UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE FILOSOFIA, CIÊNCIAS E LETRAS

SÔBRE A REAÇÃO ENTRE IONS DE COBALTO(II) E IONS AZOTETO

PASCHOAL SENISE

TESE APRESENTADA AO CONCURSO DE DOCÊNCIA-LIVRE NA
CADEIRA DE QUÍMICA GERAL E INORGÂNICA E QUÍMICA ANALÍTICA

SÃO PAULO, MARÇO DE 1955

Cumpre-nos deixar assinalado que a realização d'êste trabalho sòmente se tornou possível em vista de termos tido à nossa disposição um espectrofotômetro Beckman, modelo DU, doado pela Fundação Rockefeller, inicialmente em conjunto, às Cadeiras de Fisiologia Geral e Animal e de Química Orgânica e Biológica e, posteriormente transferido para esta última.

Deixamos, pois, consignados aqui o nosso reconhecimento sincero à Fundação Rockefeller e os nossos mais vivos agradecimentos ao Prof. Dr. Paulo Sawaya e ao Prof. Dr. Heinrich Hauptmann, pelo inestimável serviço que nos prestaram com a sua cooperação.

Ao Prof. Dr. Heinrich Rheinboldt, Diretor do Departamento de Química e nosso estimado mestre, aproveitamos a oportunidade para agradecer o interêsse com que tem acompanhado a nossa formação científica e as críticas e correções sugeridas quando da revisão do manuscrito.

Desejamos também agradecer à Srta. Maria Luiza Miranda Vale a execução das várias análises e ao Sr. Victor Grigoriu o auxílio prestado na preparação e purificação de algumas substâncias.

Apresentamos ainda, sinceros agradecimentos, à Srta. Regina Gusmão Andrade que, por gentileza do Prof. Hauptmann, se incumbiu, com o cuidado e o esmero costumeiros, da datilografia dos originais.

ÍNDICE

	Página
INTRODUÇÃO	1
I - Características principais da reação entre ions Co^{++} e ions N_3^-	4
II - Estudo da natureza das soluções de ions Co^{++} e N_3^- por via espectrofotométrica	8
III - Isolação e caracterização dos complexos revelados pela análise espectrofotométrica	12
IV - A oxidabilidade das soluções de ions Co^{++} e N_3^-	18
V - Considerações gerais	21
VI - Algumas possibilidades de aplicação analítica da reação entre ions Co^{++} e N_3^-	25
PARTE EXPERIMENTAL	31
I - Natureza das soluções aquosas contendo $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ e NaN_3	
1. Método da variação contínua	32
2. Método da titulação espectrofotométrica	35
3. Método do logaritmo limite	37
II - Estudo espectrofotométrico de soluções aquoso-acetônicas contendo $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ e NaN_3	38
III - Isolação do ion complexo $[\text{Co}(\text{N}_3)_4]^-$ de soluções aquosas na forma dos sais de fosfônio e de arsônio	39
IV - Determinação da constante de estabilidade do ion complexo $[\text{Co}(\text{N}_3)]^+$	
1. Método de McCONNELL e DAVIDSON	40
2. Método das soluções correspondentes de J.BJERRUM	43
V - Estudo espectrofotométrico das soluções oxidadas	46
VI - Isolação do ion complexo $[\text{Co}(\text{N}_3)_6]^{3-}$ de soluções aquosas na forma do sal de quinina	47
VII - Ação do hidrogenosulfito de sódio sobre soluções contendo ions azoteto e ions de cobalto(II)	48
VIII - Ensaios analíticos	
1. Identificação de cobalto	49
2. Identificação de SO_2	50
SUMÁRIO	52
BIBLIOGRAFIA	54

INTRODUÇÃO

O ácido azotídrico e seus sais foram extensamente estudados em vários de seus aspectos, já há muitos anos.

Cumpre destacar os nomes de Theodor CURTIUS, descobridor do HN_3 , e de L.M.DENNIS, dentre os diversos autores que estudaram a preparação e as propriedades mais importantes do ácido azotídrico e de muitos de seus sais, devotando especial atenção à explosividade de vários compostos (1-15).

Devido à semelhança de muitas de suas propriedades com as dos haletos, os azotetos foram classificados entre os pseudo-haletos. Numa comparação com os cloretos, basta assinalar a insolubilidade dos azotetos de prata, chumbo, mercúrio(I) e tálio(I) e a sublimabilidade dos de amônio e de mercúrio(I). A semelhança com tiocianatos é relevante na reação dos ions N_3^- com ions de ferro(III), em que se obtém uma coloração vermelha muito intensa, aproveitada para fins analíticos (16) (17).

A possibilidade de introduzir o grupo N_3^- em sais complexos foi estudada principalmente por STRECKER e OXENIUS (18), STRECKER e SCHWINN (19), STRAUMANIS e CIRULIS (20-24) e, recentemente, por LINHARD e colaboradores (25-29) e por EVANS e NANCOLLAS (30). Todos estes autores preocuparam-se em isolar ou investigar complexos metálicos contendo amoníaco, etilenodiamina, piridina ou compostos semelhantes, como ligantes, com exceção de STRAUMANIS e CIRULIS que também estudaram complexos originados pela simples união de ions de cobre(II) e N_3^- , conseguindo isolar um grande número de compostos contendo os anions $[\text{Cu}(\text{N}_3)_6]^{3-}$, $[\text{Cu}(\text{N}_3)_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{N}_3)_3]^-$, $[(\text{N}_3)_2\text{CuN}_3\text{Cu}(\text{N}_3)_2]^-$. Cumpre lembrar a propósito de complexos desse tipo, que CURTIUS e RISSOM (3) já haviam preparado o composto $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_6]$, de alta explosividade, e que complexos análogos do crômio são mencionados por OLIVERI-MANDALÁ (15).

Estudos da natureza de soluções contendo ions azoteto e de ferro(III) foram feitos por RICCA e FARAONE (31) e por BADOZ-LAMBLING (32). Estas investigações revelaram a presença do cation complexo $[\text{Fe}(\text{N}_3)]^{++}$, à semelhança do que sucede em soluções de ions tiociânicos e de ferro(III), em que se forma o cation

Nosso interesse pelas reações do ion azoteto e por seu aproveitamento analítico, nos levou a estudar melhor o que ocorre em soluções que contêm ions N_3^- e ions metálicos.

No caso particular dos ions de cobalto, de que vamos nos ocupar neste trabalho, verificamos que soluções aquosas de sais de cobalto(II), quando tratadas com azoteto de sódio, adquirem cor violeta, tendendo para o azul com o aumento do teor de azoteto na solução. Em muitos casos, a adição de alcoois ou de acetona provoca a mudança da cor, de violeta para azul intenso.

O fenômeno descrito é, pois, análogo ao que ocorre na reação de ions de cobalto(II) com ions tiociânicos, isto é, na conhecida reação de H.W.VOGEL (33).

Embora seja mencionado na literatura (34) que o ion SCN^- pode ser substituído nesta reação por outros, com resultado semelhante, não pudemos encontrar nenhuma referência a respeito da observação por nós feita com o ion N_3^- .

A reação de VOGEL, em suas várias modificações, tem tido largo emprego analítico, quer para fins qualitativos, como quantitativos, tendo merecido a atenção de muitos pesquisadores que procuraram esclarecer a natureza da reação e encontrar uma explicação para a mudança de cor, provocada pela adição de diversos solventes orgânicos. Nos últimos cinco anos, vários são os trabalhos registrados na literatura. LEHNÉ (35) estudou a reação em meio aquoso e concluiu pela formação consecutiva do cátion complexo $[\text{Co}(\text{SCN})]^+$, do tiocianato simples $\text{Co}(\text{SCN})_2$, e dos anions complexos $[\text{Co}(\text{SCN})_3]^-$ e $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^-$, admitindo a coexistência dessas espécies em proporções variáveis, conforme a concentração relativa dos ions SCN^- . O autor indica ainda valores aproximados para as constantes de dissociação dos três complexos. A constante de estabilidade do ion $[\text{Co}(\text{SCN})]^+$ foi também determinada por SAINI e SAPETTI (36). BABKO e DRAKO (37-39) chegaram a conclusões idênticas às de LEHNÉ quanto à formação dos diversos complexos em solução aquosa. Estes mesmos autores estudaram também soluções aquoso-acetônicas e a influência de vários outros solventes sobre a dissociação do complexo $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^-$. A presença de complexos tiociânicos de cobalto(II) em alguns solventes orgânicos também foi provada por KATZIN e GEBERT (40). WEST e DE

VRIES (34) estudando soluções aquosas e aquoso-alcoólicas, chegaram à conclusão de que os ions complexos $[\text{Co}(\text{SCN})]^{+}$ e $[\text{Co}(\text{SCN})_6]^{-}$ são os predominantes em tais meios. A presença do ion tetranegativo não foi porém revelada por outros autores. CAMPEN e GEERLING (41) admitem a possibilidade do composto responsável pela cor azul, numa mistura de éter e álcool amílico, conter, além de cobalto e tiocianato, o próprio álcool amílico. POTRATZ, que juntamente com ROSEN (42) já havia mostrado a possibilidade de isolar de soluções aquosas sais de fosfônio, arsônio e sulfônio, contendo o anion $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{-}$, publicou com AFFSPRUNG e BARNES (43) outro trabalho, em que o tetratiociano-cobaltoato de tetrafenil-arsônio, extraível com clorofórmio, é empregado na determinação colorimétrica de cobalto. ELLIS e GIBSON (44) utilizaram o composto análogo de metil-trifenil-arsônio para o mesmo fim, em micro-escala.

As causas determinantes da mudança de cor das soluções de ions tiociânicos e de cobalto(II) pela adição de solventes orgânicos, parece não terem sido ainda completamente reconhecidas. Prevalece, todavia, em essência, a idéia de uma desidratação dos complexos pela ação do solvente orgânico e, a esse respeito, deve-se assinalar que FEIGL (45) já havia, há tempos, sugerido explicação baseada na ocorrência de um fenômeno de solvatação. Foi admitida por outros autores uma correlação entre a constante dielétrica do solvente e a capacidade do mesmo de provocar o desenvolvimento da cor (46), mas também foi demonstrado que não é possível explicar o fenômeno exclusivamente à base dos valores da constante dielétrica, devendo outros fatores exercer importante influência (34).

O interesse existente em torno da reação de VOGEL e a semelhança com a mesma revelada pela reação dos ions de cobalto(II) com os de N_3^{-} , induziram-nos a investigar de maneira mais ampla o fenômeno por nós observado. Visamos neste estudo obter principalmente dados de importância geral e que nos pudessem fornecer indicações para um eventual emprêgo analítico da reação.

I - Características principais da reação entre ions Co^{++} e ions N_3^- .

Medidas espectrofotométricas de soluções aquosas, na região do visível, mostram que bastam pequenas concentrações de azoteto de sódio para provocar a intensificação do máximo de absorção normalmente existente em $510 \text{ m}\mu$ nos espectros de soluções de ions de cobalto(II). O aumento progressivo da concentração de ions azoteto - mantida constante a concentração dos ions de cobalto - produz um deslocamento lento e gradativo da banda de absorção para regiões de comprimento de onda mais elevado, como se pode verificar pelo exame da figura 1.

A possibilidade de estudar o efeito do teor crescente dos ions N_3^- é, porém, limitada pela solubilidade relativamente pequena do azoteto de sódio e também porque em soluções de muito baixa concentração de ions de cobalto o fenômeno descrito, do deslocamento da banda de absorção, é muito menos pronunciado, mesmo na presença das maiores concentrações de ions azoteto. Fizemos várias observações com soluções saturadas de azoteto de sódio, contendo concentrações variáveis de ions de cobalto, mas nunca observamos o deslocamento do máximo de absorção para além de $572 \text{ m}\mu$. Substituindo o azoteto de sódio pelo de lítio, cuja solubilidade molar é aproximadamente o dobro da do primeiro, não foram notadas diferenças.

O estudo da influência do pH, mostrou que a variação da concentração dos ions de hidrogênio praticamente apenas acarreta a variação correspondente da concentração dos ions N_3^- livres, não havendo indicações de mudanças apreciáveis no espectro. (Figuras 2 e 3).

É interessante notar que se se tomarem os valores da extinção, determinados para um dado comprimento de onda, em função do pH do meio, mantidas naturalmente constantes a concentração de Co^{++} e a concentração total de azoteto, obter-se-á uma curva do tipo da que se pode construir com os valores teóricos calculados para a variação da concentração livre dos ions N_3^- , em função do pH, numa solução de NaN_3 de idêntica concentração total (figura 4a). As curvas são análogas mas não coïn-

Figura 1 — Espectros de absorção com variação da concentração de NaN_3

$[\text{Co}(\text{ClO}_4)_2] = 2,0 \times 10^{-3} \text{ M}$; $\text{pH} = 5,7$; $2 \text{ mg } \text{ác. ascorbico/ml}$.
 1) $[\text{NaN}_3] = 4,0 \text{ M}$ — 4) $[\text{NaN}_3] = 1,0 \text{ M}$
 2) $[\text{NaN}_3] = 3,0 \text{ M}$ — 5) $[\text{NaN}_3] = 0,4 \text{ M}$
 3) $[\text{NaN}_3] = 2,0 \text{ M}$ — 6) $[\text{NaN}_3] = 0,2 \text{ M}$
 7) Solução isenta de NaN_3 — (Escala das ordenadas aumentada dez vezes)

Figura 2 — *Espetros de absorção com variação do pH*

$[\text{Co}(\text{ClO}_4)_2] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{NaN}_3] = 1,0 \times 10^{-1} \text{ M}$

1) pH = 6,1	—	4) pH = 4,0
2) pH = 5,2	—	5) pH = 2,9
3) pH = 4,7	—	

Figura 3 — Espectros de absorção com variação do pH

$[\text{Co}(\text{ClO}_4)_2] = 5,0 \times 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{NaN}_3] = 3,0 \times 10^{-1} \text{ M}$

1) pH = 6,5	—	3) pH = 4,3
2) pH = 5,0	—	4) pH = 3,4

Figura 4a — Influência do pH

- 1) $[Co(CIO_4)_2] = 1,0 \times 10^{-2} M$, $[NaN_3] = 1,0 \times 10^{-1} M$: extinção em função do pH; $\lambda = 510 m\mu$
- 2) $[NaN_3] = 1,0 \times 10^{-1} M$: variação da concentração livre de N_3^- em função do pH. (Escala das ordenadas à direita).

cidentes, como se vê na figura 4b, em que a escala da extinção foi convenientemente reduzida para facilitar a comparação. Pode-se, no entanto, verificar pelo confronto do gráfico da figura 5 com resultados que mais adiante serão comentados (pag. 11), que a não coincidência é devida ao fato de se formar mais de um produto como resultante da reação entre ions Co^{++} e N_3^- , fato êsse assinalado pelas inflexões da curva 1, na figura 5.

