 25, a dois valores de $E_{1/2}$, obtidos de duas diferentes concentrações de azo-

teto, para a segunda e primeira onda, permite determinar, respectivamente, o número médio de ligantes de azoteto nos íons de cobre(I), $\bar{n}_{\text{red}}$, e a diferença entre o número médio de ligantes, $\Delta\bar{n}$, existente entre os dois estados de oxidação. A soma de $\bar{n}_{\text{red}}$ com $\Delta\bar{n}$, conforme equação 24, página 22, indica o número médio de ligantes, $\bar{n}_{\text{ox}}$, dos íons de cobre(II).

A finalidade dessas medidas, no presente trabalho, é determinar o número máximo de ligantes, especialmente nos íons de cobre(II), onde se mostrou haver dúvidas a êsse respeito, conforme foi discutido no tópico III.A.a.. Em elevada concentração de azoteto, até 4,0 M, têm-se condições para que o cobre esteja complexado quantitativamente na forma da espécie de número máximo de ligantes, de modo que as referidas medidas devem ser efetuadas nas proximidades dessa concentração.

Obtiveram-se valores de $E_{1/2}$ da segunda onda do cobre(II) (1,5 mM) em soluções de elevada concentração de azoteto de força iônica quatro, contendo gelatina 0.10% e HN_3 0,05 M. Com êsses valores (cada um sendo média de três determinações) chegou-se ao seguinte valor de $\bar{n}_{\text{red}}$:

$[\text{N}_3^-]$	$E_{1/2}, \text{ V}$	
3,95	0,3810	] $\bar{n} = 3,14$ ligantes
2,95	0,3575	

Com 1 mV a menos no valor assinalada de $(\Delta E_{1/2})_{x,x}$, ter-se-ia obtido o valor inteiro de 3,00 ligantes. Fazendo-se outras determinações de $E_{1/2}$ no incremento 2,95-3,95 M de azoteto, com menor concentração de cobre(II) (0,9 mM) e menor concentração de supressor (Triton X-100, 0,01%) obteve-se o seguinte valor de $\bar{n}_{\text{red}}$:

$[\text{N}_3^-]$	$E_{1/2}, \text{ V}$	
3,95	-0,3805	] $\bar{n} = 2,87$
2,95	-0,3590	

Com 1 mV a mais no valor de $(\Delta E_{1/2})_{x,x}$; o valor de $\bar{n}$ seria também, o valor inteiro de 3,00 ligantes.

As medidas de $\bar{n}$ nessas elevadas concentrações de azoteto levam a crer se tenha atingido o número máximo de ligantes de azoteto nos íons de cobre(I). Não fica, evidentemente, excluída a possibilidade de existirem pequenas concentrações de espécies de quatro ligantes, cuja presença seria disfarçada pela ocorrência de outros complexos como, por exemplo, de dois ligantes, que compensariam o esperado aumento de $\bar{n}$. Entretanto, se houvesse grande tendência a formar a espécie de quatro ligantes para os íons de cobre(I), a sua presença em quantidade apreciável nas elevadas concentrações de azoteto empregadas, proporcionaria um valor significativamente superior a 3,0 ligantes, para $\bar{n}_{red}$.

Para a primeira onda fez-se estudo, em faixa mais ampla, da variação do $E_{1/2}$ com o logaritmo da concentração de azoteto, conforme se vê no gráfico III.3. obtido com os dados da tabela III.7.. Os valores de $E_{1/2}$, correspondentes às concentrações 3,95 e 3,45 M, foram cuidadosamente medidos e representam cada um, a média de quatro determinações. O cálculo de $\Delta\bar{n}$ entre essas duas concentrações, indicou o valor de 1,01 ligantes, va-

Tabela III.7.

Variação do $E_{1/2}$ da primeira onda de cobre(II), 7,5 mM, com a concentração de azoteto, em força iônica 4,0.

$C_{N_3^-}$	$-E_{1/2}, V$	$\log C_{N_3^-}$	$C_{N_3^-}$	$-E_{1/2}, V$	$\log C_{N_3^-}$
3,95	0,0778	0,5966	1,45	0,0471	0,1614
3,45	0,0743	0,5378	1,05	0,0365	0,0212
2,95	0,0707	0,4693	0,65	0,0172	-0,1871
2,45	0,0633	0,3892	0,55	0,0125	-0,2596
1,95	0,0567	0,2900	0,45	0,0022	-0,3468
1,65	0,0519	0,2175			

Gráfico III.3. Modificação do $E_{1/2}$ da primeira onda do cobre(II), 7,5 mM, com concentração de azoteto, em força iônica 4,0.

lor que representa a diferença entre o número de ligantes de azoteto nos íons de cobre(II) e (I). Entre 3,95 e 2,95 M, com incremento maior no logarítmo da concentração de azoteto, obteve-se o valor de 0,95 para $\Delta\bar{n}$, indicando que se pode considerar como unitária a referida diferença no número médio de ligantes.

Esse valor unitário de $\Delta\bar{n}$, somado ao valor de $\bar{n}_{red}$, três ligantes, indica que há quatro ligantes de azoteto para os íons de cobre(II), no máximo. Espécies com mais de quatro ligantes, se existirem, estarão presentes em quantidades desprezíveis.

Esta é uma importante conclusão, obtida de dados experimentais com boa reprodutibilidade, estando em desacôrdo com a possibilidade discutida por outros autores, de existirem espécies com mais de quatro ligantes, conforme foi mencionado no tópico III.A.a..

Medidas de i_d na primeira onda, com ou sem supressores de máximo, mostraram que a corrente limite aumentava progressivamente, em pequena extensão, com o aumento da concentração de azoteto, fato observado nas concentrações 1,0, 2,0 e 4,0 M, como se pode ver no gráfico III.1., página 101. Esse aumento, entretanto, era devido exclusivamente à apreciável variação no tempo de gotejamento do eletrodo de mercúrio. Corrigidas para as mesmas características do capilar, as correntes de difusão mostraram-se constantes. Tal fato pode levar a concluir que, na faixa estudada, o cobre(II) se acha quantitativamente sob a forma de $Cu(N_3)_4^{2-}$, a não ser que as espécies com menor número de ligantes tenham coeficientes de difusão iguais ao da espécie de quatro ligantes, o que não é usual.

Outras observações indicam mais alguma coisa sobre a composição dos complexos de cobre(I), em menor concentração de azoteto. Já se mencionou no tópico III.B.g. que em azoteto 0,45

M, na redução de cobre(II) por cobre metálico, forma-se Cu_2O branco, pouco solúvel, com turvação do meio. Repetiu-se a experiência num tubo de ensaio com tampa esmerilhada, em atmosfera de nitrogênio, com concentração inicial de cobre(II) 4 mM, centrifugando-se a suspensão obtida, após redução do cobre(II). A solução sobrenadante, livre de CuN_3 , oxidou-se quando exposta ao ar, readquirindo a coloração característica de complexo de cobre(II). Apesar da precipitação de CuN_3 , ainda havia, portanto, em solução, cobre(I) complexado com azoteto. Fazendo a experiência com menor concentração inicial de cobre(II) (0,9 mM), não se percebeu a formação de precipitado de CuN_3 . Isso permite concluir que a solubilidade do azoteto de cobre(I) em azoteto 0,45 M deve ser superior a pelo menos 1,8 mM (dobro de $C_{Cu(II)}$ inicial), com formação das espécies com um, dois ou três ligantes.

III.B.j. Modificação do $E_{1/2}$ da primeira onda com a concentração de cobre(II)

A fim de melhor conhecer a real influência da variação da concentração de íons de cobre sobre as características da primeira onda, realizaram-se várias experiências em azoteto 4,0 M, e concentração de cobre(II) variando de aproximadamente cem vezes. Determinando os valores de $E_{1/2}$ de acordo com o processo descrito no tópico III.B.c., observou-se sensível variação, registrando-se uma diferença de 7,7 mV entre a solução mais diluída e a mais concentrada, como se pode verificar pelo exame da tabela III.8., página 138, que reúne os dados obtidos.

Essa diferença significativa poderia à primeira vista, indicar a existência de complexos polinucleares. An

tes porém, de se aceitar tal hipótese, procurou-se fazer outras verificações, tanto mais que o coeficiente angular da onda apresentava valores anormalmente altos ao baixar a concentração de cobre.

Após reconfirmar, em novas experiências, os valores de $E_{1/2}$ apresentados na tabela I.1., página 49, obtidos em solução de azoteto 1,0 M, força iônica 2,0, e concentração 6,0 mM de cobre(II), ou seja -0,030 V, determinou-se o $E_{1/2}$ da onda obtida no mesmo eletrólito de suporte, contendo porém, cobre(II) em concentração apenas 0,58 mM. O valor resultante, -0,005 V, mostrou-se inteiramente discordante do anterior, ou seja, 25 mV mais positivo.

Diante de tal resultado pensou-se em utilizar, como "branco", uma solução do mesmo eletrólito de suporte, contendo concentração muito menor de cobre(II), cerca da metade, com o objetivo de compensar o efeito da corrente anódica sobre a região do $E_{1/2}$ da primeira onda. Assim procedendo, obteve-se o valor de -0,031 V, coerente com aquele obtido em elevada concentração de cobre. O gráfico III.4. mostra, nos polarogramas A e B, como se utilizou a onda B como corrente residual de A, na medida de $E_{1/2}$, tomando-se sobre B metade do segmento ab . Na verdade, observado esse princípio, o valor de $E_{1/2}$ foi obtido por cálculo, na forma já descrita, e não por via gráfica, para poder alcançar maior exatidão.

Repetindo-se cuidadosamente a mesma experiência com concentrações de cobre algo diferentes (0,60 e 0,31 mM), obteve-se o valor de -0,032 V para o $E_{1/2}$, diferindo apenas de 1 mV da determinação anterior.

Pergunta-se, pois, como poderiam essas soluções ter dado valores de $E_{1/2}$ tão incoerentes quando feitas as correções contra "branco" sem cobre. Note-se que não há quaisquer dúvidas

Gráfico III.4. Polarogramas em eletrólito de suporte de azoteto 1,0 M, de força iônica 2,0: A, cobre(II) 0,58 mM; B, cobre(II) 0,33 mM; C, sem cobre.

quanto a fidelidade das medidas de corrente limite da primeira onda, pelo processo utilizado no tópico III.B.c., evidenciada a proporcionalidade esperada entre i_d e C_M , bem como na igual altura das duas ondas do cobre, após a correção para a mesma característica do eletrodo capilar.

A elucidação do caso veio quando se teve a idéia de calcular ponto por ponto, na onda polarográfica, a corrente catódica do cobre, i_c , que flui em cada potencial aplicado, utilizando-se em tal cálculo o polarograma "branco" sem cobre. Pondo em gráfico os valores de i_c contra E, tem-se o que se poderia chamar de "onda-diferença", visto serem as intensidades obtidas por uma diferença entre duas ondas, ou pelo seguinte cálculo:

$$i_c = i_{liq} - i_a \quad \text{eq.35b}$$

O gráfico III.4. traz um exemplo de como se calcula cada ponto da "onda-diferença". O segmento cd, por exemplo, representa a intensidade de corrente catódica que flui no potencial de -0,060 V.

Os polarogramas já utilizados em cálculo de $E_{1/2}$ mencionado acima, obtidos com as concentrações de cobre 0,60 e 0,31 mM, forneceram os dados necessários ao cálculo das duas "ondas-diferença" apresentadas no gráfico III.5.. Não foi possível calcular todos os valores de i_c para a construção completa de cada "onda-diferença", visto as intensidades de corrente, i_{liq} e i_a , em potenciais mais positivos, alcançarem valores muito elevados. Surgiu, pois, o problema da determinação de valores relativamente pequenos de i_c por diferença de elevadas intensidades de corrente, que inevitavelmente conduzem a um erro experimental. Fica realmente difícil, senão impossível em alguns casos, obter os pontos que marcam o início da "onda-diferença". As "ondas-diferença" apresentadas no gráfico III.5. tiveram sua parte inicial, tracejada, posteriormente completada, como será descrito.

Gráfico III.5. "Ondas-diferença" em eletrólito de suporte de acetato de sódio 1,0 M, força iônica 2,0: A, cobre(II) 0,60 mM; B, 0,51 mM.

Os segmentos ab e cd, indicados no gráfico III.5., correspondem às correntes limite da primeira e segunda onda, respectivamente, determinado pelo processo já descrito. Seria lícito, pois, admitir que as "ondas-diferença" tivessem seu início a partir do eixo das abscissas. Todavia, o cálculo do coeficiente angular da onda A, pela equação 30, página 25, proporcionou o elevado valor de 0,071 V, à semelhança do que ocorreu com outras ondas obtidas com baixa concentração de íons de cobre. Já se tendo provado de maneira inequívoca a reversibilidade do processo, inclusive pela concordância do $E_{1/2}$ da onda anódica de soluções de cobre(I) com a catódica, tal resultado foi considerado contraditório. Concluiu-se daí que a altura da "onda-diferença", em baixa concentração de íons de cobre, é apreciavelmente menor do que a corrente limite determinada normalmente.

Recorreu-se, então, a um artifício para determinar a verdadeira altura da "onda-diferença", tomando como exemplo a onda A, do gráfico III.5.. Assinalou-se sobre a onda o valor experimental de $E_{1/2}$, -0,032 V, já mencionado neste tópico e, tendo em vista que o $E_{1/2}$ é o potencial correspondente a $i_d/2$, concluiu-se que o i_d dessa "onda-diferença" deve ser o dobro do segmento ad, isto é, o segmento ae. Sob um ponto qualquer da reta tracejada ee', paralela ao eixo das abscissas, deve ter início, portanto, a onda A. Sendo a onda de cobre reversível, deve ser simétrica, isto é, a parte superior, a partir do $E_{1/2}$, é igual à inferior, invertida. Com base nisso, projetou-se de maneira invertida a parte superior da onda, que vai do $E_{1/2}$ até o ponto a, sobre a parte inferior que se conhecia somente até o ponto i; completou-se assim o trecho restante que aparece tracejado, atingindo o segmento ee'.

Grande evidência de que as considerações feitas são corretas e que a altura dessa onda A é dada por ae, está no fato de que o coeficiente angular da onda assim considerada, pro-

porcionou o valor de 0,059 V, concordante com o teórico, em contraste com o elevado valor 0,071 V, obtido quando se supunha a altura da "onda-diferença" como sendo ab.

Admitindo que a onda menor B começasse também em ee', então sua altura seria ce e não cb. O $E_{1/2}$ calculado com a meta de de ce, assinalado na onda, é -0,030 V, coerente com as medidas até agora efetuadas, nessas condições nada favoráveis.

Esses resultados experimentais em azoteto 1,0 M permitem concluir que as "ondas-diferença" de duas diferentes concentrações de cobre parecem ficar diminuídas de um fator aproximadamente constante nas suas alturas. Isso explicaria perfeitamente o recuo de valores de $E_{1/2}$ para potenciais mais positivos, quando se diminui a concentração de cobre. Observa-se, por exemplo, que tomando-se a metade dos segmentos ab e cb sobre as ondas A e B (gráfico III.5.), obtém-se o que se poderia chamar de $E_{1/2}$ aparente, respectivamente -0,020 e -0,005 V, valores inteiramente discordantes entre si e com os obtidos em elevada concentração de cobre, 6 mM. Vê-se, pois, que a diferença entre $E_{1/2}$ aparente e $E_{1/2}$ verdadeiro se acentua com a diminuição da concentração de íons de cobre.

O gráfico III.6. mostra outro polarograma obtido com eletrólito de suporte diferente do anterior, e concentração de cobre 0,6 mM, em que se conseguiu calcular quase toda a "onda-diferença". O coeficiente angular da onda, calculado com base na altura ac, proporcionou o valor esperado e o $E_{1/2}$ mostrou-se coerente com aquele obtido em elevada concentração de cobre. O $E_{1/2}$ aparente chega a diferir de 21 mV daquele aceito como verdadeiro.

Se a "onda-diferença" é diminuída de um certo valor aproximadamente constante, válido para cada eletrólito de suporte, torna-se fácil perceber porque o $E_{1/2}$ observado é mais exa-

Gráfico III.6. "Onda-diferença" de cobre 0,6 mM em eletrólito de suporte de azoteto 0,45 M, força iônica 4,0.

to quando obtido em alta concentração de cobre. Para cobre 0,31 mM em azoteto 1,0 M, em força iônica 2,0, o verdadeiro $E_{1/2}$ é obtido com um desconto de aproximadamente 35% na corrente limite medida no "plateau" da primeira onda, tornando apreciável a diferença entre $E_{1/2}$ aparente e $E_{1/2}$ verdadeiro. Numa concentração vinte vezes maior, em torno de 6 mM, a referida correção será apenas de cerca de 1,7%, sendo, pois, da ordem de grandeza do erro frequentemente cometido em medidas de corrente limite. Em outras palavras, em elevada concentração de cobre, a altura da "onda-diferença" se torna aproximadamente igual à corrente limite normalmente medida, de modo que as determinações de $E_{1/2}$ baseadas numa ou noutra altura são muito próximas, tornando-se desprezível a diferença.

Para comprovar que as medidas de $E_{1/2}$ efetuadas por qualquer dos dois processos descritos, são praticamente coincidentes, para elevada concentração de cobre, determinou-se cuidadosamente a "onda-diferença" de solução de cobre(II) 6 mM, em azoteto 4,0 M. No gráfico III.7. reproduziu-se a referida "onda-diferença", assinalando-se os valores de $E_{1/2}$ calculados com a corrente limite normal, ab, e com a altura da "onda-diferença", ac.

Os fatos experimentais relatados, indicam que realmente deve ocorrer à superfície do eletrodo gotejante alguma reação, como já foi mencionado no tópico III.B.c. O cobre(II), em potenciais mais positivos, deve ser parcialmente reduzido a cobre(I) pelo mercúrio, ocasionando diminuição da "onda-diferença". Não se dispõe de elementos para explicar convenientemente o mecanismo do processo de redução, bem como para identificar as espécies que se formam nas diferentes etapas.

Com o objetivo de comprovar que os fenômenos descritos são devidos à presença de mercúrio, realizou-se experiência

Gráfico III.7. "Onda-diferença" de cobre(II) 6mM em azote
to 4,0 M.

com micro eletrodo giratório, ou estacionário, de platina (ver gráfico III.8.). Trabalhando-se com cobre(II) 3mM em eletrólito de suporte de azoteto 1,0 M, e eletrodo estacionário, obteve-se diagrama corrente-voltagem com clara indicação de redução em duas etapas e origem da primeira onda no eixo das abscissas.

Finalmente cumpre ressaltar que os gráficos do presente tópico permitiram concluir pela não existência, nas soluções de cobre(II) e azoteto estudadas, de quantidades significativas de espécies polinucleares, por ser o $E_{1/2}$ independente da concentração de cobre. Ficou, pois, fora de dúvida que a variação de $E_{1/2}$ da primeira onda com a concentração de cobre(II), evidenciada na tabela III.8., é apenas aparente.

Cumpre ainda mencionar que medidas na segunda onda do cobre, em azoteto 2,0 M e 4,0 M também comprovaram constância do $E_{1/2}$ em duas diferentes concentrações de cobre (3 e 0,3 mM).

Tabela III.8.

Modificação aparente do $E_{1/2}$ da primeira onda, com a concentração de cobre(II), em eletrólito de suporte de azoteto de sódio 4,0 M.

$C_{Cu(II)}$ mM	μa	$-E_{1/2}, V$	Número de determ.	Multiplic. corrente	iR mV	$-E_{1/2}, V$ corr. iR
0,218	0,6	0,0702	2	2	0,0	0,0702
2,18	6,1	0,0744	6	5	0,5	0,0739
3,72	10,1	0,0759	2	10	0,9	0,0750
7,44	19,9	0,0785	4	20	1,8	0,0767
22,0	61,1	0,0833	3	50	5,6	0,0777

Gráfico III.8. Curva corrente-voltagem, obtida com eletrodo estacionário de platina em solução de cobre(II) 3 mM e azoteto 1,0 M,

III.C. VERIFICAÇÃO DAS ESPÉCIES FORMADAS POR TITULAÇÃO CONDUTOMÉTRICA

III.C.a. Conveniência de titulação condutométrica

Os dados polarográficos indicaram claramente a formação de complexos com número máximo de quatro ligantes, bem como a escassa probabilidade de existência, em solução, de espécies polinucleares. Todavia, a fim de dirimir quaisquer dúvidas, principalmente em face dos resultados já citados de outros autores (tópico III.A.a.), pensou-se em recorrer também a métodos apropriados de titulação de íons de cobre(II) com azoteto.

Titulações condutométricas ou espectrofotométricas poderiam ser realizadas em condições experimentais favoráveis. O método espectrofotométrico, porém, não pareceu conveniente por exigir concentração muito baixa de cobre, devido à intensa coloração dos complexos formados. Em baixa concentração, dificultar-se-ia a formação de espécies polinucleares. A titulação condutométrica, ao contrário, deveria permitir escolher com menores limitações, concentração que melhor conviesse ao trabalho.

Essas titulações não podem ser feitas em meio aquoso, visto não proceder em proporção estequiométrica a dissolução de $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$, por excesso de íons azoteto, conforme será mostrado no estudo de solubilidade, na secção seguinte. Experiências realizadas com soluções diluídas de cobre(II) (0,10 mM) contendo concentração cêrca de quinhentas vêzes maior de azoteto, mostraram que a adição de igual volume de álcool cu, particularmente, de

acetona provocava apreciável aumento de intensidade da coloração. O fenômeno é análogo àquele observado em soluções aquosas de cobalto com tiocianato ou azoteto (7,8), onde a presença do solvente facilita extraordinariamente a formação da espécie azul de quatro ligantes. A explicação está, em grande parte, no fato de que os íons em meio aquoso se encontram hidratados, isto é, com ligantes de H_2O , devendo os íons do complexante competir com a água no processo de complexação. A retirada de água por um solvente como a acetona facilita a formação dos complexos, especialmente aqueles que contém maior número de ligantes e que devem, portanto, substituir moléculas de H_2O .

III.C.b. Condições de trabalho e resultado

Acetona, contendo certa quantidade de água (18%), foi o meio conveniente para se fazer a titulação condutométrica, visto dissolver maior quantidade de azoteto de sódio e perclorato de cobre do que a mistura álcool-água da mesma proporção. O solvente puro dissolvia muito pouco qualquer dos sais.

A titulação em condições apropriadas (ver parte experimental), a temperatura constante, de $25 \pm 0,2^\circ C$, foi feita após diversas tentativas, pela introdução de volumes de azoteto 0,4346 M, até 70,0 ml, sobre 100,0 ml de perclorato de cobre 0,04346 M, com o que se atingiu o valor máximo de 7:1 nas relações $C_{N_3^-}/C_{Cu(II)}$.

O gráfico III.9. mostra os valores de condutância, corrigidos para a variação de volume do meio, em função das relações de concentração total de azoteto e cobre(II).

Ao se iniciar a titulação, as primeiras gotas da solu

ção titulante de azoteto provocaram certa coloração que se poderia atribuir à espécie de um ligante. Mas nessa mistura de solventes, é tão pouco solúvel o composto $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ que sua precipitação logo tem início. No gráfico o primeiro ponto, a, foi obtido já com nítida formação do precipitado. O ponto b coincidiu exatamente com a relação 2,0 de azoteto, para 1,0 de cobre(II), determinando o trecho ab onde ocorre a formação quantitativa do precipitado $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$.

O trecho bc corresponde à dissolução do precipitado com formação de complexo intensamente colorido. Ao se atingir o ponto c não se percebe mais a presença da fase sólida; como este ponto coincide exatamente com a relação 3,0, conclue-se corresponder o trecho bc à formação quantitativa do complexo de três ligantes, a partir de $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ sólido. É importante notar que entre b e c, mais precisamente no ponto médio, não se percebe qualquer inflexão que indique formação quantitativa da espécie $\text{Cu}_2(\text{N}_3)_3^-$, a que corresponde a relação 2,5:1 de $\text{C}_{\text{N}_3^-}/\text{C}_{\text{Cu(II)}}$.

O trecho seguinte, cd, corresponde à conversão da espécie de três ligantes na de quatro ligantes, também sem qualquer evidência de complexo polinuclear.

Finalmente, tem-se o trecho de, cobrindo as relações de azoteto e cobre que vão de 4:1 até 7:1, correspondente ao excesso de titulante. Percebe-se nitidamente não haver complexos com mais de quatro ligantes.

A titulação condutométrica confirmou, pois, as conclusões obtidas por medidas polarográficas de que não há formação de quantidades significativas de espécies polinucleares.