Com relação ao pH do meio, convem ainda notar que para se conseguirem soluções que permaneçam límpidas durante algum tempo, é preciso trabalhar sempre em pH inferior a 7 e preferivelmente abaixo de 6,5. Soluções de pH 6,7, por exemplo, turvam-se em pouco tempo e separam lentamente um precipitado violeta de um sal básico de cobalto. Essa maior ou menor facilidade à turvação depende também, em parte, da região de concentração considerada e das concentrações relativas dos ions Co^{++} e N_3^- . Soluções muito ricas em ions N_3^- mantêm-se límpidas por mais tempo, mesmo em pH mais elevado. Soluções contendo excesso de azoteto de sódio tendem porém para uma modificação de côr, passando do rosa-violeta para o amarelo-castanho, transformação esta que se torna mais rápida à luz e que é devida à oxidação do ion de cobalto(II), como mostraremos mais adiante. Para examinar espectrofotometricamente soluções de alto teor relativo de N_3^- , foi, pois, preciso excluir a possibilidade de oxidação, o que se conseguiu pela adição de um agente antioxidante. Foi usado para tal fim ácido ascórbico, após várias tentativas com outras substâncias menos eficazes e depois de se ter verificado que êsse ácido não interfere na reação.

Quando a concentração dos ions N_3^- é mantida constante e em excesso superior a dez vezes em relação à dos ions Co^{++} , verifica-se que a lei de Beer é satisfatoriamente obedecida ao variar a concentração de ions Co^{++} dentro de limites não muito grandes (figura 6). A obediência à mesma lei é também verificada nos casos em que a concentração dos ions Co^{++} é mantida constante e em excesso e a dos ions N_3^- é variada (figura 7).

Medidas espectrofotométricas na região do ultravioleta são muito dificultadas pelo elevado poder de absorção dos ions N_3^- nessa região, principalmente em comprimentos de onda inferiores a 275 m μ . Trabalhando porém com concentrações muito baixas de

Figura 4b — *Influência do pH*

- 1) $[Co(C10_4)_2] = 1,0 \times 10^{-2} M$, $[NaN_3] = 1,0 \times 10^{-1} M$: extinção em função do pH; $\lambda = 510 m\mu$.
- 2) $[NaN_3] = 1,0 \times 10^{-1} M$: variação da concentração livre de N_3^- em função do pH. (Escala das ordenadas à direita)

Figura 5 — Influência do pH — extinção em função da concentração livre de N₂

- 1) Curva construída a partir dos valores da curva 1 da figura 4b.
- 2) Curva construída a partir dos valores da curva 2 da figura 4b.

Figura 6 — Verificação da lei de Beer

$[NaNO_2] = 1,0 \times 10^{-1} M$; $pH. = 6,3$; $\lambda = 520 m\mu$.

Figura 7 — Verificação da lei de Beer

$[Co(C10_4)_2] — 5,0 \times 10^{-2} M$; pH = 6,1 ; $\lambda = 510 m\mu$.

ions N_3^- , em presença de excesso de ions Co^{++} , percebe-se nitidamente o aparecimento de uma banda de absorção com máximo em 290 $m\mu$, fato êsse bastante significativo, pois, tal banda é completamente inexistente nos espectros de soluções de sais de cobalto e de azoteto de sódio, quando tomadas isoladamente. (Figura 8). Devido às mencionadas dificuldades, o exame de soluções contendo uma proporção elevada de ions N_3^- foi feito em meio de muito baixa concentração de ions Co^{++} . Nessas condições apenas foi observado um ligeiro deslocamento do máximo de absorção de 290 para 294-295 $m\mu$.

A adição de alcoois aquo-miscíveis, de dioxana, ou de acetona a soluções aquosas de ions de Co^{++} e N_3^- , pode provocar o aparecimento de côr azul intensa. Esta colocação se produz porém exclusivamente em soluções que contenham um excesso de ions N_3^- em relação à concentração dos de Co^{++} , dependendo do solvente escolhido a concentração mínima necessária de ions N_3^- . Também é essencial que o solvente orgânico esteja em proporção muito maior do que a água. As soluções azuis se descoram voltando a rosa-violetas pela simples diluição com água. Glicois não têm nenhum efeito. Alcoois superiores, pouco miscíveis com água, não produzem a coloração azul, não sendo esta extraível, ao contrário do que acontece no caso da reação de VOGEL.

A estabilidade da côr em meio aquoso-orgânico é ainda muito menor do que em meio aquoso, sendo realmente impossível obter medidas espectrofotométricas reproduzíveis. As soluções azuis tornam-se rapidamente esverdeadas, para depois lentamente chegarem a uma côr amarelo-castanha. A fugacidade da côr azul diminui quando as soluções são guardadas ao abrigo da luz, mas a estabilidade só se alcança evitando a oxidação responsável pelo fenômeno. Qualquer solvente empregado deverá estar isento de peróxidos, caso contrário a mudança de côr será muito rápida e até mesmo instantânea. Foram experimentados como antioxidantes benzidina, hidroquinona, o-tolidina, p-p'-dimetilamino-difenil-metano e outros compostos, mas apesar de apresentarem muitas dessas substâncias alguma eficiência, sua ação não se mostrou muito duradoura, sendo por nós preferido mais uma vez o ácido ascórbico. Este, apesar de em meio aquoso-orgânico só poder ser

Figura 8 — Absorção no ultravioleta

1) $[\text{Co}(\text{ClO}_4)_2] = 5,0 \times 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{NaN}_3] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ M}$	$\left. \begin{array}{l} \text{pH} = 6,1 \\ \text{I} = 1,0 \end{array} \right\}$
2) $[\text{Co}(\text{ClO}_4)_2] = 5,0 \times 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{NaN}_3] = 5,0 \times 10^{-3} \text{ M}$	
3) $[\text{NaN}_3] = 5,0 \times 10^{-3} \text{ M}$	
4) $[\text{Co}(\text{ClO}_4)_2] = 5,0 \times 10^{-2} \text{ M}$	

usado em pequenas quantidades, devido à sua baixa solubilidade em vários solventes, foi empregado com excelente resultado, permitindo manter inalteradas as soluções azuis durante várias horas e, às vezes, mesmo durante mais de um dia. O ácido ascórbico, baixando o pH do meio, também favorece a estabilidade, pois, verificamos que soluções de pH superior a 6 se turvam em pouco tempo, quando se lhes adiciona acetona.

De todos os solventes experimentados, acetona provou ser o mais eficiente no que diz respeito à produção de cor azul, pois este fenômeno pode ser observado já acentuadamente em soluções em que o excesso de ions N_3^- sobre os de Co^{++} é completamente insuficiente para obter a referida coloração com outros solventes. Alcool etílico que chega quase a comparar-se a acetona em meios muito ricos em N_3^- , perde logo essa propriedade com a diminuição da concentração de ions azoteto.

A figura 9 mostra comparativamente os espectros de absorção obtidos em condições idênticas de concentração e acidez com solventes diferentes. As curvas, além de uma inflexão pronunciada na região de 605 a 620 $m\mu$, apresentam todas, duas bandas bem distintas com máximos de absorção de 650 a 655 $m\mu$ e de 680 a 685 $m\mu$, respectivamente. São, pois, qualitativamente quase idênticas, diferindo porém quanto ao aspecto quantitativo. Na figura 10 são comparadas medidas obtidas com soluções em que a proporção das concentrações de N_3^- para Co^{++} é muito menor e em que é marcante a diferença entre o efeito da acetona e o de outros solventes. A figura 11 apresenta resultados de medidas que ilustram a importância da proporção do solvente orgânico, no caso acetona, e água, sendo interessante notar que coloração azul mais intensa pode ser obtida em meios menos ricos em ions Co^{++} e N_3^- , mas mais pobres em água.

A figura 12 esclarece o efeito do aumento da proporção dos ions N_3^- em meio aquoso-acetônico. Vê-se que as soluções muito ricas em ions Co^{++} absorvem com intensidade na região de 510 a 520 $m\mu$, como acontece em meio exclusivamente aquoso. Efetivamente, tais soluções são, como as correspondentes aquosas, rosa-violetas. Com o aumento da concentração relativa dos ions N_3^- , vai aparecendo a tonalidade azul e surge no espectro uma

Figura 9 — Espectros de absorção em meio aquoso-orgânico

$[\text{Co}(\text{ClO}_4)_2] = 4,0 \times 10^{-4} \text{M}$; $[\text{NaNO}_2] = 6,0 \times 10^{-1} \text{M}$; 0,5 mg ác. ascórbico/ml; pH inicial = 5,7

- 1) água — acetona
- 2) água — álcool etílico
- 3) água — dioxana
- 4) água — álcool butílico terciário

Proporção em volume: água/solvente orgânico = 1/4,0

Figura 10 --- Espectros de absorção em meio aquoso-orgânico

$[\text{Co}(\text{ClO}_4)_2] = 1,2 \times 10^{-3} \text{M}$; $[\text{NaN}_3] = 2,4 \times 10^{-2} \text{M}$; 2 mg. ácido ascórbico/ml; pH inicial = 4,8

1) água — acetona

2) água — dioxana

3) água — álcool etílico

Proporção em volume: água/solvente orgânico = 1/3,2

Figura 11 — *Espetros de absorção em meio aquoso-acetônico, com variação da proporção água/acetona*

$[\text{Co}(\text{ClO}_4)_2] = 9,0 \times 10^{-4} \text{M}$; $[\text{NaNO}_2] = 1,8 \times 10^{-3} \text{M}$; 2 mg ácido ascórbico; pH inicial = 4,8

- 1) Proporção em volume: água/acetona = 1/4,5
- 2) $[\text{Co}(\text{ClO}_4)_2] = 1,2 \times 10^{-3} \text{M}$; $[\text{NaNO}_2] = 2,4 \times 10^{-3} \text{M}$
- 3) Proporção em volume: água/acetona = 1/3,2
- 4) Proporção em volume: água/acetona = 1/2,6
- 4) Proporção em volume: água/acetona = 1/2,3

Figura 12 — Espectros de absorção em meio aquoso-acetônico, com variação da proporção Co/N_3^-

$[\text{Co}(\text{ClO}_4)_2] + [\text{NaN}_3] = 2,2 \times 10^{-2} \text{ M}$; 2 mg ácido ascórbico/ml;

pH inicial = 5,0

1) 78,3% de NaN_3 — 5) 41,7% de NaN_3

2) 75,0% de NaN_3 — 6) 16,7% de NaN_3

3) 66,7% de NaN_3 — 7) Solução isenta de NaN_3 , con-

4) 50,0% de NaN_3 — tendo $1,1 \times 10^{-2}$ moles por litro

de $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$.

A escala das ordenadas E aumentada ao dobro na construção das curvas 4 a 7

nova banda de absorção, acima de 600 m μ . À medida que se eleva o teor de azoteto, desaparece gradualmente a primeira banda, ao passo que se intensifica e se desdobra a segunda, até alcançar finalmente o aspecto já visto em outros gráficos e característico das soluções intensamente coloridas de azul.

Aqui também é preciso frizar que a baixa solubilidade do azoteto de sódio limita o estudo em meio aquoso-orgânico e o torna impossível em meio exclusivamente orgânico. A substituição do azoteto de sódio pelo de lítio deveria favorecer muito o estudo em meio alcoólico, pois, êsse azoteto é cerca de vinte vezes mais solúvel em álcool etílico do que o de sódio. Fizemos algumas tentativas com azoteto de lítio, mas as dificuldades encontradas para preparar êste sal em estado puro e a sua grande higroscopicidade levaram-nos a desistir, por enquanto, de empregá-lo num estudo sistemático.

A par do azoteto de sódio, também o ácido ascórbico, em razão de sua pequena solubilidade, não permitiu, por diversas vezes, que as condições adotadas no exame de soluções aquoso-acetônicas fossem as que deveriam proporcionar a produção da coloração mais intensa.

II - Estudo da natureza das soluções de ions Co^{++} e N_3^- por via espectrofotométrica.

As curvas apresentadas na figura 1 e que mostram a variação do espectro de absorção com o aumento da concentração de um dos componentes, sugerem logo a formação consecutiva de produtos de reação nas soluções e, mais propriamente, de ions complexos.

A fim de determinar quais os complexos por ventura aí existentes, levamos a efeito um estudo espectrofotométrico de soluções aquosas e aquoso-acetônicas, empregando métodos apropriados para tal fim.

Vários são os métodos espectrofotométricos que permitem, segundo as condições, determinar a composição empírica de complexos em solução. Dentre os mais usados, deve-se destacar, em primeiro lugar, o da variação contínua, sendo também empregados

com alguma frequência o da titulação espectrofotométrica, ou da razão molar, e o do logaritmo limite. (Veja-se, por exemplo, (47)-(50)).

O método da variação contínua, foi introduzido originalmente por JOB (51) que, em extenso trabalho, além do princípio do método e de sua dedução matemática, mostrou a aplicabilidade do mesmo. Nesse processo parte-se usualmente de soluções equimolares dos dois componentes e, pela mistura conveniente das mesmas, prepara-se uma série de soluções em que é gradativamente variada a fração molar. Determina-se a extinção de cada uma dessas soluções, em dados comprimentos de onda, e toma-se a diferença dêsse valor com o que se deveria obter se os dois componentes não reagissem entre si. Essas diferenças de extinção (Y) são levadas a um gráfico em função da fração molar. Aparecerá na curva, assim obtida, um ponto máximo, ou mínimo, cuja localização permitirá calcular a fórmula empírica da combinação formada pela reação dos dois componentes, ou, em outras palavras, o número de coordenação do complexo, uma vez que se tome um componente como átomo central e o outro como ligante. Basta para tanto aplicar uma fórmula do tipo $N = \frac{x}{1-x}$ em que N é o número de coordenação e x a fração molar do ligante, ou ion complexante, correspondente ao ponto máximo (ou mínimo) da curva.

O método como foi introduzido por JOB aplicava-se exclusivamente a casos de formação de um só composto. Coube, porém, mais tarde, a VOSBURGH e COOPER (52) mostrar a possibilidade de estender a aplicação do método a casos em que mais de um produto possa ter origem a partir dos mesmos componentes. Estes autores provaram que a formação de mais de um composto pode ser revelada pela escolha criteriosa do comprimento de onda em que são realizadas as medidas espectrofotométricas. Obtem-se então, em diferentes comprimentos de onda, resultados diferentes, que podem indicar a formação de compostos distintos, ao contrário do que ocorre quando existe um só composto, em que os resultados são independentes do comprimento de onda empregado.

O método, assim modificado, teve larga aceitação, sendo numerosos os exemplos de soluções de complexos de vários tipos, estudadas por êste processo.

Procuramos estudar por meio do método exposto, soluções aquosas de ions Co^{++} e N_3^- e o fizemos em diversas séries de experiências, variando a região de concentração escolhida, o pH do meio e a concentração iônica total.

As figuras 13 e 14 mostram os resultados de algumas dessas experiências.

A presença de um ponto máximo correspondente à fração molar 0,5 e que aparece em várias curvas de todos os exemplos, revela que os ions Co^{++} e N_3^- se unem em solução na proporção de 1:1 dando o ion complexo $[\text{Co}(\text{N}_3)]^+$, ficando evidentemente indeterminado o número de moléculas de água coordenadas ao átomo central. Esse cation monopositivo deverá, portanto, ser o primeiro produto da reação.

A localização do máximo em 0,5 é verificada em quase todos os comprimentos de onda, sendo tal máximo mais acentuado na região de 510 a 520 $\text{m}\mu$ na parte do espectro visível, e, principalmente, em 290 $\text{m}\mu$ na do ultravioleta.

Os gráficos relativos às soluções mais concentradas mostram uma certa deformação das curvas para a direita, ou melhor, no sentido da maior proporção de azoteto, fato êste que indica a provável existência de outros complexos mais ricos em N_3^- . Note-se, porém, na figura 14, que as curvas referentes a comprimentos de onda superiores a 560 $\text{m}\mu$ apresentam o máximo ligeiramente deslocado e correspondente à proporção de 1 Co^{++} para 2 N_3^- , o que põe em evidência a formação do azoteto de cobalto simples. Não conseguimos obter curvas que apresentassem um máximo definido em posições indicativas de complexos contendo maior número de ligantes N_3^- .

Visando esclarecer melhor êsse ponto, recorreremos a outro método, o da razão molar, também chamado da titulação espectrofotométrica. Consiste em determinar a extinção de soluções que contenham um teor fixo de um dos componentes, ou mais propriamente, do do ion considerado como átomo central, e concentrações crescentes do outro, de preferência em comprimento de onda dentro da região de absorção máxima. Tomando-se os valores da extinção em função da razão molar dos dois ions, obtém-se uma curva com pontos de inflexão, os quais, pela sua localização

Figura 13 — Método da variação contínua

$[\text{Co}(\text{ClO}_4)_2] + [\text{NaN}_3] = 6,0 \times 10^{-2}$; pH = 6,3; I = 0,5

1) 290 mμ — 3) 510 mμ — 5) 400 mμ

2) 280 mμ — 4) 560 mμ —

A escala das ordenadas foi reduzida dez vezes na construção das curvas 1 e 2.

Figura 14 — Método da variação contínua

$[\text{Co}(\text{ClO}_4)_2] + [\text{NaN}_3] = 3,0 \times 10^{-1} \text{M}$; $\text{pH} = 6,1$; $I = 1,0$

1) 512 mμ — 3) 560 mμ
2) 480 mμ — 4) 580 mμ

com referência à relação molar, indicam a proporção em que os dois componentes se combinam (53) (49). Este método pode fornecer resultados muito bons quando se forma um só complexo, principalmente se se trabalhar em meio de força iônica constante, mas é também aplicável a casos em que ocorra a formação de mais de um composto (34).

As figuras 15 e 16 mostram os resultados de duas séries distintas de experiências, feitas em meio de pH diferente. Aparecem nos dois gráficos três pontos de inflexão correspondentes, respectivamente, às proporções molares de N_3^- para Co^{++} de 1, 2 e 4, sendo de notar que na primeira curva, obtida com resultados determinados em pH mais baixo, a quebra de continuidade no primeiro ponto é muito menos acentuada do que a que ocorre em correspondência às razões molares 2 e 4. A curva da figura 16, ao contrário, que apresenta resultados obtidos em pH 6,5, mostra com maior evidência do que no caso anterior a primeira inflexão. Esses resultados revelam, pois, a existência em solução de compostos na proporção de 1:1, 1:2 e 1:4, de Co^{++} para N_3^- , correspondentes às fórmulas $[Co(N_3)]^+$, $Co(N_3)_2$ e $[Co(N_3)_4]^=$.

Deixamos de apresentar dados de estudos feitos com soluções mais diluídas, por não termos conseguido boa reprodutibilidade. Queremos assinalar, porém, que em tais casos, os gráficos parecem indicar apenas dois compostos, na proporção de 1:1 e de 1:4, respectivamente.

É interessante, neste ponto, voltar a considerar o gráfico da figura 5, apresentado quando relatamos a influência da variação do pH, pois, as duas inflexões que se notam nítidamente na curva 1, correspondem às proporções 1:1 e 1:4 de Co^{++} para N_3^- .

Aplicamos ainda ao estudo das soluções aquosas o método do logaritmo limite de BENT e FRENCH (54) em que é mantida constante e em excesso a concentração de um dos componentes e variada a do outro. O logaritmo do valor da extinção, determinada para cada solução, é tomado em função do logaritmo da concentração do componente variável. O gráfico assim construído, de acordo com o que foi provado pelos autores do método, apresenta uma curva cujo coeficiente angular indica a relação molar do ion de

Figura 15 — Método da titulação espectrofotométrica

$[Co(ClO_4)_2] = 5.0 \times 10^{-2} M$; $pH = 5.0$; $I = 0.7$; $\lambda = 512 m\mu$.

Figura 16 — Método da titulação espectrofotométrica

$[Co(ClO_4)_2] = 5,0 \times 10^{-2} M$; $pH = 6,5$; $I = 0,7$; $\lambda = 512 m\mu$.

concentração variável para o de concentração fixa. É assim revelada a fórmula empírica do primeiro composto formado na reação. Alguns dados obtidos com este método são apresentados nas figuras 17 e 18 e indicam mais uma vez a proporção 1:1, isto é a fórmula $[\text{Co}(\text{N}_3)]^+$, para o primeiro produto da reação.

As soluções aquoso-acetônicas foram estudadas por meio do método da variação contínua e os resultados obtidos podem ser avaliados pelo exame das figuras 19 e 20, as quais reproduzem os dados de duas séries diferentes de experiências. A presença de um máximo definido, correspondente à fração molar 0,80 de azoteto, indica de maneira evidente a formação de um complexo de Co^{++} e N_3^- na proporção de 1 para 4, isto é, do anion binegativo $[\text{Co}(\text{N}_3)_4]^-$. Este resultado foi obtido em vários comprimentos de onda, escolhidos nas proximidades da região de absorção máxima das soluções mais ricas em N_3^- , ou melhor, entre 600 e 690 $\text{m}\mu$. A aplicação do método em comprimentos de onda inferiores a 600 $\text{m}\mu$, indica, como se vê nas curvas nºs 3 e 4 das duas figuras, as proporções 1:1, 1:2 e 1:3.

III - Isolação e caracterização dos complexos revelados pela análise espectrofotométrica.

Os resultados do estudo espectrofotométrico que acabamos de descrever, mostraram claramente a existência, em solução aquosa, de um complexo $[\text{Co}(\text{N}_3)]^+$ e a possibilidade dos ions de Co^{++} e N_3^- se unirem em outras proporções para dar origem a compostos mais ricos em N_3^- . Neste particular, foram obtidas indicações que falam em favor da formação do anion complexo $[\text{Co}(\text{N}_3)_4]^-$, complexo este, cuja existência em meio aquoso-acetônico foi provada de maneira a não deixar dúvida.

Pareceu-nos, pois, interessante, tentar isolar, de soluções aquosas, algum composto definido a fim de deixar completamente esclarecida a natureza dos principais produtos capazes de se formar em tal meio.

Efetivamente, mediante o emprêgo de sais de tetrafenil-fosfônio e de tetrafenil-arsônio, conseguimos isolar do meio

Figura 17 — Método do logaritmo limite

$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] = 5,0 \times 10^{-2} \text{M}$; $\text{pH} = 6,1$; $I = 1,0$; $\lambda = 510 \text{ m}\mu$.
 1) Curva experimental, coincidente com a calculada para o composto 1:1
 2) Curva teórica, calculada para o composto 1:2

Figura 18 — Método do logaritmo limite

$[\text{NaN}_3] = 1,0 \times 10^{-1} \text{M}$; $\text{pH} = 6,3$; $I = 1,0$; $\lambda = 520 \text{ m}\mu$.

- 1) Curva experimental, coincidente com a calculada para o composto 1:1
- 2) Curva teórica, calculada para o composto 1:2

Figura 19 — Método da variação contínua

$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] + [\text{NaN}_3] = 9,0 \times 10^{-2} \text{M}$; — Meio aquoso-acetônico;
2 mg ácido ascórbico/ml; pH inicial = 5,0.

1) 685 mμ — 3) 560 mμ
2) 625 mμ — 4) 512 mμ (Escala das ordenadas aumentada cinco vezes)

Proporção em volume: água/acetona = 1/3,3

Figura 30 — Método da variação contínua

$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] + [\text{NaN}_3] = 2,2 \times 10^{-2} \text{M}$ — Meio aquoso-acetônico;

2 mg ácido ascórbico/ml; pH inicial = 5,0

1) 680 mμ — 3) 560 mμ

2) 600 mμ — 4) 510 mμ (Escala das ordenadas aumentada quatro vezes)

Proporção em volume: água/acetona = 1/4,2

aquoso, compostos de cor azul que, analisados, revelaram composições correspondentes às fórmulas $[\text{Co}(\text{N}_3)_4]$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2$ e $[\text{Co}(\text{N}_3)_4][(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]_2$, respectivamente. Estes compostos, que se obtêm mais facilmente de soluções de pH baixo, isto é, entre 4 e 5, apresentam ponto de fusão bem definido e são solúveis em alguns solventes orgânicos com formação de soluções azuis, estáveis quando na ausência de umidade.

Em soluções acetônicas os dois sais complexos isolados não só apresentam um espectro de absorção perfeitamente coincidente, mas também quase idêntico ao já visto para soluções aquoso-acetônicas de ions de Co^{++} e N_3^- , contendo concentrações relativamente elevadas de azoteto e alta proporção de acetona em relação à água, como se pode verificar pelo exame da figura 21.

Desejamos mencionar que o ion $[\text{Co}(\text{N}_3)_4]^-$ também pode ser precipitado de soluções aquosas por meio de outros sais de fósforo e arsênio, tais como os correspondentes derivados n-propil-trifenil-, n-butil-trifenil-, n-hexil-trifenil- e outros. Tentamos precipitá-lo mediante o emprego de cloridratos de algumas aminas, mas não o conseguimos. Com os sais de alguns alcaloides, cinchonina e quinina, somente em soluções muito concentradas foi obtida precipitação.

Quanto ao ion $[\text{Co}(\text{N}_3)]^+$ não sendo possível isolá-lo na forma de um sal, procuramos caracterizá-lo melhor tentando obter um valor aproximado para a sua constante de formação, ou de estabilidade. Para tanto lançamos mão, ainda uma vez, de métodos espectrofotométricos e, em primeiro lugar, do introduzido por McCONNELL e DAVIDSON em 1950 (55) e que foi empregado também por outros autores em casos análogos. (56) (57).

McCONNELL e DAVIDSON, estudando a reação de ions Cu^{++} com ions Cl^- em meio aquoso, em que se forma como primeiro produto o complexo $[\text{CuCl}]^+$, deduziram uma equação, válida com boa aproximação quando se trabalha em meio de força iônica constante e que é a seguinte:

$$\frac{ab}{E-E'} = \frac{a}{(\xi_1 - \xi_0)} + \frac{1}{(\xi_1 - \xi_0)K}$$

Os símbolos acima, considerados para o caso que estamos

Figura 21 — Espectros de absorção dos complexos de fosfônio e arsônio

- 1) $[\text{Co}(\text{N}_3)_4] [(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{X}]_2 = 4,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ em solução acetônica
 $\text{X} = \text{P}, \text{As}$
 - 2) $[\text{Co}(\text{ClO}_4)_2] = 4,0 \times 10^{-4} \text{ M}; [\text{NaN}_3] = 6,0 \times 10^{-1} \text{ M}$ em solução aquoso-acetônica. $\frac{\text{S}}{\text{S}}$
- Proporção em volume: água/acetona = 1/4,0

estudando, indicariam:

$\underline{a}$, concentração molar de Co^{++} .

$\underline{b}$, concentração molar de N_3^- .

E , extinção de uma solução $\underline{a}$ molar em ions Co^{++} e $\underline{b}$ molar em ions N_3^- .

E' , extinção de uma solução $\underline{a}$ molar em ions Co^{++} .

ξ_0 , coeficiente de extinção do ion Co^{++} .

ξ_1 , coeficiente de extinção do ion $[\text{Co}(\text{N}_3)]^+$

K , constante de formação, ou de estabilidade, do complexo $[\text{Co}(\text{N}_3)]^+$, isto é, do equilíbrio

Determinamos a extinção de uma série de soluções em que, mantendo constante a concentração $\underline{b}$ de N_3^- , foi variada a concentração $\underline{a}$ de Co^{++} , em excesso. Trabalhamos, nessas experiências, com soluções de pH = 6,1 e de força iônica unitária.

De acôrdo com a equação acima, se se tomarem os valores de $\underline{ab}/E-E'$ em função de $\underline{a}$, deverá ser obtida uma reta cujo coeficiente angular, que chamaremos $\underline{m}$, será $m = \frac{1}{\xi_1 - \xi_0}$ e o ponto de intersecção dessa reta com o eixo das ordenadas - a ordenada à origem - que indicaremos por $\underline{i}$, será $i = \frac{1}{(\xi_1 - \xi_0)K}$, de onde $K = \frac{1}{i(\xi_1 - \xi_0)}$ ou seja $K = \frac{m}{i}$, isto é, o valor da constante é determinado pela relação entre o coeficiente angular da reta e o ponto de intersecção desta com o eixo das ordenadas.