Gráfico III.9. Titulação condutométrica de perclorato de cobre(II) $0,04346\text{ M}$, com $NaN_3\ 0,4346\text{ M}$, em meio acetono-aquoso, com 18% de água.

III.D. ESTUDO DA REAÇÃO COBRE(II)-AZOTETO POR MÉTODO DE SOLUBILIDADE, EM BAIXA FÔRÇA IÔNICA

III.D.a. Conveniência do estudo dos complexos de cobre(II) por método de solubilidade

O estudo da reação cobre(II)-azoteto, por método polarográfico, sofre limitações na presença de baixos teores do complexante, pela formação do precipitado $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$, também podendo verificar-se precipitação de CuN_3 , em face da redução via cobre(I). Acresce que, ao contrário do que ocorre com o cádmio, as características polarográficas do cobre(II) em solução de azoteto não permitem alcançar elevada precisão nas medidas de $E_{1/2}$.

O método potenciométrico requereria também o estudo simultâneo dos sistemas $\text{Cu(I)}/\text{Cu}$ e $\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}$, em eletrólito de suporte de azoteto, com o problema experimental, entre outros, de evitar a oxidação pelo oxigênio atmosférico dos complexos de cobre(I).

A exclusão de espécies polinucleares, e a evidência de não ser quantitativa a dissolução de $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ em soluções aquosas de azoteto, levaram a pensar na possibilidade de se estudarem os complexos formados por método de solubilidade.

Poucas experiências preliminares, qualitativas, mostraram ser muito rápida a dissolução de azoteto de cobre em azoteto de sódio, as soluções atingindo logo sua coloração limite.

Na titulação condutométrica (gráfico III.9.) as leituras de condutância correspondentes aos trechos ab e bc, em que se tem um sistema heterogêneo, adquiriam estabilidade dentro de um minuto ou menos, mostrando que o equilíbrio de dissolução se estabelecia rapidamente. Numa tentativa de titulação condutométrica em meio aquoso (sem qualquer outro resultado proveitoso), percebeu-se também a rápida estabilização das medidas durante a dissolução de $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$.

Essas observações justificam o estudo dos complexos de cobre através de método de solubilidade, empregando-se como fase sólida o azoteto de cobre(II).

III.D.b. Análise do cobre nas soluções equilibradas

Descrição do preparo da fase sólida e outros importantes detalhes de ordem prática serão considerados na parte experimental.

Uma das primeiras preocupações ao se iniciar o estudo de solubilidade foi procurar um método analítico que permitisse determinar, com rapidez e exatidão, o teor de cobre nas soluções em equilíbrio com a fase sólida.

Pensou-se primeiramente no método eletrolítico devido à sua conhecida exatidão. Mas havendo necessidade de se usar volumes menores de soluções e não sendo elevada a solubilidade do $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ na maioria das soluções de azoteto, preferiu-se outro método.

Teve-se então a idéia de aproveitar a intensa coloração dos íons de cobre em excesso de azoteto, mediante titulação complexométrica com EDTA, ou por análise espectrofotométrica. Fo

ram excelentes os resultados em diversas condições de concentração de cobre e azoteto, em pH acima de quatro, com o sal dissodico do EDTA: a mudança de cor no ponto de equivalência é brusca, passando de verde amarelado para azul.

Em experiências preliminares titularam-se volumes de solução de cobre 0,01 M, variando de 3 a 20 ml, com EDTA de igual concentração. Os volumes gastos do titulante foram rigorosamente proporcionais aos de solução de cobre, tanto quanto permitiam a precisão nas leituras da micro-bureta empregada. Soluções mais diluídas e mais concentradas que 0,01 M foram também utilizadas, com igual resultado.

Nessas titulações o azoteto funciona como tampão, retirando os íons de hidrogênio liberados pelo complexante, com formação de HN_3 . O abaixamento de pH pela presença de concentrações relativamente grandes de HN_3 , dificulta a viragem; não é, porém, de modo algum, crítica a condição de acidez conveniente. Aumentando-se muito a concentração de azoteto, para 3 g. de NaN_3 por 20 ml, por exemplo, também se observa dificuldade na viragem, que deixa de ser brusca, para ser algo gradual. Um grande aumento na força iônica do meio, pela adição de perclorato de sódio sólido, dificulta a viragem, tal como se houvesse mais azoteto.

Posteriormente, outros autores ⁽²⁰⁾ publicaram trabalho com base na mesma idéia, motivo por que não se deu prosseguimento sistemático do método.

A titulação complexométrica foi empregada em apenas duas das diversas soluções estudadas. A grande maioria das soluções teve sua determinação de cobre efetuada por método espectrofotométrico.

Ao se procurarem as condições convenientes para essa determinação, obtiveram-se os espectros de soluções de cobre

0,10 mM em azoteto 0,05, 0,10, 0,20, 0,50 e 1,0 M. Tais espectros apresentaram sempre um máximo arredondado que se deslocou progressivamente, com aumento da absorbância, da região de 370 mμ para 415 mμ, ao passar de 0,050 a 0,50 M de azoteto. As soluções com azoteto 0,50 e 1,0 M apresentaram praticamente o mesmo espectro, com o mesmo valor de absorbância, em 415 mμ.

Trabalhando com azoteto 1,0 M e concentrações de cobre entre $3,5 \cdot 10^{-5}$ e $1,4 \cdot 10^{-4}$ M, verificou-se perfeita observância da lei de BEER, e obteve-se para a absortividade molar em 415 mμ, valor em torno de $5000 \text{ ml} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Como as soluções a analisar poderiam conter HN_3 e perclorato, procurou-se verificar o efeito da adição de ácido perclórico ou de perclorato 0,2 M, não se observando qualquer influência. As determinações nas soluções em estudo requereram diluição de pelo menos vinte vezes, tornando assim desprezíveis as modificações do meio em que se fizeram as medidas espectrofotométricas.

O método analítico descrito mostrou-se inteiramente satisfatório, sendo rápido e preciso. As determinações do cobre, sempre desviando entre si de menos de 1%, apresentaram reprodutibilidade superior à dos resultados do estudo de solubilidade.

Finalmente, cumpre mencionar que outros autores elaboraram método espectrofotométrico, também baseado nessa coloração do cobre com azoteto (98).

III.D.c. A curva de solubilidade

A tabela III.9. contém os resultados de solubilidade, S, de azoteto de cobre(II) em soluções ácidas, de azoteto. A

Tabela III.9.

Valores experimentais da solubilidade de azoteto de cobre(II) em soluções de azoteto de sódio de baixa força iônica.

$C_{N_3^-}$	$[HN_3]$	força iônica	S, mM	$\frac{C_{N_3^-}}{S}$	Nº
0,1670	0,033	0,20	9,00	18,5	1
0,1554	0,025	0,18	8,00	19,4	2
0,1455	0,025	0,17	7,36	19,8	3
0,1354	0,025	0,16	6,76	20,0	4
0,1254	0,025	0,15	6,33	19,8	5
0,1173	0,033	0,15	5,91	19,8	6
0,1055	0,025	0,13	5,20	20,3	7
0,0950	0,025	0,12	4,51	21,1	-
0,0780	0,022	0,10	3,81	20,5	8
0,0677	0,012	0,080	3,39	20,0	9
0,0600	0,016	0,076	3,00	20,0	-(*)
0,0450	0,010	0,055	2,45	18,4	-
0,0243	0,019	0,043	2,20	11,0	10
0,0159	0,041	0,020	2,31	6,9	11
0,0145	(**)	0,040	2,47	5,7	12
0,0110	0,014	0,025	2,61	4,2	-
0,00775	0,012	0,020	3,08	2,5	13
0,00591	0,016	0,010	3,14	1,9	-(*)

(*) Titulação com EDTA

(**) Ver texto

fôrça iônica em todas as soluções não foi mantida constante, aumentando progressivamente com a concentração do complexante, até o valor de 0,2.

Os valores numerados foram obtidos por média de duas ou mais determinações separadas, sendo utilizados para o cálculo das constantes dos complexos. As determinações 11, 12 e 13 são particularmente mais exatas por serem médias, cada uma, de três determinações separadas de solubilidade; e cada uma dessas determinações independentes é média de três resultados analíticos, obtidos por medidas espectrofotométricas.

A reprodutibilidade dos resultados foi apreciada nas determinações 12 e 13. Em qualquer dos casos a diferença máxima (faixa) observada entre os três resultados de análise de cada caso foi de 1,6%. Por exemplo, para o valor número 13, correspondendo a experiências realizadas com 0,00775 M, são os seguintes os resultados obtidos para S (moles/litro):

0,00305	] 1,6%
0,00308	
0,00310	

Três determinações de S foram feitas em azoteto 0,0145 M, fôrça iônica constante, variando-se a concentração de HN_3 . São os seguintes os resultados, média de dois valores cada um, obtidos respectivamente nas concentrações de HN_3 0,005, 0,015 e 0,025 M:

0,00247	] 1,6%
0,00249	
0,00245	

A concentração de HN_3 não pareceu influir na solubilidade, o maior desvio entre êsses valores sendo 1,6%. A média desses três valores, 0,00247 M, encontra-se na tabela III.9. com o número 12.

As solubilidades determinadas foram postas no gráfico III.10. contra os correspondentes valores de $C_{\text{N}_3^-}$. A curva de solubilidade mostra inicialmente um decréscimo com o aumento da concentração de azoteto, passando por um mínimo aumentando logo a seguir, quase linearmente. O mínimo de solubilidade corresponde à concentração 2,2 mM, indicando não haver, em meio aquoso, qualquer condição para a precipitação quantitativa de azoto de cobre(II).

A interpretação das características da curva de solu-

Tabela III.10.

Equilíbrios heterogêneos do sistema cobre(II) - azoteto

Classif.	Equilíbrios	Constantes de equilíbrio
(a)	$\underline{\text{Cu}(\text{N}_3)_2} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{N}_3^-$	$k_S = [\text{Cu}^{2+}] [\text{N}_3^-]^2$
		$k_S^0 = k_S \cdot f_{\text{Cu}^{2+}} \cdot f_{\text{N}_3^-}^2$
(b)	$\underline{\text{Cu}(\text{N}_3)_2} \rightleftharpoons \text{CuN}_3^+ + \text{N}_3^-$	$k_1 = [\text{CuN}_3^+] [\text{N}_3^-]$
		$k_1^0 = k_1 \cdot f_1 \cdot f_{\text{N}_3^-}$
(c)	$\underline{\text{Cu}(\text{N}_3)_2} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{N}_3)_2$	$k_2 = [\text{Cu}(\text{N}_3)_2]$
		$f_2 \approx 1,0$ $k_2^0 \approx k_2$
(d)	$\underline{\text{Cu}(\text{N}_3)_2} + \text{N}_3^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{N}_3)_3^-$	$k_3 = \frac{[\text{Cu}(\text{N}_3)_3^-]}{[\text{N}_3^-]}$
		$f_3 \approx f_{\text{N}_3^-}$ $k_3^0 \approx k_3$
(e)	$\underline{\text{Cu}(\text{N}_3)_2} + 2\text{N}_3^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{N}_3)_4^{2-}$	$k_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{N}_3)_4^{2-}]}{[\text{N}_3^-]^2}$
		$k_4^0 = k_4 \cdot \frac{f_4}{f_{\text{N}_3^-}^2}$

bilidade requer alguma explanação sôbre os equilíbrios envolvidos. A tabela III.10. mostra os cinco equilíbrios possíveis, as correspondentes constantes formais e as relações entre estas e as constantes termodinâmicas.

O equilíbrio (a) é seguido pela constante assim chamada de produto de solubilidade, k_S . As constantes referentes aos outros equilíbrios - k_1, k_2, k_3, k_4 - são também produtos de solubilidade mas que aparecerão no presente trabalho com a designação de constantes de dissolução, para distinguir do equilíbrio (a) que leva comumente aquele nome. Esses equilíbrios heterogêneos são, pois, regidos por constantes de notação "k", para distingui-los dos equilíbrios homogêneos, globais, de formação de complexos, de notação β (página 17).

A solubilidade S, ou seja, a concentração total de cobre, $C_{Cu(II)}$, nas soluções de azoteto, no equilíbrio heterogêneo, representa a soma das concentrações das cinco espécies possíveis:

$$S = [Cu^{2+}] + [CuN_3^+] + [Cu(N_3)_2] + [Cu(N_3)_3^-] + [Cu(N_3)_4^{2-}] \quad \text{eq.37}$$

Substituindo-se na equação acima as concentrações pelos seus valores em função das correspondentes constantes de dissolução, apresentadas na tabela III.10., tem-se:

$$S = \frac{k_S}{[N_3^-]^2} + \frac{k_1}{[N_3^-]} + k_2 + k_3 [N_3^-] + k_4 [N_3^-]^2 \quad \text{eq.38}$$

Esta equação, adaptação do tratamento de LEDEN ao estudo da solubilidade ⁽⁹⁹⁾, mostra a participação de cada espécie no valor de S, conforme a concentração de azoteto.

Em primeiro lugar deve-se considerar que as concentrações de CuN_3^+ e Cu^{2+} são, respectivamente, proporcionais aos inversos da concentração de azoteto e do quadrado da concentração de azoteto. A concentração dessas espécies diminui, pois, com o

---

(*) Usar-se-à, em tabelas, para indicar as concentrações molares dos complexos com 1, 2, ... n ligantes, as notações $C_1, C_2, \dots C_n$, respectivamente.

aumento da concentração do complexante, mais acentuadamente no caso de Cu^{2+} .

O equilíbrio (c) é análogo ao de uma substância molecular em equilíbrio com sua solução saturada, sendo a constante de dissolução numericamente igual à concentração da referida espécie. A solubilidade nêsse caso é independente da concentração de azoteto e da força iônica, de modo que, em todas as soluções em equilíbrio com a fase sólida, há uma contribuição constante da espécie de dois ligantes.

A concentração da espécie de três ligantes aumenta linearmente com a concentração de azoteto, enquanto a concentração de $\text{Cu}(\text{N}_3)_4^{2-}$ depende do quadrado dessa concentração. Êsses equilíbrios (d) e (e) predominam nas concentrações mais elevadas de azoteto.

O acentuado decréscimo observado no início da curva de solubilidade, gráfico III.10., pode ser interpretado como uma predominância dos equilíbrios (a) e (b) onde, evidentemente, também existe certa concentração constante de $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ e pequenas concentrações variáveis das espécies de três e quatro ligantes.

No mínimo de solubilidade a espécies de dois ligantes deve ter sua contribuição porcentual máxima, visto ser constante sua concentração.

Após o mínimo de solubilidade, segue-se extenso trecho, quase linear, onde deve predominar a espécie $\text{Cu}(\text{N}_3)_3^-$. Termina com curva ascendente onde começa a ser apreciável (mas não quantitativa) a concentração da espécie de quatro ligantes.

Gráfico III.10. Curva de solubilidade de azoteto de cobre(II) em soluções de azoteto de sódio de baixa força iônica.

III.D.d. Efeito da solubilidade sobre a concentração de azoteto

Outra observação a ser feita é quanto à modificação da concentração inicial de azoteto pela dissolução da fase sólida. A tabela III.10 mostra que os equilíbrios (a) e (b) contribuem (em ordem decrescente) para o aumento da concentração efetiva de azoteto. Ao contrário, a formação das espécies de três e quatro ligantes consomem íons azoteto, diminuindo sua concentração efetiva. A dissolução da fase sólida para formar $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ é o único equilíbrio que não altera o valor inicial.

A tabela III.10. mostra também a relação entre a concentração azoteto inicial e a solubilidade observada, servindo de orientação para se prever onde houve maior modificação do azoteto inicial. A alta relação $\text{C}_{\text{N}_3^-}/\text{C}_{\text{Cu(II)}}$, 20:1, observada no trecho linear, indica variação relativamente pequena da concentração do complexante. Caso se forme predominantemente a espécie de três ligantes naquele trecho, conforme se discutiu, o consumo de azoteto, será numericamente igual à solubilidade observada. Assim se poderia avaliar, em primeira aproximação, a concentração efetiva de azoteto, correspondente a cada valor experimental de solubilidade.

No trecho inicial da curva a referida relação é baixa e a modificação do meio será apreciável, com aumento da concentração total de azoteto, se realmente houver predominância dos equilíbrios (a) e (b). Que há aumento na concentração nesse

Tabela III.11.

Modificação do pH de soluções-tampão de azoteto, pela dissolução do sólido $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$.

$\text{C}_{\text{N}_3^-}$	pH inicial	pH final	$\text{C}_{\text{N}_3^-}$	pH inicial	pH final
0,006	4,65	4,81	0,022	5,10	5,12
0,016	5,08	5,11	0,031	5,10	5,10

trecho, ficou evidenciado em quatro experiências em que o pH de tampões de azoteto foi medido antes e depois do contato com a fase sólida, notando-se aumento de pH em três das soluções. Como se sabe, em tampões desse tipo, em que se tem a forma ácida HN_3 na presença de excesso de íons N_3^- , havendo aumento da concentração do íon azoteto há elevação do pH do meio. Pelos dados da tabela III.11. se vê que abaixo de 0,031 M de azoteto há aumento da concentração desse íon, sendo portanto correta a observação inicial de que no início da curva de solubilidade predominam os equilíbrios (a) e (b). A constância de pH para a concentração 0,031 M do complexante, indica haver equilíbrios que aumentam a concentração de azoteto juntamente com os outros que a diminuem. Realmente, houve compensação tal que a concentração efetiva inicial permaneceu aproximadamente constante.

Nas soluções em estudo a modificação do valor inicial $\text{C}_{\text{N}_3^-}$ para a concentração de equilíbrio $[\text{N}_3^-]$, é calculável com base nos equilíbrios de dissolução:

$$[\text{N}_3^-] = \text{C}_{\text{N}_3^-} + 2[\text{Cu}^{2+}] + [\text{CuN}_3^+] - [\text{Cu}(\text{N}_3)_3^-] - 2[\text{Cu}(\text{N}_3)_4^{2-}] \quad \text{eq.39}$$

Para a determinação de constantes pelo método de LEDEN tornou-se necessário avaliar a concentração do complexante no equilíbrio. O cálculo requereu o conhecimento prévio, ao menos aproximado, da composição do meio, como será mostrado no tópico III.D.f..

III.D.e. Avaliação de coeficientes de atividade

Os dados de solubilidade obtidos poderiam ser usados para a determinação das constantes dos cinco equilíbrios de dissolução considerados, já que na faixa estudada há evidência de

que as cinco espécies correspondentes ali se acham presentes.

Sendo a mais baixa possível a força iônica em cada solução, atingindo no máximo o valor de 0,2, poder-se-ia chegar às constantes termodinâmicas das referidas espécies.

Há problemas difíceis de resolver na utilização desses dados experimentais, para a determinação das constantes de equilíbrio. O primeiro problema, fundamental para o presente objetivo, é a avaliação dos coeficientes de atividade das espécies envolvidas.

A obtenção de constantes termodinâmicas (bem como de potenciais normais de oxido-redução) é usualmente feita por extrapolação de funções apropriadas, à força iônica zero. Este é o procedimento realmente correto, mas que nem sempre é possível efetuar, como no presente caso, onde há várias espécies em equilíbrio.

Resta a possibilidade da avaliação aproximada dos coeficientes de atividade das espécies envolvidas, por cálculo, utilizando uma forma conveniente da equação de DEBYE-HÜCKEL. Tal procedimento é em princípio aceito com reservas, dada a impossibilidade experimental de se determinarem coeficientes de atividade individuais sem que se faça uma consideração qualquer não termodinâmica. Por exemplo, em pilhas onde se elimina ou se calcula o potencial de junção, podem-se estimar coeficientes de atividade individuais, como no caso de cloretos (100,101). Não se põe em dúvida, em tais casos, o valor numérico desses coeficientes de atividade, mas o seu "significado termodinâmico real", conforme menciona GLASSTONE (100), referindo-se à opinião de conceituados autores.

Em extenso trabalho de compilação já mencionado (12), se encontram numerosos exemplos de constantes termodinâmicas obtidas não por métodos de extrapolação, mas por cálculo de coefi

cientes de atividades individuais ou médios.

Em numerosos casos, certas simplificações dão excelentes resultados. Por exemplo, no estudo da solubilidade de hidróxido de cobalto(II), em solução aquosa de hidróxido alcalino, com formação da espécie de três ligantes ⁽¹⁰²⁾ - equilíbrio análogo ao (d) da tabela III.10. - admitiu-se que o coeficiente dos íons OH^- era igual ao dos íons $\text{Co}(\text{OH})_3^-$, o que satisfaz os dados experimentais até uma força iônica um tanto elevada. Tal simplificação poderia ser feita no presente trabalho, ao se admitir o coeficiente de atividade dos íons N_3^- igual àquele do íon $\text{Cu}(\text{N}_3)_3^-$. Para espécies sem carga, como $\text{Co}(\text{OH})_2$, em solução (e também o complexo $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$), usualmente se atribue o coeficiente de atividade unitário, para baixos valores de força iônica.

Outro exemplo está no estudo de constantes termodinâmicas, por método polarográfico, efetuado por HYMAN e colaboradores ⁽¹⁰³⁾, fazendo simplificações como a que se acabou de mencionar e calculando coeficientes de atividade por meio de equação de GUGGENHEIM, forma modificada da de DEBYE-HÜCKEL. Em mais um outro exemplo, KRUMHOLZ e BRILL ⁽¹⁰⁴⁾ empregaram cálculo aproximado de coeficientes de atividade, conforme problema análogo de NASASEN ⁽¹⁰⁵⁾.

Para o cálculo de coeficientes de atividade em concentrações apreciáveis, utilizou-se a seguinte equação de DEBYE-HÜCKEL, modificada ⁽⁴⁶⁾:

$$\log f_i = - \frac{A z_i^2 I^{1/2}}{1 + a_i B I^{1/2}} \quad \text{eq.40}$$

(Há outra forma que contém um termo a mais, CI , contribuição de um efeito assim chamado "salting-out", que explica o aumento de coeficientes de atividade em elevada força iônica).

A e B são constantes que dependem da temperatura e do

solvente. Conforme o texto mencionado ⁽⁴⁶⁾, para água a 25° C, seus valores são respectivamente 0,51 e $3,3 \cdot 10^7$.

O parâmetro a_i tem o significado de diâmetro iônico efetivo quando se refere a um íon; é um valor médio quando se refere a um eletrólito, cujo coeficiente médio de atividade se vai calcular por expressão análoga.

Para eletrólito univalentes o diâmetro efetivo médio é da ordem de $3 \cdot 10^{-8}$ cm ($3 \text{ \AA}$). Assim, o produto $a_i B$ é aproximadamente unitário, simplificação frequentemente introduzida na equação apresentada, também para o cálculo de coeficientes de atividade de íons em geral, com resultados nem sempre satisfatórios.

Para um eletrólito forte qualquer, o parâmetro a_i se calcula a partir do coeficiente médio de atividade, em diversas forças iônicas. No caso de coeficientes individuais, não sendo tal valor usualmente conhecido, utilizam-se frequentemente, como aproximação, o valor médio de a_i , referente ao eletrólito ao qual pertence. É evidente que tal procedimento só seria aceitável em força iônica muito baixa, visto não serem necessariamente iguais os diâmetros iônicos efetivos dos íons que compõe o eletrólito.

A maneira mais razoável de se fazerem tais cálculos parece ser a utilização desses parâmetros individuais, estimados por KIELLAND ⁽⁵³⁾ em 1937, que vêm sendo, desde então, frequentemente usados. Textos conceituados os mencionam ^(106,107).

O autor reuniu valores já existentes para a_i , calculou outros por vários processos, entre os quais a utilização de medidas de condutância equivalente individual. Valores arredondados de a_i , de 0,5 em 0,5 $\text{\AA}$, são suficientes para se obter razoável aproximação nos coeficientes de atividade, conforme foi testado pelo autor.

Tabela III.12.

Cálculo de β_1^0 referente à reação cádmio-azoteto, a partir de dados experimentais de SAINI e OSTACOLI (21).