Pareceu-nos particularmente interessante determinar a constante de equilíbrio empregando valores de medidas efetuadas na região do ultravioleta, correspondente à banda de absorção já mencionada, por ser insignificante em toda essa região o valor do coeficiente de extinção do ion Co^{++} . Também fizemos, porém, determinações na região do visível e verificamos que os valores calculados para a constante de estabilidade, em ambos os casos, concordam muito bem. Na figura 22 estão reunidos dados obtidos à base de medidas feitas em seis diferentes comprimentos de onda. O valor médio de K , calculado para a região de 280 a 300 $\text{m}\mu$ é de 5,34 l/mol e o obtido entre 500 e 520 $\text{m}\mu$, de 5,30 l/mol, para a temperatura de $26 \pm 1^\circ$.

Figura 22 — Determinação da constante de estabilidade do ion $[Co(N_3)^+]$ — Método de McCornnell e Davidson

1) 290 mμ — 2) 510 mμ

Estes valores devem naturalmente ser considerados como aproximados, devido à própria natureza do método.

Além do método citado, empregamos também o das "soluções correspondentes" de J. BJERRUM, para o cálculo da constante de estabilidade do complexo $[\text{Co}(\text{N}_3)]^+$.

BJERRUM (58), que tratou extensivamente do cálculo de constantes de dissociação de complexos de formação sucessiva, introduziu a expressão "soluções correspondentes" e estudou as propriedades espectrofotométricas das mesmas.

Consideremos, em primeiro lugar, o caso mais simples, de uma só reação

e seja c_0 a concentração total de A.

São consideradas soluções correspondentes todas as que possuem a mesma concentração (a rigor, atividade) de B livre para quaisquer valores de c_0 . Em consequência, e considerando

$$\frac{[\text{A}][\text{B}]^b}{[\text{AB}_b]} = K \quad \text{teremos} \quad \frac{[\text{A}]}{[\text{AB}_b]} = \text{Const}$$

e, ainda, sendo $c_0 = [\text{A}] + [\text{AB}_b]$, as relações $\frac{[\text{A}]}{c_0}$ e $\frac{[\text{AB}_b]}{c_0}$ serão constantes em tais soluções.

Nos casos em que se formam complexos sucessivos, ainda são "correspondentes" as soluções com o mesmo valor de $[\text{B}]$, para diferentes valores de c_0 . Obtêm-se então as relações:

$$\frac{[\text{A}]}{[\text{AB}]} = K_1 \quad ; \quad \frac{[\text{AB}]}{[\text{AB}_2]} = K_2 \quad \dots \dots \quad \frac{[\text{AB}_{n-1}]}{[\text{AB}_n]} = K_n \quad \text{e também teremos}$$

$$\frac{[\text{A}]}{c_0}, \quad \frac{[\text{AB}]}{c_0}, \quad \dots \dots \quad \frac{[\text{AB}_n]}{c_0} \quad \text{constantes, para qualquer valor}$$

de c_0 .

Comparando duas soluções correspondentes teremos, pois,

$$\frac{[\text{AB}]_1}{c_{01}} = \frac{[\text{AB}]_2}{c_{02}}, \quad \frac{[\text{AB}_2]_1}{c_{01}} = \frac{[\text{AB}_2]_2}{c_{02}}, \quad \dots \quad \frac{[\text{AB}_n]_1}{c_{01}} = \frac{[\text{AB}_n]_2}{c_{02}} \quad (\text{I}),$$

indicando os índices 1 e 2 as concentrações da primeira e da segunda solução, respectivamente.

BJERRUM introduziu também a função $\bar{n}$, por ele chamada de "função de formação" e que é definida pela igualdade:

$$\bar{n} = \frac{[\text{B complexado}]}{[\text{A total}]} \quad \text{isto é,} \quad \bar{n} = \frac{[\text{B total}] - [\text{B livre}]}{[\text{A total}]}$$

ou, indicando $[\text{A total}]$ por c_0 e $[\text{B total}]$ por c_B

$$\bar{n} = \frac{c_B - [B]}{c_0}$$

Nos casos de formação de vários complexos sucessivos chega-se à expressão

$$\bar{n} = \frac{[AB]}{c_0} + \frac{2[AB_2]}{c_0} + \dots + \frac{n[AB_n]}{c_0} \quad (\text{II})$$

isto é, de uma maneira geral

$$\bar{n} = \sum \frac{n[AB_n]}{c_0}$$

Das igualdades (I) e (II) resulta que duas soluções correspondentes têm a mesma função de formação $\bar{n}$. Portanto, se tivermos duas soluções correspondentes, cujas concentrações iniciais de A e B forem, respectivamente, c_A^1 , c_B^1 e c_A^2 , c_B^2 , teremos

$$\bar{n} = \frac{c_B^1 - [B]}{c_A^1} = \frac{c_B^2 - [B]}{c_A^2}$$

de onde

$$\bar{n} = \frac{c_B^1 - c_B^2}{c_A^1 - c_A^2} \quad \text{e} \quad [B] = \frac{c_A^2 c_B^1 - c_A^1 c_B^2}{c_A^1 - c_A^2}$$

No caso de formação de um só complexo AB

$$K = \frac{[A][B]}{[AB]} = \frac{[B](1-\bar{n})}{\bar{n}}$$

É possível reconhecer por via espectrofotométrica soluções correspondentes, isto é, soluções para as quais se verifiquem as relações acima. Vejamos, por exemplo, o caso da existência de um

só complexo, formado de acôrdo com o equilíbrio

Se AB_b é a espécie que absorve as radiações de determinado comprimento de onda, o valor da extinção ($E = \epsilon cl$) será $E = \epsilon [AB_b]$, se se trabalhar com cela de absorção de espessura unitária. Consequentemente, $\frac{E}{c_0} = \epsilon \frac{[AB_b]}{c_0}$. Portanto, a expressão $\frac{[AB_b]}{c_0}$ será determinada pela relação $\frac{E}{c_0}$.

As experiências que realizamos visando a aplicação do método de BJERRUM, se enquadram no caso acima descrito, da existência de um só complexo, pois, nas condições em que trabalhamos, com excesso grande e constante de ions de cobalto, apenas pode ocorrer a formação do complexo: $[Co(N_3)]^+$. Determinada a extinção para duas séries distintas de soluções, de concentração C_A^1 e C_A^2 de Co^{++} e concentração variável C_B de N_3^- , construimos um gráfico tomando os valores de E/c_0 (c_0 = concentração total de Co^{++} , isto é, C_A^1 e C_A^2) em função da concentração inicial de N_3^- . Pode-se notar, por exemplo, na figura 23 que os pontos S^1 e S^2 têm a mesma ordenada em relação às curvas 1 e 2, respectivamente. O mesmo valor de E/c_0 caracteriza ambos os pontos, os quais indicam portanto duas soluções correspondentes, cujas concentrações iniciais são

$$C_A^1 = 5,0 \times 10^{-2} M, C_A^2 = 2,0 \times 10^{-1} M; C_B^1 = 5,0 \times 10^{-3} M, C_B^2 = 8,3 \times 10^{-3} M$$

Pela localização de vários pares de soluções correspondentes, calculamos a constante de dissociação, e o seu valor recíproco, isto é, a constante de estabilidade do ion $[Co(N_3)]^+$, nos mesmos comprimentos de onda em que havíamos aplicado o método de McCONNELL e DAVIDSON e nas mesmas condições de acidez e fôrça iônica, mas a uma temperatura ligeiramente inferior. O valor médio obtido para a constante de estabilidade na região de 280 a 300 m μ é de 5,88 l/mol e o determinado entre 500 e 520 m μ 5,98 l/mol, a $25 \pm 1^\circ$. Bastante concordantes entre si, discordam um pouco dos conseguidos com o método anterior. A diferença parece um tanto grande para ser levada à conta exclusivamente das novas

Figura 23 — Determinação da constante de estabilidade do ion $[Co(N_3)]^+$ — Método das soluções correspondentes de J. Bjerrum

1) $[Co(ClO_4)_2] = 1,0 \times 10^{-1} M$

2) $[Co(ClO_4)_2] = 5,0 \times 10^{-2} M$

290 mμ

condições de temperatura. Poderá talvez ser atribuída às peculiaridades próprias dos dois métodos, ambos deduzidos à base de simplificações ou aproximações.

IV - A oxidabilidade das soluções de ions Co^{++} e N_3^- .

De acôrdo com o que já foi mencionado, verificamos que soluções contendo excesso de N_3^- em relação à concentração de ions Co^{++} , podem adquirir coloração amarelo-castanha após algum tempo, principalmente se expostas à luz. Este fenômeno se dá rapidamente e de maneira intensa se a tais soluções se adicionam algumas gotas de um solvente orgânico que contenha peróxido, como dioxana, metil-etil-cetona ou metil-celolve (éter monometílico do etileno glicol). É importante notar, que enquanto em certos casos como, por exemplo, em soluções de concentração de $\text{Co}^{++} = 5 \times 10^{-2}$ M basta um excesso de N_3^- de quatro a cinco vezes em relação à concentração de Co^{++} , para se observar a mudança de cor, em casos de concentrações de Co^{++} mais baixas, a proporção de N_3^- deve ser muito maior e para que o fenômeno ocorra em soluções muito diluídas, o excesso de ions N_3^- deve ser realmente enorme. O pH também influe na reação, tendo-se verificado que soluções de pH relativamente baixo, de 4 a 6, se oxidam muito mais facilmente do que as de pH mais elevado. A adição de pequenas quantidades de ácido ascórbico provoca a volta da cor rosa-violeta das soluções primitivas. Verificamos que a coloração amarelo-castanha é parcialmente extraível com metil-etil-cetona, o único dos solventes pouco miscíveis com água por nós experimentados que apresenta tal propriedade.

As soluções aquoso-acetônicas de ions Co^{++} e N_3^- , como vimos, são bem menos estáveis do que as aquosas e a coloração azul original reaparece de soluções esverdeadas, ou castanhas, pela adição de hidroquinona ou ácido ascórbico.

O fenômeno da passagem gradativa da cor rosa-violeta para amarelo-castanha de soluções aquosas, acompanhada gradativamente pela mudança do espectro, é apresentado na figura 24.

Figura 24 — Oxidabilidade das soluções

Espectros de absorção de solução aquosa, da seguinte composição:
 $[\text{Co}(\text{ClO}_4)_2] = 2,5 \times 10^{-2} \text{M}$; $[\text{NaN}_3] = 2,7 \times 10^{-1} \text{M}$; $\text{pH} = 6,1$

- 1) Solução recém preparada
- 2) Após 20 dias de repouso ao abrigo da luz
- 3) Após 3 dias de exposição à luz, a contar das medidas registradas em 2)
- 4) Após 35 dias de exposição à luz, a contar das medidas registradas em 3)
- 5) Solução aquosa contendo aproximadamente 6×10^{-3} moles de $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ e 0,7 moles de NaN_3 por litro, completamente oxidada com dioxana contendo peróxido, após vários dias de repouso.

O espectro das soluções completamente oxidadas é formado por uma banda muito larga cujo máximo não pode ser localizado dentro das possibilidades experimentais de observação. A absorção é muito intensa nas regiões de comprimento de onda inferior a 400 m μ e, não sendo possível trabalhar com soluções muito diluídas, o estudo espectrofotométrico nessas regiões é muito limitado. Como já assinalamos, em meios muito diluídos não se observa o fenômeno da oxidação e deve ser acrescentado que a diluição de soluções concentradas e já oxidadas, provoca o descoramento rápido, impedindo assim obter medidas reproduzíveis. O uso de celas de absorção de espessura muito reduzida - de que não pudemos dispor - deveria permitir um estudo mais amplo

O descoramento de soluções diluídas constituiu séria dificuldade com que nos deparamos ao tentar levar a efeito um estudo espectrofotométrico sistemático para o esclarecimento da natureza dos compostos existentes em soluções oxidadas, nos moldes do que relatamos para o caso dos ions de cobalto divalente. Parecendo-nos tratar-se de um fenômeno de dissociação por diluição, investigamos a possibilidade de obter melhores resultados pela adição de um solvente orgânico, com o intuito de reprimir tal dissociação. Após várias tentativas, verificamos que soluções de baixa concentração de Co^{++} , quando diluídas com álcool metílico ou etílico e a seguir tratadas com algumas gotas de dioxana contendo peróxido, desenvolvem lentamente uma coloração amarela, a qual, após algumas horas, atinge o máximo de intensidade, mantendo-se estável durante algum tempo, para depois diminuir lentamente. Empregando acetona em lugar dos alcoois citados, fenômeno idêntico se observa, com a diferença de que o desenvolvimento inicial da cor é muito mais rápido, mas a estabilidade é menor. Entre álcool metílico e etílico, pareceu-nos proporcionar o primeiro o meio mais favorável para as experiências. O espectro de absorção dessas soluções apresenta o mesmo aspecto do obtido em meio aquoso. Note-se também, que há boa proporcionalidade entre os valores da extinção e a concentração de ions de cobalto, quando se varia esta última.

Diante desses achados, procuramos aplicar o método da variação contínua ao estudo de tais soluções, sem a intenção de

obter dados de precisão, mas apenas com o objetivo de conseguir possíveis indicações sobre a composição dos produtos da reação.

A figura 25a mostra os resultados de experiências feitas na presença de água e álcool metílico e a figura 25b, os conseguidos em meio aquoso-acetônico.

Vê-se claramente no primeiro gráfico, que em todos os comprimentos de onda escolhidos, as curvas sempre indicam a mesma proporção de 1:3 de cobalto para azoteto. Quando porém se usa acetona em lugar de álcool metílico, o resultado varia de acordo com o comprimento de onda e as curvas mostram a existência de compostos na proporção de 1:4, 1:5 e 1:6, sendo importante notar que a proporção crescente de N_3^- é revelada à medida que a observação se desloca para a região de maior absorção das soluções. No primeiro caso, entretanto, embora o próprio solvente possibilite o exame em comprimentos de onda ainda menores, ou seja, mesmo na região do ultravioleta, não há indícios de qualquer outra possibilidade de combinação, a não ser na proporção de 1:3.

Parece, pois, de importância primordial a natureza do meio dissolvente.