Cálculo (1)				Cálculo (2)				Cálculo (3)							
I	β_1	$a_1 = 3A \left\{ \begin{matrix} N_3^+ \\ CuN_3^+ \end{matrix} \right\} Cu^{2+} \dots F = \frac{1}{f_{Cu^{2+}}}$		Média de, cada serie	$a_i, \frac{O}{A}$	F	β_1^0	Média de, cada serie	$a_i, \frac{O}{A}$	F	β_1^0	Média de, cada serie	$a_i, \frac{O}{A}$	$\left\{ \begin{matrix} CuN_3^+ = N_3^- = 3,5 \\ Cu^{2+} = 6 \end{matrix} \right\}$	Média de, serie
		F	β_1^0												
0,050	357	2,35	839	855	2,08	743	772	757	2,07	739	768	753			
	371		872												
0,10	286	3,09	883	860	2,51	718	705	693	2,49	700	672	688			
	281		899												
	270		834												
	268		828												
0,20	239	4,25	1016	998	3,08	736	714	722	3,04	727	705	713			
	232		986												
	229		973												
	238		1012												
média total $\longrightarrow$		914 ⁺ 65		$\beta_1^0 = 718^{+}30$		711 ⁺ 36									

Como um apoio à utilização dos parâmetros de KIELLAND, é interessante mencionar estudo de complexo efetuado por POPOFF e CALIUMI (108). Um gráfico mostra que, em medidas do coeficiente individual dos íons de chumbo por método polarográfico (com eliminação de potenciais de junção), até a força iônica 0,2, havia excelente aproximação ou perfeita concordância entre os valores experimentais e os calculados com a equação 40, em que se utilizou o parâmetro referente ao íon Pb^{2+} , proposto por KIELLAND.

Com vistas ao presente trabalho, se fez um teste no sistema cobre-azoteto, calculando-se a constante termodinâmica de formação da espécie de um ligante.

O estudo do equilíbrio

foi efetuado por SAINI e OSTACOLI (21) nas forças iônicas 0,050, 0,10 e 0,20, a 20° C, estando os valores experimentais reunidos nas duas primeiras colunas da tabela III.12.. Para se converter a constante estequiométrica em termodinâmica, deve-se multiplicar cada valor experimental pelo fator

$$F = \frac{f_{CuN_3^+}}{f_{Cu^{2+}} : f_{N_3^-}}$$

válido evidentemente para cada força iônica, sendo calculado de três maneiras, pela equação 40 (ver tabela III.12.):

1) Adotou-se a simplificação frequentemente usada, em que se admite o produto $a_i B$ igual a 1,0, isto é, que o diâmetro efetivo de todos os três íons seja da ordem de 3 Å. Nesse caso o coeficiente de atividade dos dois íons de carga unitária seriam iguais.

2) Adotou-se para o íon Cu^{2+} o diâmetro efetivo de 6

$\overset{\circ}{A}$, fornecido por KIELLAND. Para o íon azoteto adotou-se o diâmetro efetivo de $3,5 \overset{\circ}{A}$, análogo ao do tiocianato (e de diversos outros íons monovalentes) visto ser o valor de condutância iônica equivalente, Λ° , do azoteto de sódio (página 12) próximo da quêle do tiocianato de sódio, a $25^{\circ} C$. Para a espécie CuN_3^{+} admitiu-se o valor de $4 \overset{\circ}{A}$ para a_i , em analogia com $CuSCN^{+}$ (71) e $CdCl^{+}$ (53).

3) Admitiu-se que os coeficientes de atividade dos íons N_3^{-} e CuN_3^{+} sejam iguais, visto que pouca diferença surgiria ao se adotar $3,5$ ou $4 \overset{\circ}{A}$, para a_i em ambos os casos. Para o íon Cu^{2+} manteve-se o valor de $6 \overset{\circ}{A}$.

Observando-se a tabela III.12. que contem os diversos valores de β° , calculados pelos três processos, vê-se que no cálculo conforme o item 1) se obteve uma média de todos os resultados, com desvio padrão bem maior do que o obtido pela maneira indicada em 2) ou 3).

Os valores médios de β_1° , obtidos por cálculo, conforme os itens 2) e 3) mostraram-se praticamente iguais. Entretanto, se houver necessidade de utilização dessa constante, ter-se-à como mais correto o valor médio obtido conforme o item 2), de menor desvio padrão.

Êsses resultados mostram a possibilidade de se obterem valores satisfatórios para os coeficientes de atividade até força iônica $0,2$, pela equação 40, desde que se escolham criteriosamente os parâmetros a_i .

III.D.f. Cálculo das constantes dos complexos

Vários caminhos foram tentados para o cálculo das cons

tantes dos complexos formados, quer por via gráfica quer por resolução de equações simultâneas, chegando-se por fim a resultados aproximadamente iguais. Não parece interessante descrever as diversas tentativas ensaiadas, e como se chegou à maneira mais conveniente de se efetuarem os cálculos. Descrever-se-á apenas o processo que foi finalmente usado.

O cálculo foi feito em cinco etapas, com diversas aproximações sucessivas, dada a complexidade do equilíbrio. Note-se que além das cinco constantes a serem calculadas há também que avaliar a concentração do azoteto existente no equilíbrio, que difere do valor inicial, conforme foi discutido no tópico III.D.d.. A sequência dos cálculos se acha resumida em várias tabelas, como será logo visto.

Primeira etapa

Iniciou-se o estudo utilizando-se o trecho final da curva de solubilidade, correspondente aos valores experimentais de números 1 a 9, reunidos na tabela III.9.. No mencionado trecho da curva de solubilidade, são pequenas, embora possam não ser desprezíveis, as concentrações de Cu^{2+} e CuN_3^+ e é aproximadamente previsível a modificação de $\text{C}_{\text{N}_3^-}$ conforme já foi discutido.

A equação (58), página 151, deve ser modificada mediante substituição das constantes estequiométricas pelas constantes termodinâmicas, com base nas relações existentes entre β_n e β_n^0 indicadas na tabela III.10., página 150:

$$S = \frac{k_S^0}{[\text{N}_3^-]^2} \cdot \frac{1}{f_{\text{Cu}^{2+}} \cdot f_{\text{N}_3^-}^2} + \frac{k_1^0}{[\text{N}_3^-]} \cdot \frac{1}{f_1 \cdot f_{\text{N}_3^-}} + k_2^0 + k_3^0 [\text{N}_3^-] +$$

$$+ k_4^0 [\text{N}_3^-]^2 \cdot \frac{f_{\text{N}_3^-}^2}{f_4} \quad \text{eq. 41}$$

Tabela III.13.

Coeficientes de atividade utilizados nas diversas etapas do cálculo de constantes de equilíbrio.

I	$f_{N_3^-}, f_3$	$f_{Cu^{2+}}$	f_1	f_4	$f_{N_3^-}^2 \cdot f_{Cu^{2+}}$	$f_{N_3^-} \cdot f_1$	$\frac{f_{N_3^-}^2}{f_4}$
0,20	0,708	0,329	0,719	0,284	0,165	0,509	1,77
0,18	0,716	0,339	0,727	0,295	0,174	0,521	1,74
0,17	0,721	0,345	0,731	0,301	0,179	0,527	1,73
0,16	0,726	0,351	0,736	0,308	0,185	0,534	1,71
0,15	0,731	0,358	0,740	0,316	0,191	0,541	1,69
0,13	0,742	0,375	0,751	0,332	0,205	0,557	1,66
0,10	0,762	0,402	0,770	0,365	0,233	0,587	1,59
0,080	0,779	0,427	0,785	0,393	0,259	0,612	1,54
0,076	0,782	0,433	0,790	0,400	0,265	0,619	1,53
0,040	0,826	0,511	0,831	0,485	0,348	0,686	1,41
0,023	0,860	0,570	0,862	0,555	0,421	0,741	1,33
0,021	0,864	0,588	0,888	0,570	0,439	0,767	1,31
0,020	0,867	0,596	0,890	0,578	0,448	0,772	1,30
$\log f_i = - \frac{0,51 \cdot z_i^2 \cdot I^{1/2}}{1 + 0,33 \cdot a_i \cdot I^{1/2}}$ (para valores de a_i em Å)				$a_i, \begin{cases} Cu^{2+} = 6 \\ CuN_3^+ = 4 \\ Cu(N_3)_3^- \approx N_3^- = 3,5 \\ Cu(N_3)_4^{2-} = 4,5 \end{cases}$			

Para o referido trecho final da curva de solubilidade é razoável a seguinte aproximação, em que se exclui a presença dos equilíbrios (a) e (b), da tabela III.10:

$$S \approx k_2^0 + k_3^0 [N_3^-] + k_4^0 [N_3^-]^2 \cdot \frac{f_{N_3^-}^2}{f_4} \quad \text{eq. 42}$$

A concentração de azoteto, em primeira aproximação,

Tabela III.14.
 Dados numéricos referentes às três etapas do cálculo das constantes k_2^0 , k_3^0 e k_4^0 .

$C_{N_3^-}$	$[N_3^-]_1$	C_3 mM	C_4 mM	$[N_3^-]_2$	$[Cu^{2+}]$ mM	C_1 mM	L'' mM	C_3 mM	C_4 mM	$[N_3^-]_2$	$[Cu^{2+}]$ mM	C_1 mM	L'' mM
0,1670	0,1580	5,69	2,63	0,1561	0,0045	0,162	8,23	4,93	3,14	0,1559	0,004	0,161	8,24
0,1554	0,1474	5,31	2,01	0,1461	0,0040	0,169	7,23	4,64	2,70	0,1455	0,005	0,169	7,23
0,1455	0,1381	4,97	1,71	0,1371	0,0055	0,178	6,63	4,36	2,33	0,1366	0,005	0,178	6,58
0,1354	0,1286	4,63	1,45	0,1279	0,0059	0,189	6,02	4,07	2,04	0,1275	0,006	0,188	5,97
0,1254	0,1191	4,29	1,36	0,1184	0,0067	0,201	5,57	3,76	1,73	0,1179	0,007	0,200	5,52
0,1173	0,1114	4,01	1,22	0,1109	0,0077	0,215	5,14	3,53	1,52	0,1110	0,008	0,213	5,09
0,1055	0,1005	3,61	0,91	0,1001	0,0087	0,231	4,41	3,18	1,21	0,1002	0,009	0,229	4,36
0,0780	0,0743	2,67	0,46	0,0744	0,0139	0,296	2,95	2,36	0,64	0,0747	0,014	0,292	2,90
0,0677	0,0643	2,51	0,40	0,0646	0,0167	0,326	2,50	2,05	0,47	0,0644	0,017	0,325	2,45
1ª etapa				3ª etapa				5ª etapa (última)					

Tabela III.15.

Equações utilizadas na primeira etapa para o cálculo de constantes em primeira aproximação (*).

$$\begin{array}{l}
 \left. \begin{array}{l}
 0,00900 = 1,0000 k_2^0 + 0,1580 k_3^0 + 0,04410 k_4^0 \\
 0,00900 = 1,1250 k_2^0 + 0,1658 k_3^0 + 0,04243 k_4^0 \\
 0,00900 = 1,2228 k_2^0 + 0,1689 k_3^0 + 0,04022 k_4^0
 \end{array} \right\} \\
 \left. \begin{array}{l}
 0,00900 = 1,3314 k_2^0 + 0,1722 k_3^0 + 0,03764 k_4^0 \\
 0,00900 = 1,4218 k_2^0 + 0,1693 k_3^0 + 0,03409 k_4^0 \\
 0,00900 = 1,5228 k_2^0 + 0,1696 k_3^0 + 0,03195 k_4^0
 \end{array} \right\} \\
 \left. \begin{array}{l}
 0,00900 = 1,7308 k_2^0 + 0,1736 k_3^0 + 0,02883 k_4^0 \\
 0,00900 = 2,3622 k_2^0 + 0,1707 k_3^0 + 0,02070 k_4^0 \\
 0,00900 = 2,6549 k_2^0 + 0,1710 k_3^0 + 0,01695 k_4^0
 \end{array} \right\} \\
 \text{Solução: } k_2^0 = 6,8 \cdot 10^{-4}; k_3^0 = 0,0361; k_4^0 = 0,0548
 \end{array}$$

(*) Ver equação 42, página 163.

Tabela III.16.

Equações utilizadas na primeira etapa para o cálculo de constantes em segunda aproximação (*).

$$\begin{array}{l}
 \left. \begin{array}{l}
 0,00900 = 1,0000 k_2^0 + 0,1561 k_3^0 + 0,04305 k_4^0 \\
 0,00900 = 1,1250 k_2^0 + 0,1644 k_3^0 + 0,04168 k_4^0 \\
 0,00900 = 1,2228 k_2^0 + 0,1676 k_3^0 + 0,03964 k_4^0
 \end{array} \right\} \\
 \left. \begin{array}{l}
 0,00900 = 1,3314 k_2^0 + 0,1703 k_3^0 + 0,03721 k_4^0 \\
 0,00900 = 1,4218 k_2^0 + 0,1683 k_3^0 + 0,03370 k_4^0 \\
 0,00900 = 1,5228 k_2^0 + 0,1689 k_3^0 + 0,03166 k_4^0
 \end{array} \right\} \\
 \left. \begin{array}{l}
 0,00900 = 1,7308 k_2^0 + 0,1732 k_3^0 + 0,02871 k_4^0 \\
 0,00900 = 2,3622 k_2^0 + 0,1757 k_3^0 + 0,02081 k_4^0 \\
 0,00900 = 2,6549 k_2^0 + 0,1719 k_3^0 + 0,01710 k_4^0
 \end{array} \right\} \\
 \text{Solução: } k_2^0 = 7,0 \cdot 10^{-4}; k_3^0 = 0,0351; k_4^0 = 0,0607
 \end{array}$$

(*) V equação 42, página 163.

considerando-se a predominância do equilíbrio (d), seria:

$$[N_3^-]_1 \approx C_{N_3^-} - S$$

Utilizando os nove valores referidos de S, da tabela III.9., e os correspondentes valores de $[N_3^-]_1$, obtiveram-se nove equações simultâneas de acordo com a equação simplificada 42. A tabela III.14. também fornece dados numéricos, os quais permitem acompanhar as etapas dos cálculos de k_2^0 , k_3^0 e k_4^0 .

Os coeficientes de atividade dos íons N_3^- e $Cu(N_3)_4^{2-}$ se encontram entre outros na tabela III.13..

É oportuno mencionar que para o parâmetro a_1 do complexo de quatro ligantes, utilizado no cálculo do seu coeficiente de atividade, se escolheu o valor de $4,5 \text{ \AA}$, visto grande número de ânions divalentes caírem nessa região, conforme tabela de KIELLAND⁽⁵³⁾. Poder-se-ia também admitir o valor de $4 \text{ \AA}$, o que não alteraria significativamente o valor de k_4^0 , conforme se teve o cuidado de verificar.

Para a resolução do sistema de nove equações e três incógnitas - k_2^0 , k_3^0 e k_4^0 - deve-se lembrar o fato de que se trata de sistema onde as equações contém dados de solubilidade com certo erro experimental que varia em valor absoluto, conforme a magnitude de S. A utilização da soma de tais equações (para convertê-las em três outras e resolver o sistema) equivaleria a atribuir um peso arbitrário maior às equações com maior valor de S.

Pareceu mais conveniente converter todas as equações a um mesmo valor de S, condição em que os erros experimentais se tornam da mesma ordem de grandeza. Para isso multiplicou-se cada equação por um fator tal que a solubilidade em cada caso atingiu o valor 0,00900 M, igual à da determinação número 1. As nove equações se acham reunidas na tabela III.15.. O coeficien

te de k_2^0 em cada caso, inicialmente unitário, ficou sendo igual ao fator com que se teve que multiplicar a equação correspondente.

Resolvendo o sistema obtiveram-se os seguintes valores arredondados de constantes, em primeira aproximação:

$$k_2^0 = 6,8 \cdot 10^{-4}$$

$$k_3^0 = 0,036$$

$$k_4^0 = 0,055$$

A obtenção dessas mesmas constantes em segunda aproximação, consistiu em rever a concentração de azoteto no equilíbrio com base nas constantes determinadas em primeira aproximação:

Dos três equilíbrios considerados, sabe-se que na dissolução da fase sólida, para cada íon grama de $\text{Cu}(\text{N}_3)_3^-$ que se forma, há consumo de igual quantidade de íons azoteto; no caso da espécie de quatro ligantes a diminuição é de dois íons gramas de azoteto para cada íon grama do complexo (ver equação 39, página 155). Com base nisso avaliaram-se as concentrações das espécies de três e quatro ligantes, para as nove concentrações de azoteto:

$$[\text{Cu}(\text{N}_3)_3^-]_1 = 0,036 [\text{N}_3^-]_1 \quad [\text{Cu}(\text{N}_3)_4^{2-}] = 0,055 [\text{N}_3^-]_1 \cdot \frac{f_{\text{N}_3^-}^2}{f_4}$$

As concentrações do azoteto de equilíbrio, em segunda aproximação, $[\text{N}_3^-]_2$, foram então calculadas para as diversas soluções da seguinte maneira (ver equação 39, página 155):

$$[\text{N}_3^-]_2 = C_{\text{N}_3^-} - [\text{Cu}(\text{N}_3)_3^-] - 2[\text{Cu}(\text{N}_3)_4^{2-}]$$

Pode-se observar na tabela III.14. que a diferença existente entre as concentrações de azoteto em primeira e segunda aproximação é pequena, quase desprezível.

A tabela III.16. contém novamente as nove equações obtidas de maneira análoga à descrita na primeira aproximação, agora modificadas apenas (e em pequena extensão) os coeficientes

de k_3^0 e k_4^0 , com a utilização de valores de $[N_3^-]_2$. A resolução do sistema de equações deu o seguinte resultado, em segunda aproximação, para as três constantes:

$$k_2^0 = 7,0 \cdot 10^{-4}$$

$$k_3^0 = 0,035$$

$$k_4^0 = 0,061$$

Como se vê, a modificação no valor numérico foi pequena. Entretanto, estes valores de constantes não são ainda os verdadeiros, porque nos cálculos não se considerou a participação, embora pequena, das espécies CuN_3^+ e Cu^{2+} .

Segunda etapa

Ao se obter valores aproximados de k_2^0 , k_3^0 e k_4^0 , voltou-se a atenção para o início da curva de solubilidade. Ai predominam os equilíbrios (a) e (b) e há também apreciável concentração da espécie de dois ligantes. Sendo uma constante a concentração de $Cu(N_3)_2$ no equilíbrio heterogêneo, a porcentagem dessa espécie é maior onde é menor a solubilidade. Portanto, o valor de k_2^0 será melhor obtido nessa região inicial da curva de solubilidade do que no trecho já considerado.

Admitindo-se nesse início da curva de solubilidade conhecidas as concentrações da espécie de três e quatro ligantes, pode-se descontá-las da solubilidade observada, S, obtendo-se o que se chamará de S'. Esta entidade representa, evidentemente, a soma das espécies restantes, isto é, Cu^{2+} , CuN_3^+ e $Cu(N_3)_2$. Tem-se portanto:

$$S' = S - [Cu(N_3)_3^-] - [Cu(N_3)_4^{2-}] = [Cu^{2+}] + [CuN_3^+] + [Cu(N_3)_2]$$

eq. 43a

$$S' = \frac{k_S^0}{[N_3^-]^2} \cdot \frac{1}{f_{Cu^{2+}} \cdot f_{N_3^-}^2} + \frac{k_1^0}{[N_3^-]} \cdot \frac{1}{f_1 \cdot f_{N_3^-}} + k_2^0$$

eq. 43b

Imaginou-se que se poderia diminuir o número de incógnitas introduzindo na equação 43b a constante β_1^0 , cujo valor numérico se obteve por cálculo conforme o procedimento mostrado

Tabela III.17.

Aproximações sucessivas no cálculo de constantes, na segunda etapa.

Dados iniciais			1ª aproximação			2ª aproximação			3ª aproximação		
$C_{N_3^-}$	I	S mM	$[N_3^-]_1$	I_1	S'_1 mM	$[N_3^-]_2$	I_2	S'_2 mM	$[N_3^-]_3$	I_3	S'_3 mM
0,00775	0,020	3,08	0,01013	0,020	2,72	0,01001	0,023	2,72	0,01000	0,023	2,72
0,01590	0,020	2,31	0,01751	0,020	1,71	0,01656	0,021	1,71	0,01660	0,021	1,71
			$k_S^O = 1,95.10^{-8}$			$k_S^O = 1,81.10^{-8}$			$k_S^O = 1,80.10^{-8}$		
			$k_2^O = 5,0.10^{-4}$			$k_2^O = 5,4.10^{-4}$			$k_2^O = 5,5.10^{-4}$		
			$k_1^O = 1,40.10^{-5}$			$k_1^O = 1,30.10^{-5}$			$k_1^O = 1,29.10^{-5}$		

Tabela III.18.

Modificação da composição do meio através das três aproximações sucessivas da segunda etapa de cálculos.

mM	1ª aproximação, $[N_3^-]_1$	2ª aproximação, $[N_3^-]_2$	3ª aproximação, $[N_3^-]_3$
$[Cu(N_3)_3^-]$	0,01013	0,01001	0,01000
$[Cu(N_3)_4^{2-}]$	0,354	0,35	0,35
$[CuN_3^+]$	0,007	0,007	0,007
$[Cu(N_3)_2]$	1,79	1,75	1,74
$[Cu^{2+}]$	0,50	0,52	0,55
	0,42	0,43	0,43
		0,15	0,15
		1,02	1,01
		0,52	0,58
		0,020	0,020
		0,022	0,020
		0,613	0,58
		0,01751	0,01656
		0,01013	0,01660

na tabela III.12., a partir dos valores de SAINI e OSTACOLI⁽²¹⁾. Sabe-se pela equação 47, página 182, que

$$k_1^0 = \beta_1^0 \cdot k_S^0$$

Substituindo na equação 43b êsse valor de k_1^0 e pondo-se k_S^0 em evidência, tem-se finalmente:

$$S' = \left(\frac{1}{[N_3^-]^2 \cdot f_{Cu^{2+}} \cdot f_{N_3^-}^2} + \frac{\beta_1^0}{[N_3^-] \cdot f_1 \cdot f_{N_3^-}} \right) k_S^0 + k_2^0 \quad \text{eq.44}$$

Para o cálculo de k_S^0 e k_2^0 utilizaram-se apenas os dados experimentais 11 e 13 da tabela III.9., com os quais se armaram duas equações para a determinação de k_S^0 e k_2^0 . O valor de k_1^0 foi calculado a partir de β_1^0 e k_S^0 , conforme mostrado acima. Os dois citados valores de solubilidade são merecedores de maior confiança do que os demais (tópico III.D.c.). As tabelas III.17. e III.18. contém os dados necessários ao cálculo das constantes, utilizados nas aproximações sucessivas da presente etapa.

O primeiro passo foi avaliar $[N_3^-]_1$, a partir de $C_{N_3^-}$, sabendo-se que a concentração inicial de azoteto deve aumentar. Verificou-se que o número de aproximações sucessivas na avaliação da concentração de azoteto no equilíbrio, diminui se inicialmente se admitir que

$$[N_3^-]_1 = C_{N_3^-} + S$$

expressão rigorosamente válida somente se houvesse formação de CuN_3^+ , mas aceitável dada a predominância dessa espécie.

Utilizando-se os dois valores de $[N_3^-]_1$ calcularam-se as constantes correspondentes, obtidas em segunda aproximação, na primeira etapa do cálculo. Descontando-se dos dois valores de S essas concentrações obtiveram-se os correspondentes valores de S' .

Com os valores de coeficientes de atividade fornecidos pela tabela III.13., e os de $S'_{(1)}$, $[N_3^-]_1$ e β_1^0 calcularam-

se os seguintes valores de constantes, em primeira aproximação. nesta etapa, pela equação 44:

$$k_S^0 = 1,95 \cdot 10^{-8}$$

$$k_2^0 = 5,0 \cdot 10^{-4}$$

O valor de k_2^0 se mostrou menor que aquele determinado na etapa anterior. Pelas razões já apresentadas, adotou-se o valor calculado nessa parte inicial da curva de solubilidade.

Para k_1^0 se calculou o seguinte valor nessa primeira aproximação:

$$k_1^0 = 1,4 \cdot 10^{-5}$$

Na segunda aproximação, procurou-se avaliar $[N_3^-]_2$ com base na composição avaliada em primeira aproximação (tabela III.18.). Levou-se em conta o fato já mencionado de que os equilíbrios (a) e (b) aumentam a concentração de azoteto inicial, enquanto (d) e (e) a diminuem. Assim, a equação 39, página 155, permitiu calcular os valores de $[N_3^-]_2$.

Outro fator verificado foi a variação da fôrça iônica do meio, desprezível na região visada pela segunda etapa de cálculos. Observando-se a tabela III.10., vê-se que os equilíbrios (c) e (d) não alteram a fôrça iônica do meio. Os outros, porém, alteram-na em sentidos diferentes. Os equilíbrios (a) e (b) aumentam a fôrça iônica pela formação de eletrólitos do tipo $M^{2+}X_2^-$ e M^+X^- , respectivamente. No equilíbrio (e) duas fórmulas gramas de eletrólito uni-univalente (azoteto de sódio) são retirados para formar uma fórmula grama do complexo de quatro ligantes, de carga dois, resultando um aumento líquido da fôrça iônica.