Juntamente com V. Grigoriu, várias tentativas foram feitas com o fim de isolar das soluções oxidadas um composto definido, com possibilidades de ser analisado. De tais soluções, obtém-se facilmente precipitados amarelo-castanhos com sais de tetrafenil-fosfônio e de arsênio, bem como com ferrodipiridila. Tais precipitados escurecem porém, mais ou menos rapidamente, dando massas de aspecto gomoso, aparentemente como resultado de uma destruição oxidativa, à custa do próprio cobalto(III). Com o auxílio de sais de alguns alcalóides foi possível isolar compostos de aspecto mais estável. O produto obtido pela precipitação com cloridrato de quinina, analisado, revelou a composição $[Co(N_3)_6] [C_{20}H_{25}N_2O_2]_3$. Este sal complexo é solúvel em acetona e em metil-etil-cetona, dissolventes em que apresenta um espectro de absorção com as mesmas características do já descrito para as soluções aquosas oxidadas de ions Co^{++} e N_3^- . Tentativas realizadas com o fim de obter sais pouco solúveis com ions metálicos, mostraram que com ions de tálio(I) pode ser precipitado

Figura 25 — Método da variação contínua aplicado a soluções oxidadas

a) $[Co(ClO_4)_2] + [NaN_3] = 3.0 \times 10^{-3} M$

Solvente: água — álcool metílico — Proporção em volume = 1/19

1) 300 mμ — 4) 450 mμ

2) 350 mμ — 5) 500 mμ

3) 380 mμ —

b) $[Co(ClO_4)_2] + [NaN_3] = 6.0 \times 10^{-4} M$

Solvente: água — acetona — Proporção em volume = 1/99

1) 360 mμ — 4) 430 mμ

2) 380 mμ — 5) 450 mμ

3) 400 mμ — 6) 500 mμ

um produto amarelo claro de muito pequena solubilidade e bastante explosivo quando aquecido.

Com relação à oxidabilidade de soluções de ions de cobalto e azoteto merece ser dado especial destaque ao fato por nós observado de que êsse processo de auto-oxidação é consideravelmente acelerado na presença de sulfitos. Comprovamos que as soluções de côr amarelo-castanha, obtidas pela ação de dióxido de enxôfre, sulfitos ou hidrogenosulfitos, apresentam o mesmo espectro de absorção das soluções aquosas oxidadas lentamente pelo oxigênio atmosférico. Também isolamos dessas soluções, por meio de cloridrato de quinina, um produto de propriedades idênticas ao sal $[\text{Co}(\text{N}_3)_6] [\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_2]_3$, já mencionado.

V - Considerações gerais.

O estudo espectrofotométrico revelou a formação sucessiva de vários complexos em soluções de ions Co^{++} e N_3^- , complexos êsses de composição idêntica à encontrada, pela grande maioria dos autores, para o caso da reação de VOGEL. Faltam-nos ainda elementos para dar base a explicações de ordem teórica, referentes à formação da coloração azul intensa em meio aquoso-orgânico, objetivo êsse porém que não tivemos em mira em nossas investigações. Parece lógico, todavia, em face dos nossos achados, aceitar em princípio a idéia de uma desidratação, admitida para o caso análogo dos complexos tiociânicos e para outros compostos de cobalto. O solvente orgânico, retirando água, permite o deslocamento dos equilíbrios sucessivos em direção ao complexo mais rico em azoteto, $[\text{Co}(\text{N}_3)_4]^-$, complexo êste que pela sua grande dissociação tem dificuldade em se formar em meio aquoso. Embora não se possam indicar as razões precisas das diferenças observadas entre os vários solventes usados, quanto ao poder dos mesmos no desenvolvimento da côr azul, ficou evidenciado que no seu aspecto qualitativo o fenômeno não depende da natureza do solvente.

Que seja realmente o ion $[\text{Co}(\text{N}_3)_4]^-$ o responsável pela coloração azul, foi revelado pelo confronto dos espectros de

soluções acetônicas de sais de fosfônio e arsônio desse anion - isolados de meio aquoso - com os de soluções aquoso-acetônicas contendo elevada concentração de azoteto. Também não é outra a conclusão a que conduz, nesse particular, um exame atento dos resultados obtidos pelo método da variação contínua no estudo do meio aquoso-acetônico. Efetivamente, como mostram as curvas das figuras 19 e 20, nas soluções em que a fração molar de azoteto é elevada existe praticamente um só complexo, $[\text{Co}(\text{N}_3)_4]^-$.

Outros produtos que algumas curvas indicam, apenas permanecem em soluções cuja concentração de azoteto não é suficiente para que se produza coloração azul intensa mediante a adição de acetona.

Com referência à reação de VOGEL é mister lembrar uma diferença já assinalada e que reside na impossibilidade de extrair a coloração azul por meio de solventes pouco miscíveis com água, quando se usa azoteto em lugar de tiocianato. Cumpre-nos frizar tal fato, em vista da importância que se procurou atribuir à solubilidade de grande número de tiocianatos em solventes orgânicos, para interpretar o fenômeno da desidratação e que levou a admitir um mecanismo segundo o qual a formação de uma atmosfera anidra ao redor do complexo - necessária para o aparecimento da cor azul - ocorreria como consequência da atração exercida pelos grupos tiociânicos, ligados ao átomo central, sobre as moléculas orgânicas. (34).

Não nos parece possível usar o mesmo argumento para explicar o processo de desidratação no caso da reação com azoteto e convem a esse respeito ainda mencionar que - de acordo com observações por nós feitas neste setor - são muito poucos os exemplos de azotetos extraíveis por solventes orgânicos.

É também importante assinalar as acentuadas diferenças existentes entre os espectros de absorção das soluções azuis, aquoso-orgânicas, obtidas nos dois casos. Estas diferenças mostram claramente que a idéia de associar o aparecimento da coloração azul com a configuração eletrônica do átomo central sem atribuir importância direta à natureza dos ligantes (34), não pode ser sustentada à base da observação experimental segundo

a qual o espectro de soluções azuis de sais de cobalto com selenocianato de potássio apresentam um máximo de absorção em 620 m μ , como ocorre nas soluções análogas obtidas com tiocianato. Queremos crer que esta coincidência - que aliás julgamos muito interessante - fale mais em favor da semelhança entre os grupos tiociânico e selenociânico do que em apóio à idéia aventada.

É interessante porém notar, que o espectro de soluções azuis obtidas pela adição de cianato de potássio a soluções de ions de cobalto(II), embora apresente um máximo de absorção localizado na região de 600 a 620 m μ , tem características muito semelhantes ao das soluções azuis obtidas com azoteto (Figura 26).

Sem desejar discutir êsse aspecto da questão, parece-nos oportuno lembrar que os ions CNO^- e N_3^- são isostéricos e que os valores de várias propriedades físicas de cianatos e azotetos diferem muito pouco entre si (59).

No exame comparativo dos vários aspectos da reação em estudo com a de VOGEL, ainda merece menção a influência do pH do meio. Os autores que investigaram a reação com ions SCN^- parece não terem dado maior importância a êsse fator, provavelmente por ser o ácido tiociânico um ácido forte. Empregando ions N_3^- , entretanto, não só o contróle da acidez se torna imprescindível, como já foi visto, devido à formação de ácido azotídrico pouco dissociado, mas também nos parece que não deva fugir à observação o fato assinalado ao relatar os resultados obtidos com o método da titulação espectrofotométrica, em que, passando de pH 6,5 para pH 5,0, se tornou bem menos evidente a presença do primeiro complexo ao mesmo tempo que aparecia ligeiramente acentuada a indicação do último.

Tais observações parecem sugerir a possibilidade de formação de ácidos pouco dissociados dos complexos mais ricos em N_3^- , ou mais propriamente, de um $[\text{Co}(\text{N}_3)_4]\text{H}_2$. O aumento da concentração dos ions de hidrogênio até certos limites, favoreceria assim a formação de um tal composto com o consequente deslocamento de todos os equilíbrios sucessivos. A maior concentração de $[\text{Co}(\text{N}_3)_4]^-$ tornaria mais rápida a passagem a $[\text{Co}(\text{N}_3)_6]^{3-}$, justificando o fato

Figura 26 — Espectros de absorção de soluções aquoso-acetônicas de ions de cobalto (II) com diferentes anions

$[\text{Co}(\text{ClO}_4)_2] = 4,0 \times 10^{-4} \text{M}$

1) $[\text{NaCN}] = 6,0 \times 10^{-1} \text{M}$; pH inicial = 5,7

2) $[\text{KSCN}] = 3,3 \times 10^{-1} \text{M}$ (Escala das ordenadas reduzida à metade)

3) KSeCN

4) KCNO

já relatado de que o abaixamento do pH favorece a oxidação das soluções.

Cremos que estes aspectos da reação merecem ser estudados com maior profundidade.

Uma diferença fundamental entre a reação que estudamos e a de VOGEL reside precisamente na oxidabilidade das soluções.

A coloração azul obtida com tiocianato é extremamente estável e não é possível conseguir por oxidação complexo tiociânico de cobalto(III). Ao contrário, mesmo a partir de compostos de cobalto trivalente, chega-se invariavelmente ao complexo azul de cobalto(II) pela adição de ions SCN^- (41).

O fenômeno da auto-oxidação lembra o que ocorre na reação de ions de cobalto com outro pseudo-haleta, isto é, com cianeto. Há porém uma diferença fundamental: o complexo que se forma, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^\equiv$, é extremamente estável, ao contrário do $[\text{Co}(\text{N}_3)_6]^\equiv$ que não resiste à diluição.

Não se pode deixar de dar especial destaque neste ponto à ação do dióxido de enxofre sobre soluções de ions Co^{++} e N_3^- .

O fato de um processo de oxidação ser acelerado pela adição de um redutor enérgico como o SO_2 pode ser surpreendente à primeira vista. Acreditamos entretanto estarmos aqui diante de um fenômeno análogo ao que foi estudado por FEIGL (60) com base em antiga observação, e utilizado por este autor para elaborar uma prova muito sensível para a identificação de SO_2 (61). Referimo-nos à oxidação do hidróxido de níquel(II) ao composto correspondente de níquel tetravalente, processo esse induzido pela auto-oxidação do SO_2 . Admite FEIGL, neste caso, a possível formação intermediária de um sulfito básico de níquel que seria oxidado em contato com o ar, quer no seu radical catiônico como no aniônico.

A respeito da ação do ácido sulfuroso como ativador de reações de oxidação, FEIGL cita ainda (60) os casos observados por outros autores, referentes à ação do SO_2 no descoloramento do índigo por sais de ferro(III) e por cloratos, bromatos e iodatos.

No caso da reação por nós relatada, estaríamos, pois, mais

uma vez diante de um fenômeno de reação induzida, em que a auto-oxidação do SO_2 ativaria a oxidação, pelo oxigênio do ar, do cobalto divalente a trivalente.

Não temos elementos para indicar um possível mecanismo para a reação, mas podemos afirmar que o oxigênio é necessário para que o fenômeno ocorra, pois, trabalhando em atmosfera de nitrogênio, não foi notada qualquer alteração das soluções violetas de Co^{++} e N_3^- pela ação de sulfitos.

Quanto às diferenças notadas no estudo espectrofotométrico das soluções oxidadas, ao passar do meio aquoso-alcoólico, para o aquoso-acetônico, parece-nos que devam ser atribuídas justamente à diversidade do solvente e às condições especiais em que foram realizadas as experiências. Convém talvez lembrar aqui o que foi observado no estudo de sais de cobalto(II) em solventes orgânicos, como no caso do cloreto de cobalto, em que KATZIN e GEBERT (62) mostraram, por exemplo, que a adição de quantidades crescentes de cloreto de lítio a perclorato de cobalto pode conduzir a compostos diferentes, com proporções variáveis de cobalto e cloro, conforme o solvente empregado. Esses autores concluem pela participação de moléculas do solvente como ligantes do átomo central em vários compostos.

VI - Algumas possibilidades de aplicação analítica da reação entre ions Co^{++} e N_3^- .

Se quisermos discutir os resultados das nossas investigações em relação às possibilidades de aplicação analítica, poderemos fazê-lo sob ângulos bastante diferentes. Em primeiro lugar surge natural a pergunta se, diante da semelhança da reação estudada com a de VOGEL, poderia apresentar alguma vantagem a substituição do tiocianato pelo azoteto na determinação de cobalto. São várias as razões que ainda levam a dar preferência à reação com ions SCN^- . Em desfavor do emprêgo de ions N_3^- bastaria lembrar, além da sensibilidade muito menor (comparem-se as curvas 1 e 2 da figura 26), a necessidade de estabilizar a côr mediante um antioxidante, a solubilidade muito mais baixa do azoteto de

sódio em acetona, a necessidade de controle do pH e a não extractibilidade da côr por meio de solventes orgânicos, fator êste importante na separação de interferências.

Se considerarmos, porém, o emprêgo de sais de arsênio ou de fosfônio, de côr estável, permitindo extrair sais do anion complexo $[\text{Co}(\text{N}_3)_4]^-$, a comparação com a reação análoga com SCN^- poderá não ser tão desfavorável como poderia, eventualmente, até resultar vantajosa. Não temos porém ainda dados seguros para poder opinar a êsse respeito. Iniciamos com V. Grigoriu um estudo amplo e sistemático sôbre o emprêgo analítico de sais de fosfônio, arsênio e estibônio tendo em vista principalmente o uso de ions azoteto e o aproveitamento das diferenças de solubilidade em solventes orgânicos que se manifestam com a variação dos ligantes do fósforo, arsênico ou antimônio. É lícito esperar que os resultados desta investigação venham a fornecer elementos para um melhor julgamento da conveniência ou não de se utilizar azoteto em lugar de tiocianato.

Há porém outro aspecto da reação entre ions Co^{++} e N_3^- que não encontra analogia na reação com SCN^- e que pode sugerir aplicações no território da identificação analítica. Queremos nos referir à já citada oxidabilidade do ion Co^{++} na presença de concentrações relativamente elevadas de N_3^- e ao poder de oxidação do produto formado.

Como vimos, ions de cobalto(II) podem ser facilmente oxidados na presença de ions N_3^- em meio ligeiramente ácido. Podemos acrescentar que o produto formado é capaz de oxidar a benzidina, ou homólogos, aos conhecidos produtos azuis de estrutura meriquinóide.

A oxidabilidade da benzidina e homólogos, como a o-tolidina, foi extensamente estudada e aplicada por FEIGL (63).

Ions Co^{++} em meio alcalino são oxidáveis a óxidos hidratados do cobalto trivalente, compostos êstes que por sua vez oxidam a benzidina ao citado produto azul. Êste caso foi investigado por FEIGL, juntamente com a reação análoga de outros ions, como os de Mn^{++} e Ce^{+++} , que também são passíveis de oxidação em meio alcalino com formação de compostos capazes de reagir igualmente com benzidina.