Com base nessas considerações, verificou-se haver certa modificação da fôrça iônica, levada em conta em duas das a-proximações dessa etapa.

Tabela III.20.

Dados referentes à quarta etapa.

$C_{N_3^-}$	I	S mM	$[N_3^-]_1$	$I_{(1)}$	S mM	C_3	C_4	C_2	C_1	$[Cu^{2+}]$	Constantes
0,00775	0,020	3,08	0,01000	0,023	2,75	0,32	0,010	0,60	1,73	0,42	$k_2^0 = 6,0 \cdot 10^{-4}$
0,01590	0,020	2,31	0,01660	0,021	1,75	0,53	0,026	0,60	1,00	0,15	$k_1^0 = 1,28 \cdot 10^{-5}$
Valores iniciais		Única aproximação			Composição de meio mM						$k_S^0 = 1,78 \cdot 10^{-5}$

Tabela III.19.

Sistema de equações utilizadas na terceira etapa.

$S'' = k_3^0 [N_3^-] + k_4^0 \cdot [N_3^-]^2 \cdot f_{N_3^-}^2 / f_4$	
0,00828 = 0,1561 k_3^0 + 0,04305 k_4^0	0,04294 k_4^0
0,00819 = 0,1644 k_3^0 + 0,04168 k_4^0	0,04135 k_4^0
0,00811 = 0,1676 k_3^0 + 0,03964 k_4^0	0,03936 k_4^0
0,00801 = 0,1703 k_3^0 + 0,03721 k_4^0	0,03670 k_4^0
0,00792 = 0,1683 k_3^0 + 0,03370 k_4^0	0,03341 k_4^0
0,00783 = 0,1689 k_3^0 + 0,03166 k_4^0	0,03172 k_4^0
0,00763 = 0,1732 k_3^0 + 0,02871 k_4^0	0,02878 k_4^0
0,00697 = 0,1757 k_3^0 + 0,02081 k_4^0	0,02098 k_4^0
0,00664 = 0,1715 k_3^0 + 0,01710 k_4^0	0,01700 k_4^0
Solução: $k_3^0 = 0,0318$ $k_4^0 = 0,0729$	

Tabela III.21.

Sistema de equações utilizadas na quinta etapa.

$S'' = k_3^0 [N_3^-] + k_4^0 \cdot [N_3^-]^2 \cdot f_{N_3^-}^2 / f_4$	
0,00824 = 0,1559 k_3^0 + 0,04294 k_4^0	0,04294 k_4^0
0,00813 = 0,1637 k_3^0 + 0,04135 k_4^0	0,04135 k_4^0
0,00805 = 0,1670 k_3^0 + 0,03936 k_4^0	0,03936 k_4^0
0,00795 = 0,1697 k_3^0 + 0,03670 k_4^0	0,03670 k_4^0
0,00785 = 0,1676 k_3^0 + 0,03341 k_4^0	0,03341 k_4^0
0,00775 = 0,1690 k_3^0 + 0,03172 k_4^0	0,03172 k_4^0
0,00755 = 0,1734 k_3^0 + 0,02878 k_4^0	0,02878 k_4^0
0,00685 = 0,1734 k_3^0 + 0,02098 k_4^0	0,02098 k_4^0
0,00650 = 0,1726 k_3^0 + 0,01700 k_4^0	0,01700 k_4^0
Solução: $k_3^0 = 0,0301$ $k_4^0 = 0,0796$	

Com os valores de $[N_3]_2$ calcularam-se as concentrações de $Cu(N_3)_3^-$ e $Cu(N_3)_4^{2-}$. Obtiveram-se então valores de S' em segunda aproximação, chegando aos seguintes valores de constantes:

$$k_S^0 = 1,80 \cdot 10^{-8} \quad k_2^0 = 5,5 \cdot 10^{-4} \quad k_1^0 = 1,30 \cdot 10^{-5}$$

Calculando-se a composição total do sistema com essas constantes, visando uma terceira aproximação, verificou-se não ocorrer modificação significativa da força iônica que manteve o valor anterior. O azoteto de equilíbrio, $[N_3]_3$, modificou-se pouquíssimo em relação ao anterior, sendo $S'_{(3)}$ igual a $S'_{(2)}$. São os seguintes os valores das constantes, em terceira aproximação:

$$k_S^0 = 1,80 \cdot 10^{-8} \quad k_2^0 = 5,5 \cdot 10^{-4} \quad k_1^0 = 1,29 \cdot 10^{-5}$$

Como se vê, torna-se inteiramente desnecessário introduzir uma quarta aproximação nessa etapa.

Terceira etapa

Nesta etapa se procurou recalcular as constantes k_3^0 e k_4^0 , com a utilização de k_2^0 , determinada na etapa anterior, levando-se em conta, desta vez, também a contribuição das espécies de equilíbrio Cu^{2+} e CuN_3^+ , desprezados na primeira etapa.

Como concentrações de azoteto de equilíbrio adotaram-se os valores de $[N_3]_2$ referentes à primeira etapa. Com esses valores e utilizando-se coeficientes de atividades da tabela III.13., calcularam-se as concentrações de Cu^{2+} e CuN_3^+ que, como se vê na tabela III.14., não são desprezíveis.

Descontando-se essas concentrações da an da espécie $Cu(N_3)_2$ (igual a k_2^0) tem-se o que se poderia chamar de S'' :

$$S'' = S - [Cu^{2+}] - [CuN_3^+] - [Cu(N_3)_2] \quad \text{eq. 44a}$$

$$S'' = k_3^0 [N_3^-] + k_4^0 [N_3^-]^2 \cdot \frac{f_{N_3^-}^2}{f_4} \quad \text{eq. 45b}$$

Com dados da tabela III.13. armaram-se as nove equações apresentadas na tabela III.19. cuja resolução proporcionou os valores de k_3^0 e k_4^0 :

$$k_3^0 = 0,032$$

$$k_4^0 = 0,073$$

Comparando os presentes resultados com aqueles da primeira etapa, vê-se que somente k_4^0 sofreu mudança apreciável. A consequência disso é que há realmente uma maior incerteza nessa constante, como resultado de pequena concentração na faixa estudada. Em outras palavras, pequenas modificações na solubilidade influem pouco sobre o valor de k_3^0 e muito sobre k_4^0 .

A introdução nessa etapa de mais uma aproximação nos cálculos dessas constantes mostrou-se inteiramente desnecessária.

Quarta etapa

Fez-se o recálculo de k_S^0 , k_2^0 e k_1^0 , utilizando-se na avaliação de S' os valores de k_3^0 e k_4^0 , referentes à terceira etapa. Adotou-se para a concentração de azoteto e força iônica os valores finais da segunda etapa. No presente caso apenas uma aproximação se tornou necessária, chegando-se aos seguintes valores de constantes (ver tabela III.20.):

$$k_2^0 = 6,0 \cdot 10^{-4}$$

$$k_1^0 = 1,28 \cdot 10^{-5}$$

$$k_S^0 = 1,78 \cdot 10^{-8}$$

As modificações foram pequenas, com relação aos resultados da segunda etapa.

Quinta etapa

Voltou-se novamente ao cálculo de k_3^0 e k_4^0 utilizando-se os novos valores k_2^0 , k_1^0 e k_S^0 . No cálculo de S'' entraram como valores de $[N_3]_1$ aqueles da terceira etapa que são os mesmos da segunda aproximação, na primeira etapa. Vê-se na tabela

Tabela III.22.

Cálculo da função $F_3(X)_h$ referente à quinta etapa.

$C_{N_3^-}$	$[N_3^-]$	I	S'' mM	$F_3(X)_h$	$[N_3] \cdot \frac{f_{N_3}^2}{f_4}$
0,1670	0,156	0,20	8,24	0,0528	0,276
0,1554	0,146	0,18	7,23	0,0497	0,254
0,1455	0,137	0,17	6,58	0,0482	0,237
0,1354	0,128	0,16	5,97	0,0469	0,219
0,1254	0,119	0,15	5,52	0,0468	0,201
0,1173	0,111	0,15	5,09	0,0458	0,188
0,1055	0,100	0,13	4,36	0,0435	0,166
0,0780	0,0747	0,10	2,90	0,0388	0,119
0,0677	0,0649	0,080	2,45	0,0376	0,100
0,0159	0,0166	0,021	0,56	0,034	0,0217
0,0149	0,0160	0,041	0,50	0,031	0,0226
0,00775	0,0100	0,023	0,33	0,033	0,0133

III.14., página 164, que a modificação de S'' ao passar da terceira etapa para a presente foi mínima.

Embora não fôsse inteiramente necessário, procurou-se rever nas nove soluções a concentração de azoteto, tendo em vista agora a presença de todas as espécies que possam influir nessa concentração de equilíbrio.

As nove equações utilizadas estão na tabela III.21.. A resolução desse sistema indicou:

$$k_3^0 = 0,0301$$

$$k_4^0 = 0,0795$$

Mais uma aproximação nesse cálculo foi inteiramente desnecessária. A revisão de k_S^0 , k_1^0 e k_2^0 também não teve mais sentido.

Apenas como um teste final, procurou-se verificar em gráfico a linearidade da função $F_3(X)_h$ desse equilíbrio heterogêneo: que se obtém dividindo-se S'' pela concentração de azoto.

Gráfico III.11. Verificação da linearidade da função $F_3(X)_h$ referente à quinta etapa dos cálculos.

Gráfico III.12. Distribuição percentual das espécies presentes na fase aquosa de azoteto de sódio, de força iônica 0,2, em equilíbrio com o sólido $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$, a $25,0^\circ \text{C}$.

to, presente no equilíbrio:

$$\frac{S''}{[N_3^-]} = F_3(X)_h = k_3^0 + k_4^0 N_3^- \cdot \frac{f_3^2}{f_4} \quad \text{eq. 46}$$

A tabela III.22. contém os elementos necessários ao cálculo dos valores de $F_3(X)_h$, obtidos com os dados de solubilidade, de número 1 a 12.

O gráfico III.11. mostra que se obtém realmente uma reta quando se põem os valores de $F_3(X)_h$ contra $[N_3^-] \cdot f_{N_3^-}^2 / f_4$, indicando que a função é representativa dessas duas espécies. A dispersão nos três pontos próximos à origem se deve unicamente ao fato de que as espécies de três e quatro ligantes se acham presentes em pequena porcentagem em baixas concentrações de azoteto. Por essa razão, tais valores não foram utilizadas no cálculo das constantes k_3^0 e k_4^0 . Fazendo uso do valor final das constantes, calculou-se a distribuição relativa das diversas espécies de complexos, com a concentração de azoteto presente no equilíbrio, em força iônica 0,2, na presença da fase sólida, conforme mostra o gráfico III.12..

III.D.g. Avaliação da incerteza das constantes de equilíbrio

O laborioso método empregado no cálculo das constantes, através de diversas etapas sucessivas, parece ter sido racionalmente escolhido, influenciando certamente na exatidão alcançada nos valores obtidos.

Como primeiro teste da validade desses valores numéricos, procurou-se seguir o caminho inverso, ou seja, calcular as solubilidades a partir das constantes de equilíbrio. Utilizaram-se, nesse cálculo, constantes de dissolução e concentrações

de azoteto de equilíbrio atingidas na última aproximação. A tabela III.23. contém êsses cálculos. Na última coluna dessa tabela estão os desvios relativos observados entre os valores experimentais de S e os valores calculados, sendo excelente a aproximação alcançada, em média no intervalo de $\pm 1,1\%$. Tal concordância pode ser considerada plenamente satisfatória na aplicação de método de solubilidade a um sistema cuja complexidade foi consideravelmente aumentada pela necessidade de avaliar coeficientes de atividade em meio de força iônica variável e calcular concentrações de azoteto de equilíbrio. Talvez por usar processo menos rigoroso no cálculo das constantes LEDEN ⁽¹⁶⁹⁾ obteve concordância dentro de $\pm 6,8\%$, em média, entre as solubilidades experimentais e calculadas de AgN_3 em N_3^- , em força iônica 4,0.

Revendo-se a concentração de azoteto de equilíbrio, em todos os casos, pela equação 39, página 155, verificou-se perfeita concordância dentro de três algarismos significativos. Isso mostra que a incerteza existente nos valores experimentais de solubilidade é, sem dúvida, maior que a incerteza das concentrações de azoteto de equilíbrio, avaliadas por aproximações sucessivas.

Não se dispõe de um critério inteiramente satisfatório para avaliar as incertezas das constantes. Mas percebe-se, por exemplo, que a constante k_3^0 é obtida com maior exatidão que k_4^0 , por uma série de evidências. O gráfico III.12. mostra maior predominância da espécie de três ligantes na faixa de concentração estudada, como já se tinha inicialmente notado pelo aspecto da curva de solubilidade (gráfico III.10., página 153). O baixo coeficiente angular da reta apresentada no gráfico III.11. (igual a k_4^0), é determinado com erro muito maior do que a intersecção, k_3^0 . Finalmente observou-se, através das aproximações sucessivas, pequena modificação nos valores de k_3^0 e modificações maio-

Tabela III.23.

cálculo da solubilidade do sólido $\text{Cu}(\text{H}_2)_2$ em soluções de azoteto de sódio de baixa fCr a iônica e confronto com o valor experimental.

$\text{C}_{\text{N}_3^-}$ (inicial)	$[\text{H}^+]$	I	$[\text{Cu}^{2+}]$	C_1 mM	C_2 mM	C_3 mM	C_4 mM	$\text{S}_{\text{calc.}}$ mM	$\text{S}_{\text{expt.}}$ mM	Desvio porcent. (*)
0,1670	0,156	0,20	0,004	0,16	0,60	4,70	3,42	8,88	9,00	-1,3
0,1554	0,146	0,18	0,005	0,17	0,60	4,59	2,92	8,08	8,00	+1,0
0,1458	0,137	0,17	0,005	0,18	0,60	4,12	2,56	7,40	7,33	+1,3
0,1354	0,128	0,16	0,006	0,19	0,60	3,95	2,21	6,85	6,76	+1,3
0,1254	0,119	0,15	0,007	0,20	0,60	3,58	1,87	6,26	6,33	-1,1
0,1173	0,111	0,15	0,008	0,21	0,60	3,34	1,65	5,81	5,91	-1,7
0,1055	0,100	0,13	0,009	0,23	0,60	3,01	1,32	5,17	5,20	-0,6
0,0780	0,0747	0,10	0,014	0,29	0,60	2,25	0,71	3,86	3,81	+1,3
0,0677	0,0649	0,089	0,017	0,33	0,60	1,95	0,51	3,41	3,39	+1,3
0,0159	0,0166	0,021	0,15	1,00	0,60	0,50	0,03	2,28	2,31	-1,3
0,0149	0,0160	0,041	0,20	1,17	0,60	0,48	0,02	2,47	2,47	0,0
0,00775	0,0100	0,023	0,42	1,73	0,60	0,30	0,01	3,06	3,08	-0,6

(*) Desvio médio = $\pm 1,1\%$

res em k_4^0 .

Percebe-se no gráfico III.11. a dispersão dos pontos com relação à reta traçada evidenciando incerteza nos valores de k_3^0 . Tal observação sugeriu a idéia de se utilizarem as equações da tabela III.21. para calcular os diversos valores de k_3^0 e verificar assim a dispersão em confronto com o valor médio de 0,0301. Substituindo-se nas nove equações o valor médio de k_4^0 , igual a 0,0796, obtiveram-se para k_3^0 valores afetados de todo o erro experimental existente na determinação de S'' . A constante com sua incerteza expressa em desvio padrão é

$$k_3^0 = 0,0301 \pm 0,006$$

sendo o coeficiente de variação de 2%.

Fazendo o mesmo para obter k_4^0 , substituindo nas equações o valor de 0,0301 para k_3^0 , chegou-se a

$$k_4^0 = 0,080 \pm 0,04$$

O coeficiente de variação é 5%.

A constante k_S^0 é obtida com incerteza muito menor do que k_2^0 , como se vê nas modificações de seus valores, nas aproximações sucessivas. Entretanto estas constantes, bem como k_1^0 , são afetadas pela incerteza de β_1^0 (cujo coeficiente de variação é 4%), introduzida na equação de solubilidade, para redução do número de incógnitas. O erro experimental na determinação da solubilidade é bem inferior a 4% (embora não se saiba exatamente quanto) de modo que a incerteza de β_1^0 será realmente o fator determinante das incertezas das constantes calculadas através da equação 44, página 170. Assim, resolveu-se avaliar as incertezas de k_S^0 e k_1^0 , introduzindo nessa equação o valor de β_1^0 afetado de sua incerteza (a mais ou a menos). Há dois valores experimentais de S' . O caso menos favorável indicou que se podem exprimir as constantes da seguinte maneira:

$$k_S^0 = (1,78 \pm 0,05) 10^{-8} \quad (\pm 3\%)$$

$$k_2^0 = (6,0 \pm 0,6) 10^{-4} \quad (\pm 10\%)$$

No caso de k_1^0 , obtido a partir de k_S^0 e β_1^0 , admitiu-se a mesma incerteza relativa da última constante, 4%:

$$k_1^0 = (1,28 \pm 0,05) 10^{-5}$$

A tabela III.24. reúne estas constantes de solubilidade, bem como as constantes referentes ao equilíbrio homogêneo (páginas 16 e 17) relacionadas com as primeiras, através da equação:

$$\beta_n = \frac{k_n}{k_S} \quad \text{eq.47}$$

À incerteza relativa de cada constante da série β se atribuiu a incerteza maior das duas constantes envolvidas no respectivo cálculo, conforme a equação 47.

Tabela III.24.

Valores termodinâmicos das constantes referentes ao sistema cobre(II)-azoteto.

Constantes de dissolução	Incerteza relativa	Constantes de formação
$k_S^0 = (1,78 \pm 0,05) 10^{-8}$	3%	-
$k_1^0 = (1,28 \pm 0,05) 10^{-5}$	4%	$(*) \beta_1^0 = (7,2 \pm 0,3) 10^2$
$k_2^0 = (6,0 \pm 0,6) 10^{-4}$	10%	$\beta_2^0 = (3,4 \pm 0,3) 10^4$
$k_3^0 = 0,0301 \pm 0,006$	2%	$\beta_3^0 = (1,69 \pm 0,05) 10^6$
$k_4^0 = 0,080 \pm 0,04$	5%	$\beta_4^0 = (4,5 \pm 0,2) 10^6$

(*) Calculado na tabela III.12., página 159, com dados de SAINI E OSTACOLI (21).

III.D.g. Dados termodinâmicos a 25,0° C

A variação de energia livre padrão, a 25,0° C, ΔG^0 , (*), referente à formação de 1 mol de complexo, a partir de seus constituintes em meio aquoso (não a partir dos elementos), é dada pela seguinte expressão:

$$\Delta G_{\text{reação}}^0 = -RT \cdot \ln \beta_n^0 \quad \text{eq.48}$$

$$(2,303 RT = 1,365 \text{ kcal.mol}^{-1})$$

β_n^0 , no presente caso é a constante termodinâmica de formação do complexo de cobre com azoteto, a 25,0° C, conforme o seguinte equilíbrio:

Os valores calculados para a formação dos quatro complexos, conforme equação acima, estão na tabela III.25..

O potencial químico de cada íon complexo é obtido com os valores calculados de ΔG^0 , pela equação 48, e com o potencial químico $\bar{G}^0$ referentes aos íons $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ e $\text{N}_3^{-}(\text{aq})$, fornecidos por tabela ⁽⁶¹⁾. Utiliza-se a seguinte equação:

$$\Delta G_{\text{reação}}^0 = \sum \bar{G}_{\text{prod.}}^0 - \sum \bar{G}_{\text{reag.}}^0 \quad \text{eq.49}$$

Aplicando esta equação ao cálculo do potencial químico do íon complexo de quatro ligantes, por exemplo, tem-se:

$$\bar{G}_{\text{Cu}(\text{N}_3)_4}^{0,2-}(\text{aq}) = \Delta G_{\text{reação}}^0 + \bar{G}_{\text{Cu}^{2+}}^0(\text{aq}) + 4\bar{G}_{\text{N}_3^{-}}^0(\text{aq})$$

Os dados termodinâmicos referentes ao íon azoteto se encontram entre os numerosos compilados por LATIMER ⁽⁶¹⁾. Seriam porém antiquados êsses dados, no presente caso, segundo se presume de observações EVANS e colaboradores ⁽⁵⁾ ao criticarem, por exemplo, os valores mais antigos de ΔH^0 (variação de ental-

---

(*) Textos usuais de físico-química foram consultados para o desenvolvimento do presente tópico.

pia) de decomposição de azotetos metálicos, na bomba calorimétrica, pela ocorrência de reações secundárias. Medidas de força eletromotriz de pilhas formadas com eletrodos constituídos de metais e seus azotetos, seriam os métodos convenientes.

Valor mais recente do potencial químico para o íon $\text{N}_3^-(\text{aq})$ teria sido usado por SUZUKI ⁽⁸⁴⁾ para o cálculo da energia livre de formação dos sólidos TlN_3 e AgN_3 , juntamente com os valores de k_S^0 desses compostos, dados esses compilados por ROSENWASSER ⁽⁴⁾. Não se dispondo do trabalho original de SUZUKI ⁽⁸⁴⁾ calculou-se o valor de $\bar{G}_{\text{N}_3^-}^0(\text{aq})$, não mencionado por ROSENWASSER ⁽⁴⁾, sendo os cálculos apresentados na tabela III.26.. O valor calculado é:

$$\bar{G}_{\text{N}_3^-}^0(\text{aq}) = 71,91 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

(O valor mais antigo, apresentado por LATIMER, é $77,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$)

Dispondo-se desse valor e daquele referente ao íon de cobre em meio aquoso ($15,53 \text{ kcal.mol}^{-1}$) calcularam-se, pela equação 49, os valores de $\bar{G}^0$, referentes aos diversos íons complexos, em meio aquoso (ver tabela III.25.). Para a descrição termodinâmica usual de cada espécie em meio aquoso faltam, evidentemente, o conhecimento de $\bar{H}^0$ e $\bar{S}^0$.

Dispondo de k_S^0 de azoteto de cobre(II), obtido no presente trabalho, pôde-se chegar à energia livre de formação da fase sólida, utilizando-se nesse cálculo, também, o valor de $\bar{G}_{\text{Cu}^{2+}}^0$ compilado por LATIMER ⁽⁶¹⁾ e aquele referente ao íon azoteto, em meio aquoso, utilizado por SUZUKI ⁽⁸⁴⁾ e apresentado na tabela III.25.. No equilíbrio heterogêneo da fase sólida com seus íons em meio aquoso

têm-se que

$$\Delta G_{\text{CuN}_6}^0(\text{s}) = \bar{G}_{\text{Cu}^{2+}}^0(\text{aq}) + 2\bar{G}_{\text{N}_3^-}^0(\text{aq}) \quad \text{eq.50}$$

sendo que $\bar{G}_{i(aq)}$ refere-se ao potencial químico do íon não na atividade unitária, mas na atividade existente no referido equilíbrio heterogêneo, previsível pelo k_S^0 . A cada íon se aplica a seguinte equação:

$$\bar{G}_{i(aq)} = \bar{G}_{i(aq)}^0 + RT \cdot \ln A_{i(aq)} \quad \text{eq.51}$$

Aplicando essa equação aos íons de cobre e azoteto e substituindo na equação 50, tem-se:

$$\Delta G_{CuN_6(s)}^0 = \bar{G}_{Cu^{2+}(aq)}^0 + 2\bar{G}_{N_3^-(aq)}^0 + RT \cdot \ln k_S^0 \quad \text{eq.52(*)}$$

Equação análoga a esta foi aplicada ao azoteto de tálio e prata, para reaver o valor de $\bar{G}_{N_3^-(aq)}^0$, utilizado por SUZUKI, conforme consta na tabela III.26.. Nessa mesma tabela, por simplificação, se incluiu o cálculo da energia livre padrão do sólido $Cu(N_3)_2$, pela equação 52, seguindo justamente o caminho inverso dos outros dois cálculos. Calculou-se:

$$\Delta G_{CuN_6(s)}^0 = 169,9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Como se dispõe também do valor de ΔH^0 de formação do sólido $Cu(N_3)_2$, a partir dos elementos, têm-se meios de avaliar S^0 do composto. Utilizou-se o valor de GRAY e WADDINGTON (110) para êsse ΔH^0 , que é $140,4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Com o emprêgo da usual equação:

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta G^0 - \Delta H^0}{T}$$

calculou-se a variação de entropia (a $25,0^\circ \text{ C}$) para a seguinte reação:

Chegou-se, com a utilização dos valores numéricos já

(*) Substituiu-se nesta equação o termo $A_{Cu^{2+}(aq)} \cdot A_{N_3^-(aq)}^2$ pelo produto de solubilidade, considerando-se que as atividades em questão referem-se ao equilíbrio heterogêneo e satisfazem o k_S^0 .

Tabela III.25.

Cálculo da energia livre referente à formação dos íons complexos em meio aquoso e posterior cálculo dos seus potenciais químicos (kcal.mol^{-1}).

Espécie (meio aquoso)	β_n^o	$\Delta G_{\text{reação}}^o (*)$	$\bar{G}_i^o(\text{aq})$
CuN_3^+	$(7,2 \pm 0,3)10^2$	$-3,90 \pm 0,02$	85,54
$\text{Cu}(\text{N}_3)_2$	$(3,4 \pm 0,3)10^4$	$-6,18 \pm 0,05$	153,2
$\text{Cu}(\text{N}_3)_3^-$	$(1,69 \pm 0,05)10^6$	$-8,50 \pm 0,02$	222,8
$\text{Cu}(\text{N}_3)_4^{2-}$	$(4,5 \pm 0,2)10^6$	$-9,08 \pm 0,03$	294,1
Cu^{2+}	—	—	15,53 (**)
N_3^-	—	—	71,91 (***)

(*) Obtidos pela equação 48.

(**) LATIMER (61).

(***) Ver tabela III.26.

Tabela III.26.

Reobtenção do potencial químico do íon azoteto em meio aquoso, utilizado por SUZUKI; e posterior cálculo da energia livre de formação do azoteto de cobre(II), sólido (kcal.mol^{-1})

Composto sólido	ΔG°	k_S°	$-RT \ln k_S^{\circ}$	$\bar{G}_{M^{n+}}^{\circ}(**)$ $\bar{G}_{M^{n+}}^{\circ}(\text{aq})$	$\bar{G}_{N_3^-}^{\circ}(\text{aq})$
TlN_3	59,17 ^(*)	$2,19 \cdot 10^{-4}(**)$	4,99	-7,75	71,91
AgN_3	78,69 ^(*)	$2,88 \cdot 10^{-9}(**)$	11,65	18,430	
$Cu(N_3)_2$	169,9	$1,78 \cdot 10^{-8}$	10,58	15,53	
$\bar{G}_{N_3^-}^{\circ}(\text{aq}) = \Delta G_{MN_3(s)}^{\circ} - \bar{G}_{M^{n+}}^{\circ}(\text{aq}) - RT \ln k_S^{\circ}$ $M = Ag^+, Tl^+$					

(*) SUZUKI (84).

(**) LATIMER (61).

apresentados, ao seguinte valor

$$\Delta S^{\circ}_{\text{reação}} = -98,9 \text{ cal.grau}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

O valor de S° do sólido (conforme terceiro princípio da termodinâmica) é finalmente avaliado por equação que, aplicada ao caso, tem a seguinte forma:

$$\Delta S^{\circ}_{\text{reação}} = S^{\circ}_{\text{CuN}_6(\text{s})} - S^{\circ}_{\text{Cu}(\text{s})} - 3S^{\circ}_{\text{N}_2(\text{g})} \quad \text{eq.53}$$

Utilizando-se dos valores de entropia por LATIMER⁽⁶¹⁾ referentes ao cobre e ao nitrogênio, juntamente com o valor recentemente calculado do ΔS° da reação, chegou-se finalmente a

$$S^{\circ}_{\text{CuN}_6(\text{s})} = 46,4 \text{ cal.grau}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Os dados referentes ao composto sólido estão reunidos na tabela III.27..

Tabela III.27.

Dados termodinâmicos referentes ao composto sólido $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$:

$\Delta H^{\circ} = 140,4 \text{ kcal.mol}^{-1} (*)$	
$\Delta F^{\circ} = 169,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$	$S^{\circ} = 46,4 \text{ cal.grau}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

(*) Valor fornecido por GRAY e WADDINGTON ⁽¹¹⁰⁾

III.E. ESTUDO DA SOLUBILIDADE DO AZOTETO DE COBRE(II) EM FÔRÇA IÔNICA 4,0.

III.E.a. Curva de solubilidade

A solubilidade do azoteto de cobre(II) foi também estudada num meio de elevada fôrça iônica, 4,0, mantida com perclorato de sódio.

As duas primeiras colunas da tabela III.31, página 199, contém os dados experimentais dêsse estudo. O gráfico III.13. mostra a curva de solubilidade, traçada juntamente com a referente ao estudo em baixa fôrça iônica, visto ser interessante a comparação entre ambas.

A curva de solubilidade, nêste caso, apresenta características bastante diferentes. Não se observa, como em baixa fôrça iônica, um decréscimo inicial seguido de trecho aproximadamente linear e finalmente de curva ascendente não muito pronunciada. O que se observa é uma solubilidade inicial menor que aumenta acentuadamente ao se aumentar a concentração de azoteto.

Em baixa fôrça iônica, como foi discutido na secção III.D., percebem-se nitidamente as regiões de predomínio de Cu^{2+} e CuN_3^+ , ou de evidência de maior porcentagem de $\text{Cu}(\text{N}_3)_3^-$, bem como o trecho em que começa a ser apreciável a presença do último complexo.

A curva acentuadamente ascendente, observada em elevada fôrça iônica, evidencia enorme tendência a formar a espécie

Gráfico III.13. Curvas de solubilidade do azoteto de cobre(II) em soluções aquosas de azoteto de sódio: A, força iônica 4,0; B, baixa força iônica (ver gráfico III.10, página 153).

de quatro ligantes. A dissolução da fase sólida com formação da espécie $\text{Cu}(\text{N}_3)_4^{2-}$, conforme se vê na tabela III.10., página 150, é proporcional ao quadrado da concentração de azoteto. Em baixa força iônica, ao contrário, predomina a espécie de três ligantes, havendo uma relação linear entre S e $[\text{N}_3^-]$.

Como já foi mencionado, a evidência de aumento pronunciado do grau de complexação com o aumento da força iônica, pode ser facilmente percebida. Assim, numa simples experiência em que se adicionou perclorato de sódio sólido a uma solução de azoteto de sódio 0,05 M contendo cobre(II) 0,1 mM, notou-se pronunciada intensificação na cor, o que também se conseguiu pela adição de azoteto de sódio sólido, ou de solventes como acetona e álcool.

III.E.b. Determinação de β_1

SAINI e OSTACOLI ⁽²¹⁾ fizeram estudo em meio aquoso, pelo método da variação contínua, identificando a espécie de um ligante. Em seguida, pela aplicação do método espectrofotométrico de MC CONNELL e DAVIDSON ⁽¹¹²⁾, a solução contendo diferentes quantidades de azoteto e cobre(II) em pH constante, determinaram β_1 em três forças iônicas (ver tabela III.12., página 159).

Ao se calcularem as constantes de dissolução do azoto de cobre(II) em força iônica 4,0, também se verificou a necessidade de se utilizar nos cálculos a constante β_1 , nessa mesma força iônica. Sua determinação pelo método espectrofotométrico de MC CONNELL e DAVIDSON foi efetuada no presente trabalho, em força iônica 4,0.

As equações aplicadas ao problema já foram utilizadas por SAINI e OSTACOLI ⁽²¹⁾. Chegaram os autores à seguinte equação, apresentada agora com alguns símbolos convenientemente substituídos por outros adotados nesta tese:

$$\frac{C_{Cu} \cdot C'_{N_3}}{A} = \frac{\left(1 + \frac{[H^+]}{K_{HN_3}}\right) C_{Cu} + C'_{N_3}}{a \cdot \beta_1 + a} \quad \text{eq.54a}$$

Sendo no presente caso:

$$C'_{N_3} = [HN_3] + [N_3^-] + [CuN_3^+]$$

$$C_{Cu} = [Cu^{2+}] + [CuN_3^+]$$

a = absotividade molar do complexo; A = absorbância

Em pH constante é também constante o termo $1 + \frac{[H^+]}{K_{HN_3}}$, condição empregada pelos referidos autores, em todas as soluções. Não se pretendeu trabalhar em pH constante, por motivos de ordem prática. É realmente muito difícil ajustar o pH dessas soluções, resultando num demorado processo de ensaio e êrro. Mais racional é trabalhar em pH variável, modificando-se a equação 54a de modo que para cada solução em estudo se possa aplicar uma correção correspondente ao seu pH. A equação conveniente é a que se obtém ao dividir ambos os termos da equação 54a por

$$1 + \frac{[H^+]}{K_{HN_3}},$$

chegando-se a

$$\frac{C_{Cu} \cdot C'_{N_3}}{\left(1 + \frac{[H^+]}{K_{HN_3}}\right) \cdot A} = \frac{1}{a \beta_1} + \frac{1}{a} \cdot \frac{C_{Cu} + C'_{N_3}}{\left(1 + \frac{[H^+]}{K_{HN_3}}\right)} \quad \text{eq.54b}$$

y x

A constante de ionização do HN_3 , em força iônica 4,0, a $25,0^\circ \text{C}$ foi determinada no presente trabalho, como será descrito no tópico seguinte. A concentração hidrogeniônica é calculada pelo pH da solução medido de maneira não usual, sendo objeto de considerações no próximo tópico. Os outros dados experimentais que compõe as variáveis x e y na equação 54b são evidentemente conhecidos. Pondo-se em gráfico y versus x deve-se obter uma reta de coeficiente angular $1/a$ e intersecção $1/a \cdot \beta_1$, que permitem chegar à constante de formação, β_1 .

A tabela III.28. contém os dados experimentais a aproximadamente 25°C , obtidos em quatro diferentes comprimentos de onda, sendo as constantes determinadas pelo método das médias. A linearidade das funções é observada no gráfico III.14., excluindo-se assim a existência de espécies de mais de um ligante nas soluções em estudo. O valor médio das constantes, com a incerteza expressa pelo desvio padrão, é a seguinte:

$$362 \pm 5,6$$

sendo o coeficiente de variação 1,5%.

III.E.c. Medidas de pH e determinação da constante K_{HN_3}

Nas soluções utilizadas no tópico anterior, para a determinação de β_1 , efetuaram-se medidas de pH num meio de força iônica 4,0. A concentração hidrogeniônica entra na equação utilizada e deve satisfazer ao equilíbrio de ionização do HN_3 nessa força iônica, representado pela seguinte constante estequiométrica, da ordem de 10^{-5} (12,77) :

$$K_{\text{HN}_3} = \frac{[\text{H}^+][\text{N}_3^-]}{[\text{HN}_3]}$$

Tabela III.28.

Cálculo da constante β_1 da reação cobre(II)-azoteto, em força iônica 4,0, com base em medidas espectrofotométricas

$C_{N_3^-}$ mM	$C_{Cu(II)}$ mM	pH	$1 + \frac{[H^+]}{K_{HN_3}}$	$x \cdot 10^3$ (*)	A_{370}	$y \cdot 10^6$	A_{380}	$y \cdot 10^6$	A_{390}	$y \cdot 10^6$	A_{400}	$y \cdot 10^6$
0,770	1,217	6,011	1,095	1,815	0,348	2,430	0,325	2,602	0,274	3,085	0,210	4,027
1,100	1,738	5,980	1,100	2,580	0,615	2,826	0,575	3,022	0,490	3,547	0,377	4,610
1,100	2,607	5,833	1,143	3,244	0,793	3,163	0,743	3,377	0,627	4,001	0,483	5,185
1,100	3,476	5,709	1,190	3,846	0,921	3,490	0,860	3,737	0,726	4,427	0,556	5,780
1,100	4,345	5,669	1,208	4,508	1,027	3,853	0,955	4,144	0,810	4,885	0,620	6,382
$K_{HN_3} = 1,03 \cdot 10^{-5}$					$\beta_1 = 356$		$\beta_1 = 358$		$\beta_1 = 366$		$\beta_1 = 367$	

(*) Equação 54b.

Tabela III.29.

Determinação de K_{HN_3} por medidas de pH formal, em força iônica 4,0. Predominância de $NaClO_4$ no eletrólito de suporte.

$[N_3^-]$	$[HN_3]$	$\frac{[N_3^-]}{[HN_3]}$	pH formal	$k \cdot 10^{-5}$
0,08042	0,01958	4,10	5,600	1,03
0,07259	0,02741	2,65	5,410	1,03
0,06083	0,03917	1,55	5,187	1,01
0,04125	0,05875	0,702	4,830	1,04
0,04025	0,05975	0,674	4,812	1,04

Tabela III.30.

Determinação de K_{HN_3} por medidas de pH formal, em força iônica 4,0. Predominância de NaN_3 no eletrólito de suporte.

$[N_3^-]$	$[HN_3]$	$\frac{[N_3^-]}{[HN_3]}$	pH formal	$k \cdot 10^{-5}$
3,68	0,319	11,5	6,055	10,2
3,57	0,429	8,32	6,950	9,35
3,57	0,429	8,32	5,963	9,08
3,36	0,643	5,22	5,760	9,08
3,24	0,755	4,29	5,675	9,08

Gráfico III.14. Linearidade da função expressa pela equação 54b, referente à determinação espectrofotométrica da constante β_1 da reação cobre(II)-azoteto (tabela III.28.).

Não se dispõe da constante estequiométrica determinada em eletrólito de suporte de força iônica 4,0, constituindo quase totalmente de NaClO_4 .

Além do mais, as medidas de pH utilizadas nessa condição experimental, com os fins a que se destinam, deveriam indicar concentrações hidrogeniônicas e não uma avaliação aproximada de atividades hidrogeniônicas. Não tem sentido, no presente caso, a maneira convencional de se medir o pH, com calibração do eletrodo de vidro contra uma solução tampão de baixa força iônica, de atividade hidrogeniônica conhecida, que se substitui depois pela solução cujo pH se quer determinar. Tal tipo de medida não indicaria a desejada concentração hidrogeniônica. Tampouco indicaria a atividade hidrogeniônica da solução, cujo valor experimental viria afetado de um erro sistemático resultante de uma modificação do E_j existente entre as soluções em questão e o eletrodo de referência.

Para resolver o problema, decidiu-se calibrar o eletrodo de vidro não com um tampão, mas com uma solução de ácido perclórico $5,00 \cdot 10^{-3}$ M, em perclorato 4,0 M, cujo valor de pH se calculou com base na concentração hidrogeniônica do ácido forte adicionado:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = 2,301$$

Assim, qualquer medida de pH efetuada em eletrólito de suporte de composição aproximadamente igual à da solução de referência, deve indicar a concentração hidrogeniônica exata ali existente e não um valor de atividade dos íons de hidrogênio. Como teste, mediu-se o pH de uma solução 0,0100 de HClO_4 em NaClO_4 4,0 M, obtendo-se o valor de 2,00, sendo a temperatura do meio mantida a $25,0^\circ \text{C}$. Em solução de mesma força iônica que continha a concentração hidrogeniônica de $4,00 \cdot 10^{-4}$ M (livre de CO_2 pelo burbulhamento de nitrogênio) o pH diferiu do valor espera-

do de apenas 0,002 unidades de pH. Isso mostra que nessas medidas de pH formal (como se vai referir a tal tipo de medida) se medem concentrações hidrogeniônicas.

Medindo-se o pH das três citadas soluções contra um tampão apropriado, pelo processo convencional, verificou-se que nos três casos as soluções apresentavam o seu valor de pH diminuído de um fator constante de 0,81 unidades, com relação às medidas de pH formal. Em força iônica 1,0, mantida com perclorato de sódio, verificou-se que essa diferença constante era menor, sendo de 0,41 unidades de pH. É evidente, pois, que a utilização de medidas usuais de pH para determinar concentrações de H^+ causa um erro enorme quando se trata de soluções de elevada força iônica, justificando plenamente o emprego de pH formal nessas condições.

A determinação da constante estequiométrica K_{HN_3} , a 25,0° C, utilizada no tópico anterior, se obteve por medidas de pH formal em tampões constituídos de baixas concentrações de NaN_3 e HN_3 , sendo a força iônica do meio mantida na sua totalidade com $NaClO_4$. Os resultados foram bons, conforme se vê na tabela III.29.. O valor médio foi o seguinte:

$$K_{HN_3} = (1,03 \pm 0,01) \cdot 10^{-5}$$

com um coeficiente de variação de 1,0%. Este foi o valor numérico empregado na determinação de β_1 , ao se calcularem as contribuições, nos dados experimentais, do termo

$$1 + \frac{[H^+]}{K_{HN_3}}$$

Outra verificação do valor dessa constante foi feita na mesma força iônica, mas num meio iônico diferente, com predominância de NaN_3 em vez de $NaClO_4$. A tabela III.30. contém esses dados, que permitiram chegar ao seguinte valor médio:

9,4.10⁻⁵

A constante é significativamente diferente da obtida em meio iônico de NaClO₄ predominante. Isso indica que a relação $\frac{f_{N_3^-} \cdot f_{H^+}}{f_{HN_3}}$ envolvendo os coeficientes de atividades sofreu

certo aumento ao passar do eletrólito de suporte de perclorato para o em que predomina o azoteto, sem, porém, ocorrer realmente para modificação apreciável.

III.E.d. Cálculo das constantes dos complexos

Várias tentativas foram feitas para o tratamento dos dados experimentais, com o fim de chegar às constantes de dissolução estequiométricas do azoteto de cobre(II), sempre se empregando aproximações sucessivas. A condição de força iônica praticamente constante do meio não trouxe o difícil problema de correção de coeficientes de atividade, conforme se viu na secção III.D.. Entretanto, a enorme tendência a formar a espécie de quatro ligantes, presente em elevada porcentagem, tornou indeterminável o valor da constante k_3 . Acresce que também se observou considerável diminuição do valor formal dessa constante com relação ao seu valor em baixa força iônica.

Os cálculos foram efetuados em cinco etapas, pelo caminho que pareceu mais conveniente, entre outros tentados.

Os equilíbrios envolvidos são aqueles mesmos apresentados na tabela III.10., página 150. As equações utilizadas são fundamentalmente as mesmas da secção anterior, sem a introdução dos coeficientes de atividade, já que se pretendeu determinar constantes estequiométricas.

Primeira etapa

Como passo inicial admitiu-se que o equilíbrio (c) estudado em baixa força iônica, mantinha aqui a mesma constante de dissolução. Quer isto dizer que há muito mais razão para que o equilíbrio de dissolução da fase sólida com a espécie sem carga $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ mantenha o mesmo valor de constante, em diversas forças iônicas, do que qualquer outro dos quatro equilíbrios restantes. Nestes últimos, íons estão envolvidos, com seus coeficientes de atividade mudando de maneira variável e nem sempre relacionados com as cargas correspondentes. Em primeira aproximação considerou-se, pois, que

$$k_2 \approx k_2^0 = 6,0 \cdot 10^{-4}$$

Então, $S - k_2$ deve, pela equação da solubilidade, representar a soma das espécies restantes, de Cu^{2+} a $\text{Cu}(\text{N}_3)_4^{2-}$, exceto a espécie de dois ligantes, logicamente. Mas devido à grande tendência a formar a espécie de quatro ligantes, em força iônica 4,0, pode-se admitir em primeira aproximação que:

$$S - k_2 \approx [\text{Cu}(\text{N}_3)_4^{2-}]_1$$

Essa aproximação não seria evidentemente válida em baixa força iônica, onde predomina outra espécie, $\text{Cu}(\text{N}_3)_3^-$. No presente caso é inteiramente razoável a simplificação especialmente para aqueles valores de solubilidade obtidos em maiores concentrações de azoteto, onde predomina a formação da espécie $\text{Cu}(\text{N}_3)_4^{2-}$. A concentração de azoteto no equilíbrio (ver equação 39, página 155) pode então ser avaliada, em primeira aproximação, mediante o seguinte cálculo:

$$[\text{N}_3]_1 \approx C_{\text{N}_3^-} - 2(S - k_2)$$

Se $S - k_2$ representa aproximadamente a concentração de $\text{Cu}(\text{N}_3)_4^{2-}$ pode-se então calcular a constante de dissolução desse complexo, a partir de cada valor experimental de solubilidade, da seguinte maneira:

Tabela III.31.

Primeiras etapas do cálculo das constantes de dissolução de azoteto de cobre(II), em força iônica 4.0,

$C_{N_3^-}$	S mM	$S - k_2$ mM	$[N_3^-]_1$	$\frac{S - k_2}{[N_3^-]^2_1}$	$C_4(2)$ mM	S-C ₄ mM	$F_1(X)'_h$ $\cdot 10^5$	$[N_3^-]_2$	$x \cdot 10^{-3}$ (*)	$C_4(3)$ mM	S-C ₄ mM
0,0143	1,17	0,57	0,0132	3,27	0,18	0,99	1,31	0,0143	30,2	0,21	0,96
0,0182	1,25	0,65	0,0169	2,27	0,30	0,95	1,60	0,0179	23,3	0,33	0,92
0,0304	1,58	0,98	0,0284	1,21	0,84	0,74	2,10	0,0288	13,8	0,86	0,72
0,0440	2,38	1,78	0,0404	1,09	1,69	0,69	2,79	0,0407	9,48	1,72	0,66
0,0643	4,05	3,45	0,0574	1,05	3,42	0,63	3,62	0,0575	6,60	3,44	0,61
0,0804	5,66	5,06	0,0703	1,02	5,14	0,52	3,65	0,0701	-	-	-
0,0900	6,85	6,25	0,0775	1,04	6,25	0,60	4,65	0,0775	-	-	-
0,1082	9,39	8,79	0,0906	1,07	9,53	0,36	7,78	0,0911	-	-	-
Valores iniciais			1ª etapa			2ª etapa			3ª etapa		

(*) Ver equação 57, página 203.

$$k_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{N}_3)_4^{2-}]}{[\text{N}_3^-]^2} \approx \frac{S - k_2}{[\text{N}_3^-]_1^2}$$

Esses dados se encontram na quinta coluna da tabela III.31.. Observa-se que os valores aproximados de k_4 , assim determinados, mostraram-se bem mais elevados e discordantes entre si, em concentrações menores de azoteto, decrescendo com o aumento da concentração de azoteto, isto é, de 3,3 até valores em torno de 1,0. A explicação desses fatos é simples: em baixo teor de azoteto há concentrações apreciáveis da espécie CuN_3^+ , de modo que $S - k_2$ não representa ainda a concentração do quarto complexo; $S - k_2$ tende para o verdadeiro valor da concentração do referido complexo, na medida em que aumenta a concentração de azoteto. Em outras palavras, com o aumento de $[\text{N}_3^-]$ o valor limite de $(S - k_2)/[\text{N}_3^-]^2$ é k_4 .

A média dos quatro valores limites, assinalados na tabela III.31., foi adotada como o valor de k_4 em primeira aproximação:

$$k_4 = 1,04$$

Segunda etapa

Nessa segunda etapa chegou-se a uma conclusão, já evidenciada em tentativas outras, de se calcularem as constantes dos diversos equilíbrios. Verificou-se não haver concentrações apreciáveis da espécie de três ligantes que, ao contrário, é a espécie que predomina em baixa força iônica. Mostrar-se-á em seguida uma das evidências desse fato.