O fato de se poder obter com ions de cobalto(II), não mais em meio fortemente alcalino, mas em pH entre 4 e 6, mediante o emprêgo de azoteto, um composto capaz de exibir tal poder de oxidação, sugere logo a possibilidade de usar a reação como meio de identificação de cobalto, principalmente porque os ions de Mn^{++} e Ce^{+++} não reagem nestas condições, o mesmo acontecendo com ions Ag^+ e Tl^+ , que constituem interferências na prova de manganês descrita por FEIGL (64).

A adaptação da reação de oxidação para o fim de identificar pequenas concentrações de cobalto em forma de prova de toque, pode ser feita facilmente. Executando a prova em papel de filtro, com solução saturada de NaN_3 e mediante exposição a vapores de SO_2 , pode-se reconhecer com facilidade 0,5 μ de cobalto, numa diluição de 1:100.000. Obtem-se uma mancha amarela, que passa a azul pelo tratamento com uma solução de o-tolidina em ácido acético.

Em lugar de SO_2 poder-se-ia usar uma gota de dioxana, ou de outro solvente convenientemente escolhido, contendo peróxido. A reação decorre mais rapidamente e provavelmente a prova poderia alcançar maior sensibilidade, mas surge como inconveniente o fato de, na presença de certos ions metálicos, a o-tolidina ser oxidada com relativa facilidade ao produto azul pelo peróxido do solvente.

Quanto ao comportamento de outros cations pesados nesta prova, deve-se mencionar que ions de cobre(II) dão com excesso de azoteto de sódio complexos de côr amarelo-castanha, que porém não oxidam a o-tolidina ao composto azul, mas transformam essa substância em produtos de côr castanha pronunciada. Pequenas quantidades de cobalto, na presença de teores relativamente grandes de cobre, não podem, portanto, ser reconhecidas. Os ions de cobre podem porém ser removidos facilmente da maneira indicada por FEIGL (65), pela precipitação com tiocianato na presença de sulfito. Consegue-se assim identificar 5 μ de cobalto na presença de 1000 μ de cobre.

Azotetos solúveis produzem com ions de níquel uma coloração ligeiramente amarelada, que porém só chega a interferir na prova de cobalto quando o níquel se acha em concentrações muito

grandes. 5 μ g de cobalto podem ser identificados na presença de 1000 μ g de níquel.

Sais de urânio e de paládio também formam compostos de cor amarela com azoteto de sódio mas não impedem a identificação de cobalto.

A interferência dos ions de ferro(III), que como se sabe formam um complexo vermelho com N_3^- , é evitada da maneira usual, mediante o emprêgo de fluoretos.

Ions Cr^{+++} , Bi^{+++} , Pb^{++} , bem como Ag^+ , Mn^{++} e Ce^{+++} já mencionados, não interferem.

Compostos oxidantes naturalmente interferem, ou na reação com o-tolidina, como sucede com vanadatos, ou pela destruição do próprio azoteto, como ocorre com permanganatos, persulfatos e sais de cério(IV).

Mais interessante do que para a identificação de cobalto, nos parece a possibilidade de aplicar a reação descrita no reconhecimento de SO_2 . Executando a prova em papel de filtro, da maneira que será descrita mais adiante, pode-se reconhecer 0,5 μ g de NaHSO_3 , numa diluição de 1:100.000, o que, calculado em SO_2 , corresponde a 0,3 μ g.

Sulfetos interferem devido à formação de CoS preto, mas podem ser facilmente removidos por precipitação, por exemplo, com ions de chumbo ou de cádmio. Tiosulfatos em grande concentração inibem a reação por formarem com ions Co^{++} complexos relativamente estáveis. Pode-se todavia, sem qualquer modificação das condições indicadas para a prova, reconhecer a presença de 1 g de NaHSO_3 por litro, numa solução 0,1N de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, que contem 25 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ por litro. Menores proporções de sulfito são reconheáveis se se eliminar o tiosulfato, como é feito por FEIGL (66), pela adição de cloreto de mercúrio. A prova, porém, não poderá mais ser feita de maneira direta porque os ions Hg^{++} dão com o-tolidina uma cor amarelada capaz de mascarar a reação, mas a presença de sulfito pode ser verificada provocando a evolução do SO_2 , mediante a adição de um ácido e recebendo os vapores desenvolvidos sobre papel de filtro umedecido com solução de ions de cobalto e azoteto.

A prova de reconhecimento de sulfitos pode porém também ser feita com o aproveitamento da reação de soluções contendo ions Co^{++} e N_3^- com piridina.

A formação de um composto de adição de azoteto de cobalto com piridina já fora revelada por DENNIS e ISHAM (9) que atribuíram ao produto a fórmula $6\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Co}(\text{N}_3)_2$. Verificamos que, análogamente ao que sucede com o complexo $[\text{Co}(\text{Py})_4(\text{SCN})_2]$ obtido com ions tiociânicos e de largo emprêgo analítico (67), o composto com azoteto é extraível por grande número de solventes orgânicos. Observamos ainda que também neste caso o SO_2 facilita a oxidação do cobalto, continuando o produto formado a ser extraível pelos diversos solventes. (Deve ser mencionado, que mesmo na ausência de N_3^- , ions de cobalto(II) em soluções contendo piridina e sulfitos, passam facilmente ao estado trivalente. O produto formado porém não é extraível).

Pode-se basear, portanto, o reconhecimento de SO_2 no fenômeno que acabamos de descrever.

Verificamos que empregando metil-isobutil-carbinol como meio de extração, pode-se perceber a presença de 0,5% de NaHSO_3 pelo simples aparecimento de coloração amarela na camada orgânica, em contraste com a tonalidade rosa que aparece na ausência de SO_2 e que é devida ao composto do cobalto divalente.

A prova assim executada, apresenta a vantagem sobre a anteriormente descrita, de que na presença de tiosulfato, pode ser realizada de maneira direta, logo após a eliminação deste ion por meio de cloreto de mercúrio, pois os ions de mercúrio não interferem na reação, sempre que haja excesso suficiente de piridina e de azoteto. Também cianetos, que podem ter interferência na prova, são retidos pelo cloreto de mercúrio. Naturalmente, sulfetos solúveis poderão ser eliminados por precipitação, em forma de HgS .

A indução da oxidação dos ions Co^{++} por SO_2 , na presença de ions N_3^- , aliada à extractibilidade do composto piridínico, sugere ainda a possibilidade de utilizar o fenômeno para o reconhecimento de ions azoteto.

Como vimos, a citada ação do SO_2 (bem como de solventes contendo peróxidos) sobre soluções de ions Co^{++} e N_3^- somente

se verifica em casos em que a concentração de N_3^- se encontre em excesso relativamente à de Co^{++} , Não é pois possível - como foi comprovado experimentalmente - inverter as condições estabelecidas no reconhecimento de ions de cobalto, para, com a mesma reação, identificar azoteto. O meio orgânico, porém, diminuindo sensivelmente a dissociação dos complexos formados, poderia criar condições mais favoráveis, principalmente se o composto se dissolvesse em líquidos pouco miscíveis com água. Ao que observamos, esta propriedade não ocorre, a não ser em mínima escala, com metil-etil-cetona. No entanto, na reação com piridina, o coeficiente de extração do composto em vários solventes é extremamente favorável e poderia contribuir para a viabilidade da prova. Efetivamente, verificamos que pequenas concentrações de NaN_3 podem ser percebidas ao serem adicionadas a soluções de ions de cobalto, piridina e sulfito, após agitação com um solvente apropriado, pelo aparecimento de côr amarelada na camada orgânica. A mesma prova realizada com tiocianato for^{necessária} uma coloração rosa bem diferente. O problema a ser resolvido é o do reconhecimento de pequenas concentrações de azoteto na presença de teores elevados de tiocianato, além do estabelecimento de condições que permitam tornar a prova de alta sensibilidade. Este problema será por nós estudado.

Como decorrência lógica das propriedades descritas em relação à oxidabilidade das soluções de ions Co^{++} e N_3^- , deveria ser tentada a aplicação da reação para o reconhecimento da presença de peróxidos em solventes orgânicos. Fizemos algumas experiências nesse sentido, mas não demos prosseguimento às mesmas, por termos verificado, com éter etílico, que a prova seria muito menos sensível do que a usualmente empregada, baseada na oxidação de iodeto a iodo.

Finalmente, seja mencionado, que o elevado coeficiente de extração em solventes orgânicos deixa aberta a possibilidade de estudar a aplicação da reação para determinações microanalíticas por via colorimétrica.

PARTE EXPERIMENTAL

Em todas as medidas espectrofotométricas usamos sempre soluções de perclorato de cobalto. A acidez foi regulada por meio de ácido perclórico e a força iônica sempre acertada pela adição de perclorato de sódio ou de lítio. Evitamos assim a presença de qualquer anion estranho à reação além do perclórico, pois, como é sabido, a tendência do ion ClO_4^- a entrar em complexos é quase nula, ao passo que o mesmo não acontece com outros anions.

As soluções de perclorato de cobalto foram preparadas pelo tratamento de ácido perclórico com carbonato de cobalto em excesso e subsequente filtração após aquecimento (68), e foram analisadas por via gravimétrica mediante o emprêgo de α -nitroso- β -naftol (69). Dessas soluções foram obtidas todas as demais por diluição conveniente. O azoteto de sódio usado (Baker) foi purificado por dissolução em pequeno volume de água e precipitação, após filtração, por meio de álcool etílico.

Perclorato de sódio foi preparado e purificado de acordo com indicações da literatura com ligeiras modificações (70). Perclorato de lítio nos foi cedido gentilmente por colegas que o prepararam e purificaram de acordo com processo próprio (71).

Como solventes foram sempre usados produtos comerciais, após purificação, destilação e secagem.

Os demais reagentes ocasionalmente usados - todos de pureza analítica - foram empregados sem ulteriores purificações.

As medidas espectrofotométricas foram executadas em aparelho Beckman, modelo DU, utilizando celas de 1,00 cm de espessura, de Corex ou de Silica, de acordo com a região de observação. As medidas foram feitas dentro de pequenos intervalos de comprimento de onda, geralmente de 5 em 5 m μ e, às vezes, nas regiões de absorção máxima, quando possível, de 2 em 2 m μ .

As medidas de soluções de elevado poder de absorção foram sempre feitas pelo método diferencial, tomando como solução de referência a imediatamente inferior na respectiva série. Em tais casos, bem como na grande maioria dos exemplos estudados, os va-

lores adotados representam médias de duas a quatro medidas independentes.

Devido ao grande número de gráficos incluídos no trabalho, julgamos supérfluo reproduzir aqui os valores das medidas espectrofotométricas correspondentes aos diversos exemplos ou a casos análogos. Deixaremos pois de apresentar os dados numéricos referentes aos estudos relatados no primeiro tópico, sob o título "Características principais da reação entre ions Co^{++} e N_3^- ", que são amplamente ilustrados em doze figuras. Quanto à matéria exposta no segundo tópico, "Estudo da natureza das soluções de ions Co^{++} e N_3^- por via espectrofotométrica", também não daremos todos os valores determinados nos vários comprimentos de onda para cada caso específico, mas nos limitaremos a apresentar os dados mais importantes e necessários para um melhor julgamento e controle dos fenômenos descritos. O mesmo critério será seguido em relação a outras partes.

I - Natureza das soluções aquosas contendo $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ e NaN_3

1. Método da variação contínua

Nos exemplos abaixo, os símbolos têm o seguinte significado:

I = força iônica ($I = 1/2 \sum c_i z_i^2$)

x = fração molar de NaN_3

$Y = E - E'$, para o comprimento de onda correspondente ao respectivo índice, entendendo-se por E ($E = \log(I_0/I_t)$) o valor da extinção determinado para a solução em estudo e por E' o valor calculado para a mesma solução, na suposição de que não ocorra reação entre os ions Co^{++} e N_3^- .

a)

x	Y ₂₈₀	Y ₂₉₀	Y ₃₀₀	Y ₄₀₀	Y ₅₁₀	Y ₅₂₀	Y ₅₆₀
0,08	0,033	0,033	0,300	0,004	0,018	0,017	0,006
0,17	0,484	0,535	0,472	0,009	0,036	0,030	0,012
0,25	0,670	0,735	0,634	0,013	0,048	0,046	0,020
0,33	0,803	0,890	0,764	0,016	0,057	0,055	0,026
0,42	0,870	0,964	0,843	0,019	0,061	0,060	0,029
0,45	0,890	0,995	0,875	0,021	0,063	0,061	0,030
0,50	0,906	1,022	0,913	0,022	0,064	0,062	0,031
0,55	0,885	1,003	0,875	0,022	0,063	0,062	0,031
0,58	0,865	0,982	0,850	0,021	0,062	0,063	0,032
0,67	0,805	0,922	0,647	0,019	0,059	0,059	0,030
0,75	0,690	0,800	0,514	0,016	0,053	0,053	0,025
0,83	0,490	0,590	0,307	0,012	0,039	0,039	0,019
0,92	0,228	0,309	0,037	0,006	0,020	0,021	0,010

b)

x	Y ₄₈₀	Y ₅₁₂	Y ₅₄₀	Y ₅₆₀	Y ₅₈₀	Y ₆₀₀
0,08	0,175	0,245	0,195	0,098	0,035	0,015
0,17	0,337	0,956	0,382	0,200	0,076	0,031
0,25	0,460	0,645	0,530	0,301	0,115	0,050
0,33	0,553	0,760	0,663	0,375	0,154	0,062
0,42	0,629	0,869	0,770	0,446	0,187	0,075
0,50	0,686	0,963	0,854	0,492	0,207	0,084
0,55	0,685	0,960	0,868	0,505	0,215	0,090
0,58	0,678	0,950	0,876	0,510	0,223	0,092
0,67	0,616	0,882	0,827	0,511	0,233	0,097
0,75	0,531	0,769	0,745	0,468	0,213	0,090
0,83	0,411	0,603	0,590	0,381	0,181	0,080
0,92	0,240	0,340	0,347	0,232	0,116	0,053

c)

$[\text{Co}(\text{ClO}_4)_2] + [\text{NaN}_3] = 9,0 \times 10^{-2} \text{M}$; pH = 5,0 ; I = 0,3 ;
2 mg ac. ascórbico/ml.