Obtida a constante k_4 em primeira aproximação, calcularam-se, com os diversos valores de $[\text{N}_3^-]_1$, as correspondentes concentrações de $\text{Cu}(\text{N}_3)_4^{2-}$, em segunda aproximação, e em seguida valores de $S - C_4$, com os quais se chegou à função:

$$F_1(X)'_h = (S - C_4) [\text{N}_3^-] \quad \text{eq.55}$$

Com base nas equações 37 e 38, página 151, da curva de solubilidade e da equação 47, página 182, chegou-se a

$$F_1(X)_h' = \left(\frac{1}{\beta_1 \cdot [N_3]_1} + 1 \right) k_1 + k_2 [N_3^-] + k_3 [N_3^-]^2 \quad \text{eq.56a}$$

Calculando-se com β_1 o fator variável

$$\left(\frac{1}{\beta_1 \cdot [N_3]_1} + 1 \right)$$

verificou-se que o maior valor obtido (na ^{menor} concentração de azoteto) foi 1,2, tendendo logo para 1,0 em concentrações maiores de azoteto. Assim sendo, pode-se considerar esse fator como praticamente unitário, com o que se tem:

$$F_1(X)_h' \approx k_1 + k_2 [N_3^-] + k_3 [N_3^-]^2 \quad \text{eq.56b}$$

Colocando-se em gráfico os valores calculados de $F_1(X)_h'$ apresentados na tabela III.31., em função da concentração de azoteto, dever-se-ia obter uma curva. O gráfico III.15 mostra, ao contrário, nitidamente, uma variação linear de $F_1(X)_h'$, com $[N_3^-]_1$, significando que a contribuição do termo $k_3 [N_3^-]^2$ é desprezível em toda a faixa de concentração de azoteto, devido a um baixo valor de k_3 . Assim sendo, a equação 56b se reduz a

$$F_1(X)_h' \approx k_1 + k_2 [N_3^-] \quad \text{eq.56c}$$

O coeficiente angular da reta indica o valor aproximado de k_2 e a intersecção, k_1 :

$$k_2 = 5,2 \cdot 10^{-4}$$

$$k_1 = 6,5 \cdot 10^{-6}$$

A constante k_3 ficou indeterminada, devido certamente ao seu pequeno valor numérico nessa força iônica, podendo-se apenas afirmar que é inferior a 0,01. Sem mais detalhes, apenas para constar, menciona-se que uma outra função $F_1(X)$, à qual se chegou por aproximações sucessivas, também não evidenciou a presença do complexo de três ligantes. Essa função, ao contrário da

Gráfico III.15. Comprovação de relação linear de $F_1(X)'_h$, com a concentração de azoteto.

equação 56b, foi obtida sem simplificações.

Terceira etapa

Com base nos valores de k_2 e k_1 , determinados na etapa anterior, avaliou-se a composição do meio. Pela aplicação dos dados disponíveis à equação 39, página 155, reavaliou-se a concentração de azoteto de equilíbrio, chegando-se a valores de $[N_3^-]_2$. A concordância dos valores $[N_3^-]_2$ e $[N_3^-]_1$, especialmente em concentração mais elevada de azoteto, mostra ter sido bem razoável o critério adotado para avaliar a concentração de azoteto de equilíbrio.

Mais corretamente agora do que na etapa anterior, ter-se que:

$$[Cu(N_3)_4^{2-}]_3 = S - [CuN_3^+] - [Cu(N_3)_2]$$

Dividindo-se êsses valores de C_4 por $[N_3^-]_2^2$ (correspondentes às quatro mais elevadas concentrações de azoteto) obtiveram-se os seguintes valores de k_4 (não incluídos na tabela III.31.): 1,04, 1,03, 1,04 e 1,05. Êsses valores são menos dispersos entre si do que os obtidos na etapa anterior, mas o valor médio continua o mesmo:

$$k_4 = 1,04$$

A concordância dêsse valor com o anterior mostra ser mais precisa a avaliação de k_4 , devido à maior contribuição de $Cu(N_3)_4^{2-}$ em todas as soluções.

Calculando-se com $[N_3^-]_2$ valores de $C_{4(3)}$ que constam na tabela III.31., tem-se novamente valores de $S - C_4$, em segunda aproximação.

Desprezando-se a contribuição de $Cu(N_3)_3^-$, tem-se pela equação da solubilidade, ao substituir k_1 por $\beta_1 k_S$, a seguinte equação:

$$S - C_4 \approx \underbrace{\left(\frac{1}{[N_3^-]^2} + \frac{1}{[N_3^-]} \right)}_x k_S + k_2 [N_3^-] \quad \text{eq.57}$$

Tabela III.32.

Equações utilizadas para o cálculo de k_S e k_2 (e posteriormente k_1) na terceira e quinta etapas.

Terceira etapa	Quinta etapa
$9,6 \cdot 10^{-4} = 30,2 \cdot 10^3 k_S + k_2$	$9,5 \cdot 10^{-4} = 29,7 \cdot 10^3 k_S + k_2$
$9,2 \cdot 10^{-4} = 23,3 \cdot 10^3 k_S + k_2$	$9,2 \cdot 10^{-4} = 23,3 \cdot 10^3 k_S + k_2$
$7,2 \cdot 10^{-4} = 13,8 \cdot 10^3 k_S + k_2$	$7,1 \cdot 10^{-4} = 13,7 \cdot 10^3 k_S + k_2$
$6,6 \cdot 10^{-4} = 9,48 \cdot 10^3 k_S + k_2$	$6,6 \cdot 10^{-4} = 9,50 \cdot 10^3 k_S + k_2$
$6,1 \cdot 10^{-4} = 6,60 \cdot 10^3 k_S + k_2$	$6,2 \cdot 10^{-4} = 6,60 \cdot 10^3 k_S + k_2$
Sol: $k_S = 1,61 \cdot 10^{-8}$; $k_2 = 5,0 \cdot 10^{-4}$	Sol: $k_S = 1,55 \cdot 10^{-8}$; $k_2 = 5,1 \cdot 10^{-4}$
$S - C_4 \approx x \cdot k_S + k_2$ eq.57	

A tabela III.31. contém êsses valores de x , assinalados na equação acima, calculados para cinco dos oito dados experimentais disponíveis. Obtiveram-se cinco equações, reunidas na tabela III.32. que foram resolvidas para as incógnitas k_5 e k_2 :

$$k_5 = 1,61.10^{-8}$$

$$k_2 = 5,0.10^{-4}$$

$$k_1 = k_5 \cdot \beta_1 = 5,8.10^{-6}$$

Quarta etapa

Com essas constantes e a concentração $[N_3^-]_2$ determinou-se a composição do meio, mostrado na tabela III.33.. Reavaliou-se a concentração de azoteto, obtendo-se $[N_3^-]_3$ que, como era de se esperar, deu valores praticamente iguais ao da aproximação anterior, $[N_3^-]_2$. Descontaram-se de cada valor experimental de S as concentrações calculadas de Cu^{2+} , CuN_3^+ e $Cu(N_3)_2$ chegando-se à concentração de complexo $Cu(N_3)_4^{2-}$, em quarta aproximação. Êsses valores de C_4 divididos por $[N_3^-]^2$ permitiram obter valores de k_4 , agora a partir de todos os dados experimentais, chegando-se ao mesmo valor médio já obtido nas etapas anteriores:

$$k_4 = 1,04$$

Quinta etapa

Esta última fase consistiu na reavaliação de $S - C_4$ (terceira aproximação), devido à pequena modificação do azoteto de equilíbrio, ao passar da segunda para a terceira aproximação, $[N_3^-]_3$. Cinco novas equações foram obtidas, contendo valores numéricos muito próximos daqueles da série de equações utilizadas na terceira etapa, reunidas as duas séries na tabela III.32.. Em mais uma aproximação se obtiveram os seguintes valores de constantes:

Tabela III.33.

Últimas etapas do cálculo das constantes de dissolução em força iônica 4,0.

$C_{N_3^-}$	S mM	$[N_3^-]_2$	$[Cu^{2+}]$ mM	C_1 mM	C_2 mM	$C_4^{(4)}$ mM	$[N_3^-]_3$	K_4	$C_4^{(5)}$	SO_4
0,0143	1,17	0,0143	0,08	0,40	0,50	0,19	0,0145	0,90	0,22	0,95
0,0182	1,25	0,0179	0,05	0,32	0,50	0,38	0,0179	1,19	0,33	0,92
0,0304	1,38	0,0288	0,02	0,20	0,50	0,86	0,0288	1,03	0,83	0,71
0,0440	2,33	0,0407	0,01	0,14	0,50	1,73	0,0407	1,04	1,72	0,65
0,0643	4,05	0,0575	0,005	0,10	0,50	3,45	0,0575	1,04	3,43	0,62
0,0804	5,66	0,0701	0,003	0,08	0,50	5,08	0,0703	1,03	-	-
0,0900	6,85	0,0775	0,003	0,07	0,50	6,28	0,0775	1,04	-	-
0,1082	9,39	0,0911	0,002	0,06	0,50	8,83	0,0906	1,07	-	-
Dados iniciais	4ª etapa							5ª etapa		

Tabela III.34.
Valores experimentais das constantes de dissolução e de formação em força iônica zero e quatro.

Ions	Constantes de dissolução	Constantes de formação	
Cu^{2+}	$k_S^0 = 1,78 \cdot 10^{-8}$	-	-
CuN_3^+	$k_1^0 = 1,28 \cdot 10^{-5}$	$\beta_1^0 = 7,2 \cdot 10^2$	$\beta_1 = 3,6 \cdot 10^2$
$\text{Cu}(\text{N}_3)_2$	$k_2^0 = 6,0 \cdot 10^{-4}$	$\beta_2^0 = 3,4 \cdot 10^4$	$\beta_2 = 3,3 \cdot 10^4$
$\text{Cu}(\text{N}_3)_3^-$	$k_3^0 = 0,0301$	$\beta_3^0 = 1,69 \cdot 10^6$	$\beta_3 < 10^6$
$\text{Cu}(\text{N}_3)_4^{2-}$	$k_4^0 = 0,000$	$\beta_4^0 = 4,5 \cdot 10^6$	$\beta_4 = 4,7 \cdot 10^7$

Tabela III.35.

Cálculo da solubilidade do azoteto de cobre(II) em soluções de azoteto de sódio de força iônica 4,0 e confronto com o valor experimental.

$C_{N_3^-}$	$[N_3^-]_3$	$[Cu^{2+}]$ mM	C_1 mM	C_2 mM	C_3 mM	C_4 mM	$S_{calc.}$	$S_{expt.}$	(*) Desvio
0,0143	0,0145	0,074	0,39	0,51	-	0,22	1,20	1,17	+2,5
0,0182	0,0179	0,048	0,31	0,51	-	0,33	1,20	1,25	-4,1
0,0304	0,0289	0,018	0,20	0,51	-	0,87	1,59	1,58	+0,6
0,0440	0,0407	0,009	0,14	0,51	-	1,72	2,38	2,38	0,0
0,0643	0,0575	0,005	0,10	0,51	-	3,44	4,05	4,05	0,0
0,0804	0,0703	0,003	0,08	0,51	-	5,14	5,73	5,66	+1,2
0,0900	0,0775	0,0025	0,07	0,51	-	6,25	6,84	6,85	-0,1
0,1082	0,0906	0,002	0,06	0,51	-	8,54	9,11	9,39	-3,0

(*) Desvio médio: $\pm 1,4\%$

$$k_S = 1,55 \cdot 10^{-8}$$

$$k_2 = 5,1 \cdot 10^{-4}$$

$$k_1 = k_S \cdot \beta_1 = 5,6 \cdot 10^{-6}$$

A tabela III.34. contém os valores das constantes de dissolução e as constantes β correspondentes. Apenas no caso de β_1 e k_4 se pôde avaliar mais definidamente a incerteza de seu valor numérico. Quanto às outras constantes é apenas possível afirmar que dois algarismos significativos exprimem corretamente seus valores.

A tabela III.35. mostra que a solubilidade em força iônica 4,0, foi prevista dentro de $\pm 1,4\%$ com as constantes calculadas.

III.E.e. Observações sobre o efeito da força iônica nos diversos equilíbrios

É interessante comparar as constantes de dissolução e de formação obtidas em força iônica 4,0, com as calculadas para a força iônica zero, reunidas todas na tabela III.34..

Observa-se que a diferença foi relativamente pequena para as constantes k_S , k_1 , k_2 , β_1 e β_2 . Para β_2 houve mesmo, praticamente, concordância nos resultados. Compensações nas variações dos coeficientes de atividade explicariam as diferenças.

Surpreendentemente, k_4 sofreu aumento de um fator de 13 vezes enquanto k_3 sofreu uma diminuição tal a ponto de se tornar praticamente indeterminável. Tal inversão de comportamento não é, à primeira vista, fácil de ser explicada. Entretanto, algumas indicações podem contribuir para esclarecer a questão.

Com os dados numéricos das tabelas III.10., página 150 e III.23., página 186, obtém-se as seguintes relações:

$$\frac{k_S^0}{k_S} = f_{\text{Cu}^{2+}} \cdot f_{\text{N}_3^-}^2 = 1,1 ; \quad \frac{k_1^0}{k_1} = f_1 \cdot f_{\text{N}_3^-} = 2,3$$

$$\frac{k_3^0}{k_3} = \frac{f_3}{f_{\text{N}_3^-}} > 1 ; \quad \frac{k_4^0}{k_4} = \frac{f_4}{f_{\text{N}_3^-}^2} = 0,08$$

Medidas de potencial formal do sistema Cu^{2+}/Cu , em força iônica 4,0, mantida com perclorato de sódio, descritas na secção III.F., mostram um valor bem mais positivo para o E^0 nessas condições experimentais, do que o referente ao potencial normal, E^0 , fornecido por LATIMER ⁽⁶¹⁾, para o mesmo eletrodo de referência. Evidentemente, não se pode determinar o coeficiente de atividade estequiométrico do íon Cu^{2+} nesse meio, devido especialmente a um E_j não muito elevado, mas indeterminado, existente na junção de NaClO_4 4,0 M, com $\text{NaCl}_{\text{sat.}}$ do eletrodo de referência. Pode-se, entretanto, perceber que $f_{\text{Cu}^{2+}}$, nessa condição experimental, deve ter um valor muito superior ao unitário. Aceitando-se essa evidência experimental, presume-se da relação k_S^0/k_S acima mencionada, que $f_{\text{N}_3^-}$ teve seu valor numérico diminuído. Na relação de constantes:

$$\frac{k_1^0}{k_1}$$

se vê que se $f_{\text{N}_3^-}$ diminuir a relação só poderá ser satisfeita com o aumento de f_1 . Quanto à relação k_3^0/k_3 , indeterminada, mas de valor numérico evidentemente bem menor que o unitário, é explicável com o baixo valor numérico de $f_{\text{N}_3^-}$, ao lado de um possível aumento de f_3 , que tornaria ainda mais baixo o valor de k_3 em elevada força iônica. No caso de k_4^0/k_4 o valor numérico da relação mostra que, se há diminuição de $f_{\text{N}_3^-}$, somente uma diminuição muito mais pronunciada de f_4 explicaria o aumento de k_4 com a força iônica.

Como porém justificar que o íon divalente Cu^{2+} tenha um pronunciado aumento do coeficiente de atividade quando o outro íon divalente, $\text{Cu}(\text{N}_3)_4^{2-}$, tenha justamente sofrido uma diminuição? A explicação está no fato de que o coeficiente de atividade estequiométrico (bem como as correspondentes constantes estequiométricas), notadamente em elevada força iônica, incluem uma série de fatores, além do efeito eletrostático, capazes de influir na atividade do íon em questão. A diminuição da atividade do solvente, no caso a água, pode aumentar extraordinariamente a reatividade do íon de cobre(II), facilitando a formação de complexos, já que normalmente os ligantes do complexante devem remover moléculas de H_2O . Esse aumento de reatividade representa um aumento da atividade dos íons de cobre(II). No caso do $\text{Cu}(\text{N}_3)_4^{2-}$ além do efeito eletrostático, qualquer possível associação com os cátions do eletrólito de suporte equivaleria a uma diminuição da atividade dessa espécie, com aumento do valor numérico da constante estequiométrica k_4 . Conforme discutem ROSOTTI ⁽³⁹⁾ e SILLEN ⁽³⁸⁾ o estudo em meio de elevada força iônica tem a desvantagem de não permitir distinguir como indivíduos diferentes espécies como por exemplo $\text{Cu}(\text{N}_3)_4^{2-}$ e $\text{NaCu}(\text{N}_3)_4^-$. A formação desta última espécie afetaria o equilíbrio normalmente expresso por k_4 . Com a espécie $\text{Cu}(\text{N}_3)_3^-$ poderia ou não ocorrer tal tipo de interação, cumprindo lembrar que a carga e o tamanho do íon tem importância nessa associação.

A possibilidade de ocorrência das interações acima seria devidamente apreciada com a utilização de outro cátion no eletrólito de suporte, com a substituição de Na^+ por Li^+ ou Ca^{2+} . Tal estudo, porém, foge aos objetivos do presente trabalho, já demasiadamente extenso. Apenas com a finalidade de comprovar o acentuado aumento de β_4 ao passar para a força iônica 4,0, resolveu-se determinar essa constante por um método inteiramente diferente, pela utilização de medidas polarográficas, como se mostrará na próxima seção.

III.F. UTILIZAÇÃO DOS DADOS POLAROGRAFICOS

NO CÁLCULO DAS CONSTANTES DE FORMAÇÃO DE $\text{Cu}(\text{N}_3)_3^{2-}$ e $\text{Cu}(\text{N}_3)_4^{2-}$

III.F.a. Possibilidades de utilização dos dados polarográficos

Considerou-se a possibilidade de confirmar a constante de formação β_4 , para os íons de cobre(II), em força iônica 4,0, com o aproveitamento dos dados polarográficos, a fim de poder conferir maior consistência aos valores das constantes obtidas pelo método da solubilidade.

Os resultados do estudo polarográfico não deixaram dúvida de que, em azoteto 4,0 M, todo o cobre(II) se acha quantitativamente na forma do íon tetra-azido-cuprato(II), sendo reduzido no eletrodo gotejante de mercúrio em duas etapas distintas, com formação, respectivamente, do íon tri-azido-cuprato(I) e do amálgama.

Ficou também evidenciada a importância de se conhecer a constante do equilíbrio de desproporcionamento dos íons de cobre(I), bem como a diferença de potencial entre os sistemas Cu^{2+}/Cu e $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{Hg})$, valores êsses que permitem chegar aos potenciais dos sistemas $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ e $\text{Cu}^+/\text{Cu}(\text{Hg})$, como pode ser visto na tabela III.5., página 121. Mostrou-se ainda que é possível considerar os potenciais formais como aproximadamente iguais aos valores de $E_{1/2}$ e adota-los como tais. Consequentemente, determinaram-se os valores necessários ao cálculo dos potenciais, nas condições experimentais consideradas.

III.F.b. Determinação do potencial formal do sistema Cu^{2+}/Cu

A tabela III.36. contém os dados experimentais da determinação desse potencial formal, a $25,0^\circ \text{C}$, obtido por medidas de potencial de cinco diferentes soluções de cobre(II), na seguinte pilha:

Nessas condições experimentais o potencial formal é:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = +0,140 \text{ V}$$

III.F.c. Equilíbrio de desproporcionamento dos íons de cobre(I)

A constante K_d , referente ao equilíbrio

foi determinada por FENWICK ⁽⁹⁷⁾ em diversas forças iônicas, sendo, em força iônica zero, a $25,0^\circ \text{C}$:

$$K_d^0 = 1,0 \cdot 10^{-6}$$

A autora deixou entrar em equilíbrio grandes volumes de soluções contendo íons Cu^{2+} em contacto com cobre metálico e determinou a pequena quantidade de íons de cobre(I) formada, por titulação potenciométrica com permanganato.

Independentemente de gastos de reagentes, com o uso de grandes volumes de solução, pareceu muito mais conveniente determinar a concentração de íons de cobre(I) por via espectrofotométrica. O descoramento parcial de permanganato foi a base do

Tabela III.36.

Determinação do potencial formal do sistema Cu^{2+}/Cu , contra ECS (NaCl), em força iônica 4,0, mantida com perclorato de sódio.

$[\text{Cu}^{2+}]$	$\frac{0,0591}{2} \log [\text{Cu}^{2+}]$ V	E, V	E^0 (*) V
0,01256	+0,056	0,084	0,140
0,02512	0,047	0,093	0,140
0,02512	0,047	0,094	0,141
0,05024	0,038	0,101	0,139
0,06280	0,035	0,105	0,140

(*) Valor médio +0,140 V.

Tabela III.37.

Obtenção da constante de desproporcionamento dos íons de cobre(I), em força iônica 4,0 e cálculo de potenciais formais.

$[\text{Cu}^{2+}] \cdot 10^4$	$K_d \cdot 10^{-4} (*)$	$\frac{0,0591}{2} \log K_d$	$E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}$ V	$E^0_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}$ V
4,73	1,17	0,179	-0,039	0,320
4,80	1,14	0,179	-0,059	0,319
4,98	1,05	0,178	-0,058	0,318
4,66	1,20	0,180	-0,040	0,320

(*) Valor médio $(1,14 \pm 0,07) \cdot 10^6$.

método analítico, permitindo trabalhar de maneira rápida com pequenos volumes de solução. Por motivos de ordem prática a concentração de cobre(II) foi mantida constante, quando, na forma usual de trabalho deveria variar dentro de uma ampla faixa de concentração. Em concentração muito elevada de cobre(II), entretanto, o meio de força iônica constante não seria mais predominantemente de perclorato de sódio, enquanto, em baixa concentração de cobre(II) resultaria concentração muito reduzida de cobre(I) com aumento do erro experimental. O eletrólito de suporte de força iônica 4,0, em equilíbrio com cobre metálico a 25,0° C, tinha a seguinte composição:

$$\begin{cases} \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 = 0,261 \text{ M} \\ \text{HClO}_4 = 0,150 \text{ M} \\ \text{NaClO}_4 = 3,07 \text{ M} \\ \text{Cu}^+ \approx 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ M} \end{cases}$$

Na determinação, com permanganato, do cobre(I) formado, a seguinte reação rápida ocorria:

Em seguida, observava-se outra reação mais lenta em que o excesso de permanganato reagia com o manganês(II):

Esta última reação se dava poucos segundos depois, quando se colocava a solução em estudo em contato com aquela que continha certo excesso de permanganato. Com acidez do meio correspondente a 0,15 M, a solução turvava-se pela formação de MnO_2 . Foi necessário aumentar a acidez para 0,30 M, condição em que somente depois de vários minutos tinha início a formação de MnO_2 , com tempo suficiente para se fazer a leitura espectrofométrica. Utilizavam-se soluções tais de permanganato que, depois de parcialmente descoradas, davam leituras de transmitância na região

de maior precisão, em torno de 36%. Para cada solução equilibrada, duas determinações de cobre(I) eram feitas, obtendo-se a média dos dois resultados que nunca desviaram entre si mais que 1%. Detalhes experimentais serão dados na parte IV.

Quatro determinações da constante foram obtidas, estando os dados na tabela III.37.. Os resultados foram realmente satisfatórios, considerando-se as dificuldades experimentais em determinar pequenas concentrações de cobre(I), facilmente oxidável pelo oxigênio atmosférico. É o seguinte o valor médio:

$$K_d = (1,14 \pm 0,07) \cdot 10^6$$

Com os quatro valores numéricos se calcularam os potenciais formais dos pares $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ e Cu^+/Cu , com a incerteza aproximada, de 1 mV, mais que suficiente para a presente finalidade (ver tabela III.37.). O valor em cada caso é o seguinte:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^{\circ'} = -0,039 \text{ V}$$

$$E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^{\circ'} = +0,319 \text{ V}$$

Avaliando o potencial formal do par $\text{Cu}^+/\text{Cu}(\text{Hg})$, da maneira já descrita no tópico III.B.h, tem-se na condição experimental considerada:

$$E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}(\text{Hg})}^{\circ'} = +0,195 \text{ V}$$

III.F.d. Cálculo das constantes de formação $\beta_{4(\text{ox})}$ e $\beta_{3(\text{red})}$

Com o $E^{\circ'}$ do sistema $\text{Cu}^+/\text{Cu}(\text{Hg})$ em força iônica 4,0 e o valor de $E_{1/2}$ da segunda onda do cobre(II) em azoteto 4,0M, -0,381 V, calculou-se, pela equação 26 b, página 24, o grau de complexação do cobre(I):

$$5,6 \cdot 10^9$$

Como em azoteto 4,0 M o cobre(I) se acha quantitativamente na forma do complexo de três ligantes, tem-se pela equação 9b, página 17:

$$\beta_3(\text{red}) = \frac{[\text{Cu}(\text{N}_3)_3^{2-}]}{[\text{Cu}^+][\text{N}_3^-]^3} = 8,8 \cdot 10^7$$

O deslocamento de $E_{1/2}$ na segunda onda permite calcular a relação dos graus de complexação dos íons de cobre(II) e (I) pela utilização da equação 12b, página 18. Como se conhece $F_o(X)_{\text{red}}$, facilmente se chega a $F_o(X)_{\text{ox}}$:

$$\frac{F_o(X)_{\text{ox}}}{F_o(X)_{\text{red}}} = 4,4$$

$$F_o(X)_{\text{ox}} = 4,4 \cdot 5,6 \cdot 10^9 = 2,4 \cdot 10^{10} = 1 + \beta_{4(\text{ox})}[\text{N}_3^-]^4$$

O cálculo da constante indica que:

$$\beta_{4(\text{ox})} = \frac{[\text{Cu}(\text{N}_3)_4^{2-}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{N}_3^-]^4} = 9,5 \cdot 10^7$$

Este valor numérico, proveniente de dados polarográficos confirma, pois, o obtido pelo método de solubilidade. A diferença observada entre os valores da constante seria explicada com um erro de aproximadamente 4 mV, no valor de $\Delta E_{1/2}$, o que é inteiramente justificado em se considerando as condições de trabalho.