x	Y ₄₈₀	Y ₅₀₀	Y ₅₁₂	Y ₅₃₀	Y ₅₆₀	Y ₅₈₀
0,08	0,020	0,027	0,032	0,030	0,025	0,004
0,17	0,041	0,054	0,060	0,059	0,038	0,010
0,25	0,060	0,074	0,034	0,082	0,046	0,015
0,33	0,076	0,096	0,105	0,107	0,051	0,019
0,42	0,088	0,112	0,122	0,118	0,055	0,022
0,50	0,093	0,122	0,127	0,122	0,058	0,024
0,55	0,090	0,118	0,124	0,120	0,059	0,024
0,58	0,087	0,113	0,121	0,119	0,059	0,023
0,67	0,077	0,102	0,109	0,107	0,054	0,021
0,75	0,067	0,088	0,096	0,095	0,049	0,019
0,83	0,051	0,063	0,079	0,072	0,040	0,016
0,92	0,038	0,036	0,039	0,041	0,023	0,010

d)

$[\text{Co}(\text{ClO}_4)_2] + [\text{NaN}_3] = 5,0 \times 10^{-2} \text{M}$; pH = 6,5 ; I = 0,5

x	Y ₄₈₀	Y ₅₁₂	Y ₅₄₀	Y ₅₆₀
0,10	0,008	0,013	0,008	0,004
0,20	0,018	0,024	0,016	0,009
0,30	0,024	0,032	0,024	0,014
0,40	0,027	0,038	0,032	0,018
0,50	0,029	0,041	0,037	0,021
0,60	0,028	0,038	0,032	0,019
0,70	0,025	0,032	0,025	0,017
0,80	0,017	0,024	0,019	0,013
0,90	0,012	0,013	0,009	0,009

e)

$$[\text{Co}(\text{ClO}_4)_2] + [\text{NaN}_3] = 2,5 \times 10^{-2} \text{M} ; \text{pH} = 6,5 ; I = 0,25$$

x	Y ₅₁₂	Y ₅₂₀
0,10	0,005	0,006
0,20	0,007	0,009
0,30	0,011	0,013
0,40	0,013	0,014
0,50	0,014	0,015
0,60	0,013	0,014
0,70	0,011	0,013
0,80	0,007	0,010
0,90	0,004	0,008

2. Método da titulação espectrofotométrica

a)

$$[\text{Co}(\text{ClO}_4)_2] = 5,0 \times 10^{-2} \text{M} ; \text{pH} = 5,0 ; I = 0,7$$

$[\text{N}_3^-]/[\text{Co}^{++}]$	E ₅₁₀	E ₅₁₂	E ₅₂₀
0,23	0,290	0,290	0,279
0,34	0,316	0,315	0,306
0,46	0,337	0,338	0,330
0,57	0,366	0,366	0,360
0,68	0,387	0,387	0,380
0,82	0,409	0,411	0,404
1,14	0,472	0,474	0,469
1,17	0,490	0,494	0,488
1,40	0,518	0,523	0,520
1,70	0,569	0,572	0,577
1,95	0,610	0,615	0,618
2,30	0,658	0,663	0,674
2,50	0,691	0,695	0,705
2,85	0,745	0,750	0,760
3,10	0,765	0,770	0,791
3,42	0,799	0,813	0,830

3,70	0,841	0,854	0,886
4,00	0,864	0,872	0,900
4,15	0,903	0,907	0,956
4,56	0,920	0,927	0,959
5,00	0,960	0,967	1,013
5,70	1,020	1,035	1,086

b)

$$[\text{Co}(\text{ClO}_4)_2] = 5,0 \times 10^{-2} \text{M} ; \text{pH} = 6,5 ; I = 0,7$$

$[\text{N}_3^-]/[\text{Co}^{++}]$	E_{510}	E_{512}	E_{520}
0,15	0,270	0,270	0,260
0,58	0,342	0,344	0,334
0,78	0,381	0,382	0,375
0,97	0,414	0,416	0,410
1,07	0,420	0,422	0,414
1,26	0,457	0,461	0,456
1,36	0,468	0,472	0,468
1,60	0,500	0,504	0,506
1,86	0,538	0,541	0,553
2,43	0,606	0,608	0,623
2,90	0,648	0,660	0,682
3,39	0,697	0,699	0,721
3,90	0,752	0,746	0,793
4,46	0,796	0,801	0,840
4,90	0,823	0,832	0,884
5,80	0,903	0,903	0,959
6,30	0,932	0,940	0,997
6,80	0,960	0,982	1,050
7,80	1,025	1,043	1,102
9,70	1,174	1,194	1,260

3. Método do logaritmo limite

a)

$$[\text{Co}(\text{ClO}_4)_2] = 5,0 \times 10^{-2} \text{M} ; \text{pH} = 6,1 ; I = 1,0$$

$\frac{[\text{NaN}_3]}{x10^3}$	$\log [\text{NaN}_3] + 3$	$\log E_{500} + 3$	$\log E_{510} + 3$	$\log E_{520} + 3$
3,0	0,477	0,778	1,000	0,845
5,0	0,698	1,176	1,230	1,204
7,0	0,845	1,342	1,380	1,362
10	1,000	1,491	1,544	1,518
12	1,079	1,574	1,633	1,603
15	1,176	1,677	1,732	1,707
20	1,301	1,805	1,857	1,832

b)

$$[\text{NaN}_3] = 1,0 \times 10^{-1} \text{M} ; \text{pH} = 6,3 ; I = 1,0$$

$\frac{[\text{Co}(\text{ClO}_4)_2]}{x10^3}$	$\log [\text{Co}^{++}] + 3$	$\log E_{520} + 3$	$\log E_{540} + 3$	$\log E_{560} + 3$
1,0	0,000	1,146	1,079	0,845
2,0	0,301	1,462	1,362	1,146
3,0	0,477	1,623	1,556	1,301
5,0	0,698	1,845	1,775	1,538
6,0	0,778	1,924	1,853	1,623
7,0	0,845	1,991	1,920	1,690
8,0	0,903	2,045	1,978	1,748
9,0	0,954	2,093	2,031	1,805

II - Estudo espectrofotométrico de soluções aquoso-acetônicas,
contendo $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ e NaN_3

1. Método da variação contínua

a)

$[\text{Co}(\text{ClO}_4)_2] + [\text{NaN}_3] = 2,2 \times 10^{-2} \text{M}$; ac.ascórbico:
2 mg/ml ; meio aquoso inicial, pH = 5,0 ; propor
ção em volume de água e acetona = 1 : 4,2.

x	Y_{510}	Y_{540}	Y_{560}	Y_{600}	Y_{650}	Y_{680}
0,17	0,030	0,039	0,022	0,006	0,004	0,002
0,33	0,058	0,072	0,053	0,025	0,049	0,046
0,42	0,071	0,088	0,066	0,038	0,074	0,060
0,50	0,083	0,100	0,086	0,050	0,105	0,115
0,58	0,078	0,102	0,105	0,052	0,168	0,179
0,67	0,070	0,103	0,110	0,100	0,240	0,258
0,75	0,058	0,084	0,102	0,162	0,312	0,360
0,78		0,090	0,097	0,198	0,386	0,407
0,81				0,220	0,396	0,406
0,83	0,042	0,068	0,090	0,195	0,374	0,382
0,87		0,062	0,080	0,170	0,345	0,347
0,92	0,020	0,041	0,062	0,110	0,282	0,280
0,95	0,013	0,026	0,040	0,075	0,180	0,187

b)

$[\text{Co}(\text{ClO}_4)_2] + [\text{NaN}_3] = 9,0 \times 10^{-2} \text{M}$; ác.ascórbico
= 2 mg/ml; meio aquoso inicial, pH = 5,0 ; pro-
porção em volume de água e acetona = 1:3,3.

x	Y_{512}	Y_{560}	Y_{625}	Y_{650}	Y_{680}	Y_{685}
0,17	0,134	0,080	0,014	0,012	0,012	0,011
0,33	0,162	0,198	0,146	0,160	0,150	0,140
0,42	0,319	0,323	0,349	0,442	0,434	0,424
0,50	0,360	0,417	0,593	0,790	0,791	0,793
0,58	0,359	0,495	0,850	1,28	1,26	1,23

0,67	0,318	0,527	1,12	1,64	1,63	1,61
0,75	0,268	0,544	1,46	1,98	2,05	2,06
0,78		0,452	1,60	2,21	2,38	2,40
0,81			1,64	2,25	2,40	2,40
0,83	0,189	0,482	1,58	2,09	2,31	2,25
0,87		0,440	1,48	2,00	2,18	2,12
0,92	0,090	0,337	1,15	1,55	1,73	1,75
0,95	0,049	0,213	0,877	1,39	1,45	1,44

- - - - -

III - Isolação do ion complexo $[\text{Co}(\text{N}_3)_4]^-$ de soluções aquosas
na forma dos sais de fosfônio e de arsônio,
 $[\text{Co}(\text{N}_3)_4] [(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2$ e $[\text{Co}(\text{N}_3)_4] [(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]_2$

Nestas experiências foi usado sulfato de cobalto em lugar de perclorato a fim de evitar a precipitação deste último ion pelos cations fosfônio ou arsônio.

Na preparação dos dois compostos foram empregadas, respectivamente, soluções aquosas saturadas de brometo de tetrafenil-fosfônio e de cloreto de tetrafenil-arsônio, que foram adicionadas aos poucos a soluções ligeiramente ácidas - pH ao redor de 5 - contendo concentrações de NaN_3 cerca de quinze vezes superiores às de CoSO_4 .

Em ambos os casos foram obtidos precipitados intensamente coloridos de azul e de aspecto cristalino. Depois de secos ao ar e em dessecador, apresentaram idênticas propriedades de solubilidade com relação a vários solventes orgânicos, sendo solúveis em acetona, metil-etil-cetona, clorofórmio e insolúveis em benzeno, álcool etílico, acetato de etila e tetracloreto de carbono.

Ambos os produtos foram recristalizados pela adição de tetracloreto de carbono às suas soluções acetônicas. Foram obtidos cristais muito bem formados, de cor azul e brilho muito pronunciado. Vistos ao microscópio revelam hábito prismático e apresentam birrefringência.

Os dois sais fundem sem decomposição, formando líquidos

azuis e transparentes.

Análise: N calculado = 18,56% ; N encontrado = 18,48%.

Análise: N calculado = 16,90% ; N encontrado = 17,01%

IV - Determinação da constante de estabilidade do ion complexo $[\text{Co}(\text{N}_3)]^+$

1. Método de McCONNELL e DAVIDSON

As medidas espectrofotométricas para a determinação da extinção, E, de cada solução, foram feitas contra uma solução $5,0 \times 10^{-3}\text{M}$ de NaN_3 de idêntico pH e mesma força iônica (I).

Todas as soluções de $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$, isentas de NaN_3 , cuja extinção, E', foi determinada, também foram preparadas de maneira a possuir os mesmos valores de pH e de I das soluções em estudo.

Nos casos das soluções mais concentradas, na região de 500 a 520 $\text{m}\mu$, em que a absorção do NaN_3 é nula, os valores experimentais são os de E - E', sendo os de E, calculados.

Os valores da constante de estabilidade (K), em todos os casos, não foram determinados por via gráfica, mas calculados a partir das equações das retas obtidas aplicando o método das médias aos dados experimentais.

Os símbolos a e b indicam, respectivamente, as molaridades de $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ e de NaN_3 .

a)

280 mμ.

a	E	(E-E')	ab x10 ³	ab/(E-E') x10 ³
0,05	0,251	0,244	0,25	1,02
0,10	0,409	0,395	0,50	1,26
0,15	0,526	0,505	0,75	1,48
0,20	0,615	0,587	1,00	1,70
0,25	0,684	0,649	1,25	1,93
0,30	0,745	0,703	1,50	2,13

pH = 6,1

I = 1,0

b = 5,0x10⁻³

K = 5,40

b)

290 mμ.

a	E	(E-E')	ab x10 ³	ab/(E-E') x10 ³
0,05	0,275	0,269	0,25	0,93
0,10	0,446	0,433	0,50	1,15
0,15	0,573	0,554	0,75	1,35
0,20	0,678	0,653	1,00	1,53
0,25	0,743	0,712	1,25	1,75
0,30	0,815	0,778	1,50	1,93

pH = 6,1

I = 1,0

b = 5,0x10⁻³

K = 5,29

c).

300 mμ.

a	E	(E-E')	ab x10 ³	ab/(E-E') x10 ³
0,05	0,244	0,238	0,25	1,05
0,10	0,398	0,387	0,50	1,29
0,15	0,510	0,493	0,75	1,52
0,20	0,602	0,579	1,00	1,73
0,25	0,663	0,634	1,25	1,97
0,30	0,722	0,688	1,50	2,18

pH = 6,1

I = 1,0

b = 5,0x10⁻³

K = 5,32

d)

500 mμ.

a	E	(E-E')	ab x10 ³	ab/(E-E') x10 ²
0,05	0,244	0,012	0,25	2,05
0,10	0,483	0,020	0,50	2,50
0,15	0,721	0,025	0,75	2,92
0,20	0,956	0,030	1,00	3,37
0,25	1,191	0,033	1,25	3,79
0,30	1,426	0,036	1,50	4,20

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 6,1 \\ I &= 1,0 \\ b &= 5,0 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

$$K = \underline{5,32}$$

e)

510 mμ.

a	E	(E-E')	ab x10 ³	ab/(E-E') x10 ²
0,05	0,258	0,015	0,25	1,65
0,10	0,509	0,024	0,50	2,05
0,15	0,756	0,030	0,75	2,50
0,20	1,004	0,036	1,00	2,76
0,25	1,248	0,040	1,25	3,12
0,30	1,495	0,043	1,50	3,50

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 6,1 \\ I &= 1,0 \\ b &= 5,0 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

$$K = \underline{5,22}$$

f)

520 mμ.

a	E	(E-E')	ab x10 ³	ab/(E-E') x10 ²
0,05	0,246	0,013	0,25	1,95
0,10	0,487	0,021	0,50	2,35
0,15	0,726	0,027	0,75	2,78
0,20	0,963	0,031	1,00	3,23
0,25	1,199	0,034	1,25	3,67
0,30	1,435	0,037	1,50	4,05

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 6,1 \\ I &= 1,0 \\ b &= 5,0 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

$$K = \underline{5,37}$$

2. Método das soluções correspondentes de J.BJERRUM

Os valores de E usados no cálculo da expressão $E/\bar{c}_0$ representam a diferença de extinção entre a solução examinada e outra de igual concentração de Co^{++} , idêntico pH e mesma força iônica, isenta de NaN_3 .