PARTE IV

DADOS EXPERIMENTAIS SUPLEMENTARES

IV.A. APARELHAGEM

IV.A.a. Polarógrafo

Os dados polarográficos foram obtidos com a utilização de um polarógrafo "Sargent" modelo III, operado manualmente. O aparelho é provido de um galvanômetro de grande escala, dividida em 315 mm e um multiplicador de corrente, "shunt", permitindo variar a sensibilidade. Na posição de maior sensibilidade cada divisão corresponde a aproximadamente $6 \cdot 10^{-3} \mu a$.

O galvanômetro foi periodicamente calibrado, no decorrer dos trabalhos, utilizando uma resistência padrão e observando a corrente que fluía ao se aplicar um determinado potencial. A partir do ponto zero, a sensibilidade foi apreciada ao longo de toda escala do galvanômetro, visto não ser rigorosamente constante em toda a faixa.

IV.A.b. Eletrodo gotejante de mercúrio

A característica do eletrodo gotejante foi modificada várias vezes ou por troca do capilar ou por alteração da altura da coluna de mercúrio. Não dispondo o polarógrafo de controle de amplitude de oscilações do galvanômetro, preferiu-se ajustar a altura da coluna de mercúrio de forma a se obter um tempo de gotejamento menor, mas sempre superior a três segundos. No estudo

da reação cádmio-azoteto, por exemplo, utilizou-se um eletrodo gotejante cuja característica era $1,78 \text{ mg}^{2/3} \cdot \text{sec}^{-1/2}$, medida a $-0,9 \text{ V}$.

Tais determinações seguiram técnicas corriqueiras da polarografia. Na determinação da massa de mercúrio que fluía por segundo obteve-se erro sempre inferior a 0,5%, baseando-se o cálculo em pesagens de mercúrio que fluíu na célula polarográfica por tempo superior a 900 segundos, determinado por cronômetro.

IV.A.c. Potenciômetros

O potencial aplicado à célula polarográfica, quando necessário, como nas medidas precisas de $E_{1/2}$, era conferido com um potenciômetro de fio, Leeds & Northrup, "Student", cuja menor divisão indicava 0,5 mV. A medida de potencial se baseou no método clássico de POGGENDORF, sendo o aparelho ajustado antes de cada leitura com uma pilha padrão de WESTON do tipo "insaturado", cujo potencial era fornecido por um certificado de origem. Esse aparelho foi também utilizado na determinação da maioria dos potenciais formais, como no caso do sistema Fe(III)/Fe(II) e Cu(II)/Cu .

O potenciômetro de fio não se mostrou recomendável em medidas potenciométricas do sistema Co(III)/Co(II) , onde instabilidade de leituras se observaram. Leituras estáveis foram obtidos com potenciômetro a válvula, de alta impedância, sistema que permite leituras de potencial com um mínimo consumo de corrente. Usou-se o aparelho "Metrohm" modelo EL48c, cuja menor divisão da escala é 1 mV.

Com êsse potenciômetro "Metrohm" se efetuaram todas as medidas de pH, com um eletrodo de vidro combinado, em um conjunto, com um eletrodo de referência de calomelano saturado com cloreto de potássio. A calibração do eletrodo de vidro, a não ser nas medidas de pH formal, se fazia com solução tampão de pH 7,000 a 25,0° C, ou solução de biftalato de potássio 0,05 M, de pH 4,00.

IV.A.d. Célula polarográfica (ou potenciométrica)

Pequena célula tipo "H", semelhante àquela descrita por PECSOC e JUVET ⁽¹¹³⁾, foi utilizada para as medidas polarográficas e potenciométricas. Os compartimentos maiores da célula, A e C, eram unidos por um outro intermediário, B, cuja junção com os extremos se fazia por dois discos de vidro poroso, d, d'. Nêsse compartimento intermediário, de 2,5 ml de capacidade, se colocava a solução que constituiria a ponte salina desejada, conforme explicado à página 12, sendo tal solução colocada ou removida facilmente por duas pequenas aberturas - uma superior e outra inferior, a e b - que ficavam fechadas durante o uso por rolhas de borracha.

No compartimento C se montou o eletrodo de referência, conforme técnica descrita por KORTÚN e BOCKRIS ⁽¹¹²⁾, constituído de mercúrio em contacto com pasta de calomelano, cloreto de sódio e solução saturada dêste sal. Na união do eletrodo de referência com o compartimento intermediário, junto à placa porosa, se colocou um "gel" de 4% agar-agar, em solução de cloreto de sódio saturada, com a finalidade de proteger a solução do eletrodo de referência.

O potencial desse eletrodo de referência foi avaliado em aproximadamente +0,255 V, contra ENH, com base na diferença do valor de $E_{1/2}$ do cádmio em perclorato 2,0 M, obtido no presente trabalho (tabela II.3., página 65) e o de HERSHENSON e colaboradores ⁽⁹⁶⁾.

No compartimento A se colocava cerca de 7 a 10 ml da solução em estudo. Um tubo fixado à base do compartimento se utilizava frequentemente para borbulhar nitrogênio nas soluções ali colocadas. A retirada de soluções e lavagem desse compartimento era facilitada por abertura, c, na parte inferior, vedada durante uso por pequena rolha de borracha. Isso evitava que, ao se esvaziar a célula polarográfica, não se revolvessem os constituintes do eletrodo de referência.

IV.A.e. Outros dados

Medidas espectrofotométricas foram efetuadas com cubas de quartzo de 1,00 cm, em espectrofotômetro Beckmann, modelo DU. As leituras foram efetuadas utilizando-se luz provenien-

te de lâmpada de filamento de tungstênio.

Empregou-se uma ponte de condutividade "Industrial Instruments" modelo RC 16B2, de detecção do ponto de equilíbrio com olho mágico, na titulação condutométrica do cobre com azoteto. A corrente aplicada à ponte foi de 1000 ciclos. sec^{-1} . Como célula de condutância usou-se um frasco de três bôcas, de 250 ml de capacidade. Dois eletrodos de platina "platinizada", de aproximadamente $1,3 \text{ cm}^2$ de área em cada face, adaptados a dois tubos de vidro firmemente prêsos a uma rolha de borracha, se introduziram no frasco de três bôcas, sendo ligados à ponte de condutividade. Uma bureta de 50 ml se instalou na outra boca do referido frasco, imerso em banho de água de temperatura controlada.

Eletrodos de platina com aproximadamente 1 cm^2 de área em cada face foram utilizados em diversas medidas potenciométricas.

Na determinação do potencial formal do sistema Cu^{2+}/Cu , prepararam-se eletrodos de cobre por lenta deposição eletrolítica do metal sobre fita de cobre de um cm de largura e seis de comprimento, usando-se solução e método recomendados por FINDLAY (114). Dois eletrodos assim preparados, quando imersos numa mesma solução ácida de perclorato de cobre apresentaram força eletromotriz praticamente nula, inferior a 1 mV. Tais eletrodos se guardavam em solução de ácido sulfúrico 0,1 M, livre de oxigênio atmosférico.

IV.B. REAGENTES E SOLUÇÕES

Empregaram-se sempre substâncias de pureza analítica. Não obstante, em alguns casos, os produtos usados foram submetidos a tratamento preliminar a fim de alcançar mais elevado grau de pureza.

IV.B.a. Perclorato de sódio

Preparou-se perclorato de sódio a partir de ácido perclórico e carbonato de sódio, de acordo com indicação da literatura, com ligeiras modificações ⁽¹¹⁵⁾. Notou-se, porém, que devido ao uso de álcool etílico no processo de recristalização, o sal, mesmo depois de seco a 110° C, apresentava ligeiro caráter redutor, propriedade essa prejudicial à determinação de cobre(I) com permanganato (secção III.F.). Evitou-se tal inconveniente fervendo soluções concentradas do sal, aproximadamente 250 g em 500 ml, com uma gota de "peridrol" (produto comercial, constituído de água oxigenada a 30%).

A padronização foi feita por passagem de soluções convenientemente diluídas, através de resina catiônica e titulação do ácido libertado. Testes analíticos apropriados indicaram ausência de cloreto e oxidantes.

IV.B.b. Tiocianato de sódio

A fim de retirar os traços de íons de ferro(III), existentes no produto analítico usual, pequenas porções de soluções aquosas de substância foram extraídas repetidas vezes com éter etílico.

A padronização das soluções foi feita por via volumétrica, de acôrdo com o processo clássico de VOLHARD.

IV.B.c. Azoteto de sódio

A purificação do composto, visou eliminar baixos teores de ferro(III) e hidróxidos de sódio, invariavelmente presentes. Procedeu-se, para isso, à dissolução em água, a cerca de 90° C, até alcançar aproximadamente a saturação; filtrou-se e adicionou-se igual volume de álcool etílico. O sal separado após resfriamento, recolhido por filtração e lavado com álcool etílico, foi deixado demoradamente em dessecador a vácuo com cloreto de cálcio. Após essa secagem preliminar, deixou-se a substância em estufa, a 110° C, durante algumas horas.

O produto assim tratado apresentava baixa higroscopicidade. Notou-se, porém, que tal não acontecia se a substância fôsse levada à estufa diretamente após a filtração.

O método de determinação analítica mais conveniente foi escolhido após comparação de vários processos e se baseia no tratamento do azoteto com excesso de solução padronizada de ácido sulfúrico. Após eliminação por fervura da solução, do HN_3 liberado, titulava-se o excesso de ácido sulfúrico ⁽¹¹⁶⁾.

IV.B.d. Preparação de azoteto de cobre(II)

As indicações da literatura para a preparação da substância são vagas e não pareceram apropriadas aos objetivos do presente trabalho (4,82,83).

A preparação por precipitação em meio aquoso não pareceu conveniente devido a fenômenos de contaminação. O processo sendo muito rápido, conduz a precipitado gelatinoso, com grande superfície, retendo apreciáveis quantidades das águas mães. A precipitação em soluções diluídas e quentes que conduziria a precipitado mais bem formado, poderia também facilitar a formação de espécies hidrolizadas. Mesmo que tal não ocorresse, ao se lavar o produto para remover as águas mães, certamente ocorreria hidrólise. Haveria ainda o problema da perfeita secagem do sólido e seu posterior manuseio em condições que favoreceriam sua explosão por choque ou mesmo simples contacto com uma espátula.

O sólido foi convenientemente preparado por reação de quantidades estequiométricas de azoteto de sódio e perclorato de cobre, dissolvidos em acetona previamente tratada com permanganato e destilada. As soluções reagentes foram preparadas com acetona contendo 10% de água e em seguida gotejadas lentamente num grande volume de acetona pura, sob agitação, afim de que o precipitado se formasse de soluções diluídas. A fina suspensão vermelha, assim obtida, foi agitada durante várias horas, filtrada a seguir em funil de Buchner e lavada abundantemente com acetona. Transferiu-se o produto, provavelmente solvatado, para um frasco com acetona onde ficou em suspensão, na proporção de aproximadamente 0,015 g/ml. Tomando-se pequenos volumes da suspensão e evaporando-se o solvente, em estufa a 110° C, o sólido avermelhado, ao perder os últimos traços de solvente, se converteu num produto castanho escuro, quase preto. Três análises do

sólido, em quantidades em torno de 0.1 g, foram realizadas por titulação com EDTA, após dissolução com excesso de azoteto, conforme se mencionou na secção III. F..

A preparação do azoteto de cobre(II) pelo método descrito mostrou-se apropriada às finalidades do presente trabalho, ou seja, à dissolução desse composto em soluções de azoteto. A suspensão se colocava diretamente dentro do frasco em que se fazia o estudo do referido equilíbrio heterogêneo, retirando-se facilmente o solvente, por evaporação em estufa, sem que se tivesse que manusear diretamente o sólido, altamente explosivo.

IV.F.e. Outros reagentes

O mercúrio utilizado nas medidas polarográficas e no preparo do eletrodo de referência sofreu tratamento com ácido nítrico a 10%, hidróxido de sódio a 20%, lavagem com água, secagem com ar quente e destilação em aparelho apropriado.

O emprêgo de gelatina como supressor de máximo se fazia preparando-se as soluções imediatamente antes de seu uso, a partir do produto sólido, em grânulos. Os demais supressores se conservavam demoradamente, tendo-se preparado soluções estoques de todos êles.

IV.C. DETALHES EXPERIMENTAIS

IV.C.a. Medidas polarográficas e determinações de $E_{1/2}$. Resistência da célula polarográfica

A célula polarográfica quando fora de uso era mantida com o compartimento intermediário cheio com solução saturada de cloreto de sódio para proteger a junção com o eletrodo de referência, ECS(NaCl). Antes de ser usada em medidas de precisão permanecia pelo menos meia hora em termostato a $25,0^{\circ}\text{C}$.

Nas soluções colocadas no compartimento apropriado da célula polarográfica se fazia borbulhar nitrogênio durante 15 minutos para a retirada do oxigênio atmosférico dissolvido. O nitrogênio comercial se fazia antes passar por frascos lavadores dispostos na seguinte ordem e contendo: a) solução alcalina de pirogalol (dois frascos); b) água; c) solução igual à da célula polarográfica, imersa em água a $25,0^{\circ}\text{C}$.

A solução (c), colocada num pequeno frasco lavador, tinha a finalidade de evitar que se alterasse a composição da solução em estudo, pelo borbulhamento com nitrogênio. Quando as soluções continham HN_3 , era particularmente útil tal precaução; chegava-se mesmo, em tais casos, a reduzir consideravelmente o tempo de borbulhamento de nitrogênio, trabalhando-se com água e soluções previamente desaerados, antes do preparo da solução de estudo.

Mostrar-se-à, a seguir, como se efetuaram medidas precisas de $E_{1/2}$, conforme procedimento semelhante ao de MEITES

(117). No estudo da reação cádmio-azoteto, por exemplo, tomou-se previamente um polarograma da solução, para determinar as regiões de início e término da onda polarográfica. Isso se fazia com boa margem de folga, para que, com um único polarograma, se pudesse prever para diversos outros eletrólitos de suporte, constituidos de azoteto e perclorato, os potenciais entre os quais se mediria a altura total da onda polarográfica. A corrente residual era conhecida em toda a região de potencial, sendo quase desprezível no multiplicador de corrente utilizado para o cádmio, em eletrólito de suporte de azoteto, não acidulado.

Uma vez conhecida a região de potencial onde se situava a onda polarográfica, aplicava-se à célula contendo a solução desaerada, o potencial correspondente ao início da onda, ajustando-se o zero do galvanômetro mediante um compensador de corrente de que dispunha o polarógrafo. Em seguida aplicava-se o potencial correspondente ao término da onda polarográfica, determinando-se a corrente limite, da qual se descontava um pequeno valor de corrente residual, previamente determinado. Efeituavam-se então medidas de intensidade de corrente (também corrigidas da corrente residual) que caíam nas proximidades de $i_d/2$, correspondentes a potenciais cuidadosamente conferidos com o potenciômetro "Student". Os incrementos de potenciais eram da ordem de 4 a 5 mV. Obtinha-se o valor de $E_{1/2}$ por interpolação. Tal processo, muito mais preciso, dispensava a obtenção de ponto por ponto da onda polarográfica e o gráfico correspondente. O tempo gasto na obtenção de um polarograma normal poderia afetar a precisão da medida ao permitir longo contacto dos eletrólitos na ponte salina, onde ocorreriam fenômenos de difusão, alterando valores de E_j .

Os valores de $E_{1/2}$ assim obtidos ainda não eram definitivos, porque estavam afetados de queda de potencial, confor-

me a lei de Ohm, já que há uma resistência elétrica na célula polarográfica. Essa correção é:

$$E_r = \frac{i_d}{2} \cdot R$$

A determinação dessa resistência foi apreciada ao se observar o deslocamento de $E_{1/2}$ com a concentração de cádmio em perclorato 2,0 ou 4,0 M, a 25,0° C, admitindo-se que nas soluções de azoteto de igual concentração a resistência fôsse aproximadamente a mesma⁽¹¹⁸⁾. Para uma corrente de difusão aumentando de 41,9 μ a e o $E_{1/2}$ se deslocando de 7,6 mV, em NaClO_4 2,0 M, a resistência da célula foi estimada em 360 ohms. A modificação de $E_{1/2}$ se baseou na diferença observada entre duas médias de valores de $E_{1/2}$, cada média resultante de três determinações de $E_{1/2}$ de cádmio 0,1 mM ou 5,5 mM, no eletrólito de suporte 2,0 M.

Em perclorato 4,0 M, pelo mesmo processo, a resistência da célula foi estimada em 190 ohms.

Todos os valores de $E_{1/2}$ do presente trabalho foram corrigidos para a resistência da célula.

Essa correção poderia ser na verdade desprezada, por não causar erro na modificação do $E_{1/2}$, que é o que interessa no estudo de complexos. No estudo do cádmio com azoteto, por exemplo, ao passar de perclorato 2,0 M para azoteto 2,0 M a corrente de difusão passou de 15,35 a 13,83 μ a, diminuindo de 1,52 μ a, o que afeta o valor máximo de $\Delta E_{1/2}$ de apenas 0,3 mV. As correções entre essas soluções extremas são, respectivamente, 3,5 e 3,2 mV, correções essas praticamente iguais.

IV.C.b. Medidas potenciométricas

Como foi dito, utilizou-se a própria célula polarográfica, para medidas de força eletromotriz, efetuadas a $25,0^{\circ}$ C, com o potenciômetro "Student" ou "Metrohm". Dificuldades experimentais surgiram apenas no preparo de soluções.

No sistema Fe(III)/Fe(II) preparava-se primeiramente a solução contendo Fe(III) por diluição em balão volumétrico de um volume pipetado de solução de alumem de ferro(III) de acidez conhecida. Borbulhava-se nitrogênio na solução obtida. Pesava-se então num pequeno erlenmeyer perfeitamente seco certa quantidade de sal de sal de Mohr, $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sobre a qual se pipetava um volume da solução desaerada de sulfato de ferro(III), formando-se então um sistema Fe(III)/Fe(II) no eletrólito de suporte desejado. A dissolução do sal de ferro(II) era facilitada pelo borbulhamento com nitrogênio, sendo em seguida transportada rapidamente a solução para a célula onde se fazia a leitura de potencial.

Para a obtenção do sistema Co(III)/Co(II) partia-se inicialmente de soluções azuis, desaeradas, contendo íons de cobalto(II) complexados por azoteto. Para se obter o complexo de cobalto(III) oxidava-se a solução com PbO_2 , que era demorada e eficientemente agitada com agitador magnético, sendo o excesso de reagente e o produto $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ removidos por centrifugação. Volume de tais soluções oxidadas (livres de oxigênio atmosférico) eram misturadas com volumes das soluções contendo a forma reduzida, formando-se sistemas Co(III)/Co(II), apropriados às medidas potenciométricas.

No caso do manganês não havia o problema da oxidação das soluções de manganês(II) em azoteto, pelo oxigênio atmosférico. Misturou-se solução oxidada por PbO_2 com volume igual de so

lução da mesma concentração em manganês(II), obtendo-se relação unitária das concentrações da forma reduzida e oxidada.

Na determinação do potencial formal do sistema Cu^{2+}/Cu , em força iônica 4,0, cada solução foi borbulhada com nitrogênio durante 15 minutos, na célula utilizada, em contacto com o eletrodo de cobre adaptado ao recipiente por uma rolha de borracha. Somente depois desse tempo de contacto com o eletrodo é que se media a força eletromotriz da pilha formada.

IV.C.c. Reação entre íons Cu^{2+} e cobre metálico

A principal dificuldade dessa determinação, referente à secção III.F. foi evitar a oxidação do cobre(I) formado nas soluções equilibradas com cobre metálico.

Rasps de cobre metálico de elevada pureza, refinado eletroliticamente, foram tratados demoradamente com ácido sulfúrico quente a 10% para remover óxidos, lavando-se com água e álcool e postas a secar em estufa a 110°C . Porções de aproximadamente 0,5 g de cobre se trataram com volumes de 25 ml de solução contendo cobre, cuja composição se mencionou na secção III.F.. Borbulhou-se nitrogênio na solução já colocada no recipiente utilizado (erlenmeyer de 50 ml) em contacto com o cobre, para remover a maior parte do oxigênio atmosférico dissolvido. Fechou-se em seguida o recipiente com rolha de cortiça coberta de fina película de parafina. Durante dois dias o cobre e a solução foram agitados com agitador magnético, a aproximadamente 25°C , permanecendo seis dias no termostato, com agitação ocasional.

O demorado contacto entre a solução e o cobre metáli-

~~232~~

co tinha por finalidade remover todo o oxigênio residual que ainda restava dentro do recipiente e que poderia oxidar o cobre(I) formado. Tensões e imperfeições existentes na superfície do metal poderiam ser atenuadas no prolongado contacto com a solução, onde um equilíbrio dinâmico se estabelece entre os íons Cu^{2+} , Cu^+ e a fase sólida.

Na análise do cobre(I), colocou-se o erlenmeyer, contendo o sistema em estudo, dentro de um grande bequer, em que fluia nitrogênio de um tubo colocado na parte inferior. Só então se abria o recipiente contendo a solução em estudo.

Todas as transferências das soluções foram feitas cuidadosamente nessa atmosfera de nitrogênio. De cada solução, pipetavam-se duas amostras de 5,0 ml cada uma, que se faziam reagir com igual volume de permanganato 1.10^{-4} M, aproximadamente.

As duas soluções, parcialmente descoradas, eram analisadas rapidamente por medida espectrofotométrica da absorbância em 525 mμ. Determinava-se assim o permanganato consumido, calculando-se a concentração de cobre(I) em cada solução. Os resultados não diferem entre si mais do que 1%. Utilizava-se o valor médio para o cálculo da constante do equilíbrio, em cada solução equilibrada.

A solução reagente, além da pequena quantidade de permanganato, tinha a seguinte composição:

$$\begin{cases} \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 = 0,261 \text{ M} \\ \text{NaClO}_4 = 3,07 \text{ M} \\ \text{HClO}_4 = 0,45 \text{ M} \end{cases}$$

A diferença entre esta solução e a de estudo está apenas na concentração de ácido. Como foi dito na secção III.F., a acidez 0,15 M da solução em estudo não era suficiente para impedir a formação rápida de MnO_2 quando o permanganato reagia com cobre(I), razão pela qual se usou a solução reagente 0,45 M em

ácido perclórico.

A concentração de permanganato na solução resultante proporcionava valor de transmitância em torno de 36-40% em 525 mμ.

IV.C.d. Estudo da solubilidade

No equilíbrio de soluções de azoteto de baixa ou elevada força iônica, com azoteto de cobre(II), a primeira tarefa foi obter no recipiente de reação - erlenmeyer de 50 ml - a fase sólida em condições de ser utilizada.

Agitava-se bem a suspensão de azoteto de cobre(II) em acetona e tomava-se volume entre 5 e 10 ml dessa suspensão, contendo de 0,075 a 0,15 g de $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$, que se colocava no erlenmeyer onde se efetuaría o equilíbrio com a solução de azoteto de sódio. Deixava-se decantar o sólido nesse erlenmeyer e retirava-se com pipeta quase totalmente a acetona sobrenadante. Adicionava-se mais um volume de acetona para lavar o sólido e repetia-se o processo. Finalmente os últimos traços de solvente se retirava colocando o recipiente por 30 minutos em estufa a 110°C , com o que ocorria modificação da cor vermelha do sólido salvatado para quase preto. Manuseava-se então com extremo cuidado o recipiente contendo o azoteto seco, explosivo. Após o resfriamento colocava-se no recipiente cerca de 20 ml de solução que deveria atacar a fase sólida, observando-se rápida reatividade, a solução sobrenadante logo se colorindo. Fazia-se em seguida agitação demorada e intensa da suspensão, estando o recipiente bem fechado, lacrado com parafina para evitar perda de HN_3 , durante esse processo, imerso num bequer com água em torno de $25 \pm 0,3^\circ \text{C}$, durante várias

horas. No dia seguinte a suspensão permanecia pelo menos cinco horas em termostato, a agitação não sendo contínua, mas frequente.

O equilíbrio parece estabelecer-se rapidamente, não havendo dúvidas quanto à labilidade do sistema. A espera de muitas horas tinha apenas a finalidade de dar tempo de ocorrer uma possível "maturação" da fase sólida, com seu aperfeiçoamento, tendendo para uma forma com menor energia de superfície. A quantidade de azoteto de cobre(II) utilizada foi mais que suficiente para o equilíbrio, percebendo-se em todos os casos apreciável excesso do sólido, após sua dissolução parcial.

Depois de entrar em equilíbrio deixava-se decantar o sólido. Despejava-se cerca de cinco ml da solução sobrenadante para um vidro próprio para centrifugação, parcialmente imerso na água do termostato, deixando-se em repouso alguns minutos para que se descontasse o pouco de sólido que eventualmente passasse. Finalmente centrifugava-se a solução decantada no tubo para remover as últimas porções do sólido em suspensão, ficando então em condições de ser analisada. Para isso pipetava-se um volume entre 2,5 e 4,5 ml que se diluía a 25,00 ml, em balão volumétrico. Desta solução se pipetavam dois volumes convenientes, inferiores a cinco ml, para balões de 10 ml, onde se colocavam 5,0 ml de azoteto 2,0 M, procedendo-se à análise colorimétrica do cobre, por leituras a 410 mμ. A média dessas duas análises constituía a primeira determinação analítica de uma dada solução equilibrada.

A segunda determinação analítica aproveitava a mesma solução de estudo. Retirava-se do termostato o erlenmeyer com a solução equilibrada com o sólido e procurava-se romper o estado de equilíbrio ao aquecê-la a aproximadamente 30° C, durante uma hora, com forte agitação. Retornando ao termostato aí permanecia

cia várias horas, sendo analisada pelo processo já descrito, obtendo-se outra média de dois resultados. A média dessas duas médias era o resultado que se adotava para cada experiência de solubilidade, na grande maioria dos casos.

IV.C.e. Outros detalhes experimentais

Na determinação da constante de ionização do HN_3 , como foi dito, efetuaram-se medidas de pH formal. A solução de pH 2,301, contendo NaClO_4 4,0 M, empregada para a calibração do eletrodo de vidro era de preparo recente, com perclorato desprovido de traços de ácido, por não se tratar de um sistema tampão. Durante a calibração do eletrodo de vidro se observava instabilidade no ajuste do aparelho, devido à precipitação de KClO_4 no contacto da solução de referência com aquela do eletrodo de calomelano contendo KCl . Depois de dois minutos desaparecia a referida instabilidade, momento em que se substituiu a solução de referência pela outra que continha o sistema tampão, constituído de HN_3 e NaN_3 , juntamente com NaClO_4 , efetuando-se a leitura de pH. Lavando-se com solução de perclorato 4,0 M e colocando-se novamente a solução de referência, o eletrodo de vidro indicava o valor inicialmente ajustado. Somente nas soluções contendo muito azoteto e pouco perclorato de sódio houve menor estabilidade nas leituras de pH, talvez por alterações na junção com o eletrodo de calomelano, o que afetou a reprodutibilidade do valor de K_{HN_3} , em duas experiências. Todas essas leituras de pH foram feitas a temperatura controlada de $25,0^\circ \text{C}$.

O controle de temperatura foi um fator também considerado em outras experiências. Na titulação condutométrica do co-

bre em acetona, a célula de condutância ficou imersa numa grande cuba de vidro com água a temperatura aproximadamente constante, o que se controlava frequentemente com auxílio de termômetro sensível a décimo de grau.

As soluções utilizadas continham 18,00 ml de água em 100,00 ml de solução, volume este completado com acetona (solvente destilado, após tratamento com KMnO_4). Tal concentração de água era crítica no preparo da solução de azoteto de sódio: bastava um decréscimo de 2 ml no seu volume para que fôsse incompleta a dissolução de referido sal.

No estudo espectrofométrico da formação de CuN_3^+ cada solução tinha sua temperatura controlada a $25,0^\circ \text{C}$ até o momento de ser colocada na cuba de quartzo, para ser efetuada a leitura de absorbância, no mínimo de tempo possível. Observou-se entretanto que a repetição dessa leitura após alguns minutos, quando a solução atingia 26°C , conduzia ao mesmo resultado anterior.

S U M Á R I O

1.

Em prosseguimento a pesquisas anteriores, procurou-se estudar as ainda pouco conhecidas propriedades complexantes do íon azoteto, com relação a diversos cátions, em solução aquosa, e, sempre que interessante, confrontá-las com as do íon tiocianato, com o qual apresenta analogias.

Assim, na primeira parte, avaliou-se o poder complexante do íon N_3^- com relação aos íons de Tl^+ , Cd^{2+} , Zn^{2+} , UO_2^{2+} , Fe^{3+}/Fe^{2+} , Co^{3+}/Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{3+}/Mn^{2+} e Cu^{2+}/Cu^+ . Utilizaram-se medidas polarográficas e potenciométricas que permitiram chegar ao número médio de ligantes, $\bar{n}$, e grau de complexação, $F_0(X)$, funções essas indicativas da magnitude do processo de complexação.

2.

O estudo preliminar sugeriu diversas possibilidades de trabalho. Pareceu, porém, mais interessante prosseguir na investigação mais aprofundada da reação dos íons de cádmio(II) e cobre(II) com íons de azoteto.

Assim, a segunda parte refere-se ao estudo minucioso da reação cádmio-azoteto, através de medidas polarográficas, em força iônica 2,0, mantida com $NaClO_4$. Observou-se a formação sucessiva de complexos de um até cinco ligantes de azoteto e logrou-se determinar as correspondentes constantes de formação.

A reação cádmio-tiocianato foi estudada em condições

análogas para fins comparativos. Verificou-se também que, nas condições de trabalho adotadas por outros autores, os valores atribuídos às constantes de formação são afetados pela presença de nitrato, que competem com SCN^- , ou N_3^- , na complexação do cádmio. Obtiveram-se os seguintes valores de constantes, para os dois sistemas considerados:

Reação cádmio-azoteto	Reação cádmio-tiocianato
$\beta_1 = 25$ $\beta_3 = 8,0 \cdot 10^2$ $\beta_2 = 4,0 \cdot 10^2$ $\beta_4 = 1,0 \cdot 10^3$ $\beta_5 = 1,8 \cdot 10^3$	$\beta_1 = 25$ $\beta_2 = 75$ $\beta_3 = 85$ $\beta_4 = 2,4 \cdot 10^2$

Sendo

$$\beta_n = \frac{[\text{Cd}(\text{X})_n^{2-n}]}{[\text{Cd}^{2+}] [\text{X}^-]^n}$$

Observa-se assim a ocorrência de apenas quatro complexos entre os íons de cádmio e tiocianato, ao passo que se chega a cinco ligantes de azoteto, com a formação de complexos mais estáveis.

3.

Prosseguiu-se realizando minucioso estudo das características polarográficas do cobre (II) em eletrólito de suporte de NaN_3 . Comprovou-se a reversibilidade da redução polarográfica em duas ondas, via cobre(I) e proporcionalidade entre corrente de difusão e concentração de cobre(II).

Após fixar cuidadosamente as condições de determinação de $E_{1/2}$ da primeira onda, comprovou-se a não existência de espécies polinucleares nas soluções em estudo. Determinou-se ainda o número máximo de quatro ligantes, reconfirmado por titulação condutométrica.

4.

Conhecida a composição do sistema cobre(II)-azoteto, onde ocorre formação sucessiva de complexos, realizou-se estudo da solubilidade da fase sólida $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ em soluções de azoteto de sódio quer em baixa força iônica quer em força iônica 4,0. Aproveitando a intensa coloração do cobre(II) em eletrólito de suporte de azoteto, chegou-se a processo analítico conveniente para a determinação do cobre nessas soluções de estudo.

Tratamento dos dados experimentais, obtidos em baixa força iônica, permitiram chegar aos valores termodinâmicos do produto de solubilidade, k_S^0 , e das constantes de formação globais, β_n^0 , dos íons complexos:

$$\begin{aligned} k_S^0 &= A_{\text{Cu}^{2+}} \cdot A_{\text{N}_3^-}^2 = 1,55 \cdot 10^{-8} \\ \beta_1^0 &= 7,2 \cdot 10^2 & \beta_3^0 &= 1,69 \cdot 10^6 \\ \beta_2^0 &= 3,4 \cdot 10^4 & \beta_4^0 &= 4,5 \cdot 10^6 \end{aligned}$$

Alguns destes dados, juntamente com outros da literatura, permitiram completar as três funções termodinâmicas do sólido $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$:

$$\begin{aligned} (*) \quad \Delta H_{\text{formação}}^0 &= 140,4 \text{ kcal.mol}^{-1} \\ \Delta G_{\text{formação}}^0 &= 169,9 \text{ kcal.mol}^{-1} & S^0 &= 46,4 \text{ cal.grau}^{-1}.\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

5.

Os estudos de solubilidade em força iônica 4,0, requereram a determinação espectrofotométrica da constante de formação da espécie CuN_3^+ , bem como da constante de ionização de áci-

---

(*) Valor já existente na literatura.

do fraco HN_3 , nessas condições experimentais, por medidas de pH. O cálculo das constantes de formação, referentes à reação cobre(II)-azoteto, mostrou, entre outros fatos, acentuado aumento no valor numérico da constante do último complexo, com relação ao obtido em baixa força iônica:

$$\beta_4 = 4,5 \cdot 10^7$$

A fim de confirmar o aumento observado na constante β_4 ao passar para a força iônica 4,0, procurou-se chegar por outro caminho a esse valor, através de método inteiramente diferente do de solubilidade, o polarográfico.

Tal determinação requereu, inicialmente, que se obtivessem, além dos valores de $E_{1/2}$ das duas ondas em azoteto 4,0 M, os potenciais formais dos sistemas $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ e $\text{Cu}^+/\text{Cu}(\text{Hg})$ em perclorato 4,0 M. Para isso foi necessário, entre outras medidas experimentais, efetuar a determinação da constante referente ao equilíbrio de desproporcionamento dos íons de cobre(I), em força iônica 4,0

Determinando-se a pequena concentração de íons Cu^+ , formada em soluções de perclorato de cobre(II) em equilíbrio com cobre metálico, obteve-se:

$$K_d = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]^2} = 1,14 \cdot 10^6$$

Mediante o uso dos potenciais formais mencionados, confirmou-se satisfatoriamente a referida constante de formação do íon tetra-azido-cuprato(II). Resultou, também, desse estudo a determinação do número máximo de três ligantes de azoteto, para os íons de cobre(I), bem como o conhecimento da respectiva constante de formação:

$$\frac{[\text{Cu}(\text{N}_3)_3^{2-}]}{[\text{Cu}^+][\text{N}_3^-]^3} = 8,8 \cdot 10^7$$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) T. CURTIUS, Ber., 23, 3023 (1890).
- (2) L.M.DENNIS e A.W.BROWNE, J.Am.Chem.Soc. 26, 577 (1904).
- (3) L.F.AUDRIETH, Chem.Revs. 15, 169 (1934).
- (4) H.ROSENWASSER, U.S.Army Engineer Research and Development Laboratories, Ft. Belvoir, Va. - "Hydrazoic Acid and the Metal Azides (A Literature Survey)", 1958, Report 1551-TR.
- (5) B.L.EVANS, A.D.YOFFE e P.GRAY, Chem.Revs., 59, 515 (1959).
- (6) P.GRAY, Quart.Revs., 17, 441 (1963).
- (7) P.SENISE, "Sôbre a reação entre íons de cobalto(II) e íon azoteto", Tese F.F.C.L., U.S.P., São Paulo, 1955.
- (8) P.SENISE, J.Am.Chem.Soc., 81, 4196 (1959).
- (9) P.SENISE, Mikroch.Acta, 640 (1957).
- (10) P.SENISE, Anais Ass.Bras.Quim., 18, 77 (1959).
- (11) P.SENISE, E.A.NEVES, O.E.S.GODINHO e J.S.BARONE, trabalhos em andamento.
- (12) J.BJERRUM, G.SCHWARTZENBACH e L.G.SILLÉN, "Stability Constants . Part I: Organic Ligands; Part II: Inorganic Ligands". The Chemical Society, London, 1958.
- (13) H.K.EL-SHAMY e F.G.SHERIF, Egypt.J.Chem., 1, 35, (1958); 1, 257 (1958); 2, 217 (1959); 3, 197 (1960).
- (14) A.ANTONN, J.DODD e A.E.HARVEY, Anal.Chem., 33, 342 (1961).
- (15) E.K.DUKES e R.M.WALLACE, Anal.Chem., 32, 1209 (1961).
- (16) R.M.WALLACE e E.K.DUKES, J.Phys.Chem., 65, 2094 (1961).
- (17) D.BURN, F.S.DOINTON e S.DUCKWORTH, Trans.Farad.Soc., 57, 1131 (1961).
- (18) F.KROEHNKE e B.SANDER, Z.Anorg.Allgem.Chem., 334, 66 (1964).
- (19) H.K.EL-SHAMY e N.F.NASSAR, J.Inorg.Nucl.Chem., 16, 124 (1960).
- (20) F.G.SHERIF e B.I.RAAFAT, Anal.Chem., 35, 2116 (1963).
- (21) G.SAINI e G.OSTACOLI, J.Inorg.Nucl.Chem., 8, 546 (1957).
- (22) F.G.SHERIF e W.M.ORABY, J.Inorg.Nucl.Chem., 17, 152 (1961); 24, 1373 (1962).
- (23) M.ARON, J.Inorg.Nucl.Chem., 24, 173 (1961).
- (24) E.L.KING e R.SNELLCROVE, J.Am.Chem.Soc., 84, 4609 (1962).

- 25) F.G.SHERIF e A.M.AWAD, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 24, 179 (1962).
- 26) F.G.SHERIF e A.M.AWAD, *Anal.Chim.Acta*, 26, 235 (1962).
- 27) B.S.K.NAIR e L.H.PRABHN e G. VORLOK, *J.Sc.Ind.Research*, 20B 489 (1961); *C.A.* 56, 15147 (1962).
- 28) G.T.ROGERS, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 5, 339 (1958).
- 29) R.G.CLEM e E.H.HUFFMAN, *Anal.Chem.*, 37, 1155 (1965).
- 30) F.G.SHERIF e K.F.MICHAIL, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 25, 999 (1963).
- 31) R.G.CLEM e E.H.HUFFMAN, *Anal.Chem.*, 37, 86 (1965).
- 32) R.G.CLEM e E.H.HUFFMAN, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 27, 365 (1965).
- 33) D.BARNEJEA e T.P.SINGH, *J.Indian Chem.Soc.*, 39, 353 (1962); *C.A.* 10750h (1962).
- 34) T.B.JOYNES e F.H.VERHOEK, *Inorg.Chem.*, 1, 577 (1962).
- 35) P.STOPLES e M.L.TOBE, *J.Chem.Soc.*, 4812 (1960); *C.A.* 55 9143b (1961).
- 36) J.BJERRUM, *Chem.Revs.*, 46, 381 (1950).
- 37) P.SENISE e E.F.A.NEVES, *J.Am.Chem.Soc.*, 83, 4146 (1961).
- 38) L.G.SILLÉN, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 8, 176 (1958),
- 39) F.J.C.ROSSOTTI e H.ROSSOTTI, "The Determination of Stability Constants". Mc Graw-Hill Book Company, Inc., N. York, Toronto, London, 1961.
- 40) K.B.YATSIMIRSKII e V.P.VASIL'EV, "Instability Constants of Complex Compounds". Pergamon Press Ltd., London, 1960.
- 41) I.M.KOLTHOFF e J.J.LINGANE, "Polarography", 2nd edition, Interscience Publishers, Inc., New York, 1952.
- 42) D. DE FORD e D.N.HUME, *J.Am.Chem.Soc.*, 73, 5321 (1951).
- 43) D. DE FORD e D.N.HUME, *ibid.*, 73, 5323 (1951).
- 44) C.J.F.ROSSOTTI e H.ROSSOTTI, *ref.39*, p.19.
- 45) C.J.F.ROSSOTTI e H.ROSSOTTI, *ibid.*, p.21.
- 46) S.GLASSTONE, "Introduction to Eletrochemistry", D.VanNostrand Company, Inc., New York, 1956, p.145-147.
- 47) M.M.JONES, E.A.JONES, D.F.HARMON e R.T.SENNES, *J.Am.Chem.Soc.*, 83, 2038 (1961).
- 48) F.KLANBERG, J.P.HUNT e W.DODGEN, *Inorg.Chem.*, 2, 139 (1963); *C.A.* 58, 4141 (1964).
- 49) V.FREI e J.PODLAHOVA, *Chemikes-Ztg.* 87, 47 (1963); *C.A.* 58, 12007 (1963).
- 50) C.A.KRAUS, *J.Phys.Chem.*, 60, 129 (1956).
- 51) C.J.F.ROSSOTTI e H.ROSSOTTI, *ref.39*, p.20.
- 52) G.KORTUM e J.BOCKRIS, "Textbook of Eletrochemistry", Elsevier Publishing Company, Amsterdam, Houston, London, New York, 1951, p.661-663.
- 53) J.KIELLAND, *J.Am.Chem.Soc.*, 59, 1675 (1937).

- (54) S.GLASSTONE, ref.46, p.214.
- (55) R.PARSONS, "Handbook of Eletrochemical Constantes", Butterworths Scientific Publication, London, 1959, p.82.
- (56) C.A.WEST, J.Chem.Soc., 77, 705 (1900).
- (57) E.A.BURNS e D.N.HUME, J.Am.Chem.Soc., 59, 1675 (1956).
- (58) E.H.SWIFT, "A Sistem of Chemical Analysis", N.York, Prentice-Hall, 1939, p.50; "Chemical Analysis", Prentice-Hall, Inc., N. York, 1952, p.196.
- (59) K.B.YATSIMIRSKII e V.P.VASIL'EV, ref.40, p.8.
- (60) J.SULLIVAN e J.C.HINDMAN, J.Am.Chem.Soc., 74, 6091 (1952).
- (61) W.M.LATIMER, "Oxidation Potencials", N. York, Prentice-Hall, Inc., N. York, 1958.
- (62) T.MOELLER, "Química Inorganica", Editorial Reverté, S. A., Barcelona, B. Aires, México, 1956, p.530.
- (63) R.HAUL e E.SCHOLZ, Naturwissenschaften 32, 294 (1944); C.A. 40, 2764 (1946).
- (64) R.HAUL e E.SCHOLZ, Z. Elektrochem., 52, 226 (1948); C.A. 44, 54 (1950).
- (65) S.SUZUKI, J.Chem.Soc.Japan, 73, 150 (1952); ref.4.
- (66) V.S.K.NAIR e G.H.NANCOLLAS, J.Chem.Soc., 318 (1957; ref.39.
- (67) N.H.FURMAN e W.C.COOPER, J.Am.Chem.Soc., 75, 5667 (1950).
- (68) R.F.FRANK e D.N.HUME, J.Am.Chem.Soc., 75, 1736 (1953).
- (69) H.IRVING e R.J.P.WILLIAMS, J.Chem.Soc., 3192 (1953).
- (70) P.SENISE e O.E.S.GODINHO, trabalhos em andamento.
- (71) N.TANAKA e T.TAKAMURA, J.Inorg.Nucl.Chem., 9, 15 (1959).
- (72) T.WILLIAMS, J.Inorg.Nucl.Chem., 24, 1215 (1959).
- (73) G.S.LAURENCE, Trans.Faraday Soc., 52, 236 (1956).
- (74) I.M.KOLTHOFF e J.J.LINGANE, ref.41, p.229.
- (75) I.LEDEN, Diss., Lund., p.83, (1943); ref.(12).
- (76) C.E.VANDERZEE e H.J.DAWSON, J.Am.Chem.Soc., 75, 5659(1953).
- (77) E.A.BURNS e F.D.CHANG, J.Phys.Chem., 63, 1314 (1959).
- (78) A.CIRULIS e M.STRAUMANIS, Z.Anorg.Allgem.Chemie, 251, 315 (1943); ref.(4).
- (79) A.CIRULIS e M.STRAUMANIS, Z.Anorg.Allgem.Chemie, 251, 332 (1943); ref.(4).
- (80) M.STRAUMANIS e A.CIRULIS, Z.Anorg.Chemie, 252, 9 (1943); 252, 121 (1943); ref.(4).
- (81) A.CIRULIS e M.STRAUMANIS, Ber., 76B, 825 (1943).
- (82) GMELINS HANDBUCH der Anorganischen Chemie, Verlag Chemie, Gmbh, Weinheim, 1958, 60bl, p.142-155.
- (83) J.W.MELLOR, "Inorganic an Theoretical Chemistry", Longmans, Green and Co., Londres, N. York, Toronto, 1947, vol. VIII.

- (84) S.SUZUKI, J.Chem.Soc.Japan, 74, 269 (1963); ref.(4).
- (85) H.C.GATOS, J.Chem.Educ., 31, 533 (1954).
- (86) I.M.KOLTHOFF e J.J.LINGANE, ref.(41), p.116.
- (87) L.MEITES, J.Am.Chem.Soc., 73, 4479 (1951).
- (88) I.M.KOLTHOFF e Y.OKINAKA, J.Am.Chem.Soc., 82, 3528 (1960).
- (89) I.M.KOLTHOFF e J.J.LINGANE, ref.(41), p.135.
- (90) I.M.KOLTHOFF e J.J.LINGANE, ibid., p.225.
- (91) I.M.KOLTHOFF e J.J.LINGANE, ibid., p.228.
- (92) ALCÍDIO ABRÃO, publicação do Instituto de Energia Atômica, São Paulo, 1962, n^o 56.
- (93) I.M.KOLTHOFF e J.J.LINGANE, ref.(41), p.70.
- (94) I.M.KOLTHOFF e J.J.LINGANE, ibid., p.168-178.
- (95) I.M.KOLTHOFF e J.J.LINGANE, ibid., p.227.
- (96) H.M.HERSHENSON, R.T.BROOK, M.E.MURPHY, J.Am.Chem.Soc., 79, 2046 (1957).
- (97) F.FENWICK, J.Am.Chem.Soc., 48, 860 (1926).
- (98) F.MAGGIO e F.P.CAVASINO, Ann.Chim. (Roma) 51, 1392 (1961); C.A. 56, 12304e (1962).
- (99) K.B.YATSIMIRSKII e V.P.VASIL'EV, ref.(40), p.116.
- (100) S.GLASSTONE, ref.(46), p.229-231.
- (101) G.KORTUM e J.BOCKRIS, ref.(52), p.274.
- (102) K.GAYER e A.B.GARRET, J.Am.Chem.Soc., 72, 3921 (1950).
- (103) C.J.NYMAN, P.K.ROE e R.A.PLANE, J.Am.Chem.Soc., 83, 323 (1961).
- (104) K.BRILL e P.KRUMHOLTZ, J.Phys.Chem., 57, 874 (1953).
- (105) R.NÄSÄSEN, Acta Chem.Scand., 4, 140 (1950).
- (106) G.KORTUM e J.BOCKRIS, ref.(52), p.680.
- (107) L.MEITES, "Handbook of Analytical Chemistry", Mc Graw-Hill Book Company, Inc., N. York, Toronto, Londres, 1953, sec. 1, p.6-9.
- (108) P.POPOFF e M.CALIUMI, Gazz.Chim.Ital., 84, 1011 (1954).
- (109) I.LEDEN e N.H.SCHÖÖN, Trans.Chalmers Univ.Technol., Gothenburg, 1954, n^o 144.
- (110) P.GRAY e T.C.WADDINGTON, Proc.Roy.Soc., A235, 106 (1956).
- (111) H.MC CONNELL e N.DAVIDSON, J.Am.Chem.Soc., 72, 3164 (1950).
- (112) G.KORTUM e J.BOCKRIS, ref.(52), p.582.
- (113) R.L.PECOSK e R.S.JUVET, Anal.Chem., 27, 165 (1955).
- (114) A.FINDLAY, "Practical Physical Chemistry", Longmans, Green and Co., Ltd., London, 1959, p.258.
- (115) H.H.WILLARD e G.F.SMITH, J.Am.Chem.Soc., 44, 2816 (1922).
- (116) C.A.WEST, ref(56), p.706.
- (117) L.MEITES, J.Am.Chem.Soc., 72, 2293 (1950).
- (118) L.MEITES, "Polarographic Techniques", Interscience Publishers, Inc., N.York, 1955, p.26.

AGRADECIMENTO

Agradecemos à Fundação Rockefeller, à Fundação Ford, à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo e ao Conselho Nacional de Pesquisas, pelos auxílios concedidos ao Departamento.

Queremos ainda expressar os nossos sinceros agradecimentos a colegas e funcionários do Departamento de Química, pela colaboração prestada à realização do presente trabalho; com especial destaque à Srta. Chéva Aksenfeld, pela cuidadosa execução dos serviços de datilografia e ao Sr. Tancredo Bizarro, pelo trabalho de impressão.