Os pontos referentes às diversas "soluções correspondentes" em que nos baseamos para calcular a constante K, não foram localizados por via gráfica, mas calculados a partir das equações das retas obtidas pela aplicação do método dos quadrados mínimos aos dados experimentais.

a)

280 mμ. pH = 6,1 ; I = 1,0

i) $[\text{Co}(\text{ClO}_4)_2] = 5,0 \times 10^{-2} \text{M}$ — ii) $[\text{Co}(\text{ClO}_4)_2] = 2,0 \times 10^{-1} \text{M}$

$[\text{NaN}_3]$ $\times 10^3$	E/ c_0	$[\text{NaN}_3]$ $\times 10^3$	E/ c_0
3,0	3,13	5,0	3,19
5,0	5,44	7,0	4,31
7,0	7,30	10	6,38
10	10,4	15	9,43

b)

290 mμ. pH = 6,1 ; I = 1,0

i) $[\text{Co}(\text{ClO}_4)_2] = 5,0 \times 10^{-2} \text{M}$ — ii) $[\text{Co}(\text{ClO}_4)_2] = 2,0 \times 10^{-1} \text{M}$

$[\text{NaN}_3]$ $\times 10^3$	E/ c_0	$[\text{NaN}_3]$ $\times 10^3$	E/ c_0
3,0	3,60	5,0	3,42
5,0	5,70	7,0	4,84
7,0	8,00	10	6,89
10	11,3	15	10,2

c)

300 mμ. pH = 6,1 ; I = 1,0

i) $[\text{Co}(\text{ClO}_4)_2]$ $[\text{NaN}_3]$ $\times 10^3$	$\frac{E}{c_0}$	ii) $[\text{Co}(\text{ClO}_4)_2]$ $[\text{NaN}_3]$ $\times 10^3$	$\frac{E}{c_0}$
3,0	3,18	5,0	3,07
5,0	5,04	7,0	4,24
7,0	7,07	10	5,97
10	9,96	15	9,00

d)

500 mμ. pH = 6,1 ; I = 1,0

i) $[\text{Co}(\text{ClO}_4)_2]$ $[\text{NaN}_3]$ $\times 10^3$	$\frac{E}{c_0}$	ii) $[\text{Co}(\text{ClO}_4)_2]$ $[\text{NaN}_3]$ $\times 10^3$	$\frac{E}{c_0}$
3,0	0,18	5,0	0,18
5,0	0,30	7,0	0,25
7,0	0,41	10	0,36
10	0,60	15	0,53

e)

510 mμ. pH = 6,1 ; I = 1,0

i) $[\text{Co}(\text{ClO}_4)_2]$ $[\text{NaN}_3]$ $\times 10^3$	$\frac{E}{c_0}$	ii) $[\text{Co}(\text{ClO}_4)_2]$ $[\text{NaN}_3]$ $\times 10^3$	$\frac{E}{c_0}$
3,0	0,20	5,0	0,20
5,0	0,34	7,0	0,28
7,0	0,48	10	0,41
10	0,70	15	0,62

f)

520 mμ. pH = 6,1 ; I = 1,0

i) $[\text{Co}(\text{ClO}_4)_2]$ $[\text{NaN}_3]$ $\times 10^3$	$\frac{E}{c_0}$	ii) $[\text{Co}(\text{ClO}_4)_2]$ $[\text{NaN}_3]$ $\times 10^3$	$\frac{E}{c_0}$
3,0	0,18	5,0	0,18
5,0	0,30	7,0	0,26
7,0	0,44	10	0,37
10	0,62	15	0,55

λ m μ	C_A^1 C_A^2 $\times 10^2 M$	C_B^1 C_B^2 $\times 10^3 M$	$\bar{n}$ $\times 10^2$	B $\times 10^3$	K $\times 10$	1/K*
280	5,0 20	5,00 8,33	2,22	3,89	1,71	5,85
	5,0 20,0	6,00 10,0	2,67	4,67	1,70	5,88
290	5,0 20	5,00 8,34	2,22	3,89	1,71	5,85
	5,0 20	6,00 10,0	2,67	4,67	1,70	5,88
300	5,0 20	5,00 8,35	2,24	3,88	1,70	5,88
	5,0 20	5,98 10,0	2,68	4,65	1,69	5,91
500	5,0 20	5,00 8,38	2,26	3,87	1,68	5,95
	5,0 20	5,96 10,0	2,69	4,62	1,67	5,99
510	5,0 20	5,00 8,38	2,25	3,87	1,68	5,95
	5,0 20	5,97 10,0	2,69	4,63	1,67	5,99
520	5,0 20	5,0 8,39	2,26	3,87	1,67	5,99
	5,0 20	5,96 10,0	2,70	4,61	1,66	6,01

* K = constante de dissociação
1/K = constante de estabilidade

- - - - -

V - Estudo espectrofotométrico das soluções oxidadas

1. Método da variação contínua

a) Soluções aquoso-alcoólicas (álcool metílico)

Todas as amostras foram preparadas a partir de soluções aquosas contendo a proporção correspondente de $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ e NaN_3 . A 0,5 ml de solução aquosa adicionaram-se cerca de 8 ml de álcool metílico e, a seguir, 0,5 ml de dioxana contendo peróxido, para depois levar ao volume final de 10,0 ml com álcool metílico.

Verificamos que procedendo da maneira descrita a côr se desenvolve muito lentamente, sendo necessárias pelo menos cinco horas para alcançar o valor máximo de absorção em cada comprimento de onda. Fizemos por isso, todas as leituras após intervalos de tempo rigorosamente iguais. Os dados abaixo resultam de medidas obtidas após sete horas de repouso à temperatura do ambiente (25 a 27°C). Os mesmos resultados foram confirmados após dez horas de repouso, tendo-se observado a queda dos valores somente depois de aproximadamente quinze horas.

$[\text{Co}(\text{ClO}_4)_2] + [\text{NaN}_3] = 3,0 \times 10^{-3} \text{M}$; meio aquoso inicial, pH = 6,1

x	Y ₂₈₀	Y ₃₀₀	Y ₃₂₀	Y ₃₅₀	Y ₃₈₀	Y ₄₃₀	Y ₄₅₀	Y ₅₀₀
0,58	0,540	0,504	0,432	0,290	0,220	0,160	0,120	0,048
0,67	0,788	0,775	0,676	0,490	0,398	0,270	0,280	0,118
0,70	0,950	0,920	0,800	0,600	0,490	0,340	0,260	0,142
0,75	1,125	1,092	0,939	0,743	0,602	0,413	0,330	0,172
0,78	0,980	0,940	0,845	0,680	0,532	0,375	0,300	0,158
0,81	0,900	0,852	0,764	0,620	0,488	0,342	0,280	0,146
0,83	0,804	0,765	0,699	0,550	0,444	0,311	0,252	0,132
0,87	0,699	0,652	0,580	0,466	0,377	0,268	0,218	0,114
0,92	0,398	0,374	0,344	0,255	0,208	0,210	0,118	0,064
0,95	0,252	0,240	0,200	0,160	0,120	0,134	0,070	0,039

b) Soluções aquoso-acetônicas

As amostras foram obtidas a partir de 0,1 ml de solução aquosa, pela adição de cerca de 9 ml de acetona, seguidos de

0,25 ml de dioxana contendo peróxido, para finalmente completar o volume de 10,0 ml com acetona.

O desenvolvimento da cor, ao contrário do que ocorre no caso anterior, é bastante rápido, mas também é rápido o descoramento. As medidas utilizadas foram efetuadas após 20 minutos de repouso, tendo sido controladas e confirmadas quinze minutos mais tarde. O descoramento teve início após cerca de uma hora. Foi porém notado, dentro do espaço de duas horas, que os valores da extinção das diferentes soluções guardam entre si a mesma posição relativa sempre que as medidas sejam efetuadas em intervalos de tempo exatamente iguais. As soluções de fração molar de NaN_3 inferior a 0,58, turvam-se poucos minutos após a preparação.

$[\text{Co}(\text{ClO}_4)_2] + [\text{NaN}_3] = 6,0 \times 10^{-4} \text{M}$; meio aquoso inicial, pH = 5,7

x	Y_{350}	Y_{360}	Y_{380}	Y_{400}	Y_{430}	Y_{450}	Y_{480}	Y_{500}
0,67	0,321	0,301	0,266	0,229	0,180	0,136	0,092	0,072
0,70	0,460	0,470	0,401	0,322	0,245	0,174	0,120	0,095
0,75	0,740	0,670	0,541	0,430	0,304	0,220	0,150	0,112
0,78	0,810	0,743	0,611	0,481	0,330	0,252	0,158	0,118
0,81	0,882	0,820	0,678	0,512	0,342	0,260	0,158	0,116
0,83	0,925	0,876	0,714	0,526	0,334	0,252	0,155	0,113
0,87	0,917	0,860	0,691	0,505	0,309	0,233	0,139	0,098
0,92	0,693	0,661	0,526	0,374	0,226	0,161	0,099	0,067
0,95	0,480	0,475	0,360	0,240	0,136	0,097	0,060	0,039

- - - - -

VI - Isolação do ion complexo $[\text{Co}(\text{N}_3)_6]^{3-}$ de soluções aquosas na forma do sal de quinina, $[\text{Co}(\text{N}_3)_6] [\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}_2]_3$

Uma solução aquosa de CoSO_4 , aproximadamente 0,1M, de concentração cerca de quinze vezes maior em NaN_3 e com pH ajustado a cerca de 5, foi tratada com alguns mililitros de dioxana contendo peróxido. Ao lado, foi preparada uma solução aquosa saturada de monoclórato de quinina, que, depois de filtrada, foi diluí-

da com água ao dobro do volume. Após algum tempo de repouso, a primeira solução foi adicionada vagarosamente, às gotas e sob agitação, à de aloridrato de quinina. Formou-se um precipitado volumoso, castanho-amarelado que após filtração e secagem, apresentou-se com aspecto de pó amorfo, sem ponto de fusão definido, decompondo-se pelo aquecimento.

O produto dissolve-se ligeiramente em acetona, é bastante solúvel em metil-etil-cetona e insolúvel em benzeno, clorofórmio, tetracloreto de carbono, álcool etílico e acetato de etila.

Análise: N calculado = 26,12% N encontrado = 26,30%

VII - Ação do hidrogenosulfito de sódio sobre soluções contendo ions azoteto e ions de cobalto(II)

A necessidade da presença do oxigênio atmosférico para que o SO_2 tenha ação sobre soluções de ions Co^{++} e N_3^- , foi provada pela seguinte experiência:

Num dos ramos de um tubo bifurcado foram colocados cerca de 2 ml de uma solução 0,1M de $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ e, no outro, cerca de 3 ml de uma solução saturada de NaN_3 cujo pH foi inicialmente ajustado ao redor de 7. Após expulsar o oxigênio de cada uma das soluções, por meio de uma corrente de nitrogênio, adicionaram-se alguns miligramas de NaHSO_3 à solução de NaN_3 e expulsou-se todo o ar do tubo, enchendo-o de nitrogênio. Em dois outros tubos idênticos foram preparadas as provas de controle com as mesmas soluções e com a única diferença de que num dos tubos a solução de NaN_3 ficou isenta de NaHSO_3 , sendo levada porém ao mesmo pH final alcançado pela solução correspondente contendo hidrogenosulfito, ou seja, pH 5.

Fechado o tubo da experiência e mantido em atmosfera de nitrogênio, foi o conteúdo dos dois ramos misturado, o mesmo

sendo feito com as provas de contrôles, as quais, porém, ficaram expostas ao ar. Nos três tubos, as soluções adquiriram inicialmente uma coloração violeta intensa que, porém, se alterou rapidamente na prova de controle contendo sulfito, mudando para castanho. No tubo mantido em atmosfera de nitrogênio não se notou qualquer alteração. Após cerca de 20 minutos, quando o controle isento de sulfito já se apresentava ligeiramente alterado, permanecendo a solução em estudo ainda sem modificação perceptível, o tubo da experiência foi aberto. Bastaram poucos segundos para que, com a entrada de ar, se iniciasse a mudança de cor da solução, que de violeta passou rapidamente a castanho como ocorrera no primeiro tubo de controle.

VIII - Ensaio analítico

Damos abaixo as indicações para a execução das provas de identificação microanalíticas, de acordo com os resultados a que chegamos através de várias experiências e tentativas.

1. Identificação de cobalto

Uma gota da solução em exame é colocada sobre papel de filtro, seguida de outra de uma solução saturada recente de azoteto de sódio. Expõe-se o papel por alguns segundos aos vapores de uma solução de ácido sulfuroso. Na presença de cobalto forma-se uma mancha amarela, que tratada com uma gota de solução de o-tolidina em ácido acético, passa a azul.

Limite de identificação: 0,5 γ de cobalto (Em papel Whatman nº 1)

Diluição limite: 1:100.000

Reagentes: 1) Solução saturada de NaN_3

2) Solução saturada de SO_2 em água

3) Solução de o-tolidina em ácido acético (0,05 g em 10 ml de ácido acético diluído, 10%).

Reconhecimento de cobalto em presença de cobre

Num microtubo colocam-se duas gotas da solução em exame, uma gota de solução de NaSCN a 10% e alguns grãos de NaHSO_3 .

Centrifuga-se caso necessário. Do sobrenadante usa-se uma gota e procede-se como descrito acima.

Reconhecimento de cobalto em presença de ferro

A duas gotas da solução em estudo, colocadas numa cavidade de uma placa para provas de toque, juntam-se alguns cristais de um fluoreto alcalino e mistura-se cuidadosamente com uma vareta. Adiciona-se uma gota de solução saturada de NaN_3 misturando novamente. A solução deverá permanecer incolor, caso contrário haverá deficiência de fluoreto. Retira-se uma gota para executar a prova sôbre papel de filtro como descrito.

2. Identificação de SO_2 - Indicamos abaixo dois processos diferentes.

1ª) Uma gota de solução ligeiramente ácida de um sal de cobalto, contendo aproximadamente 0,5 mg de cobalto, é colocada sôbre papel de filtro, seguida de uma gota de uma solução saturada de NaN_3 . Forma-se uma mancha violeta sôbre a qual é levada uma gota da solução em exame, ligeiramente ácida (pH 4 - 6). Após alguns segundos, aparece uma coloração amarela que passa a azul, se tratada com uma gota de solução de o-tolidina em ácido acético. Limite de identificação: 0,5 γ de NaHSO_3 (Em papel Whatman nº 1) Diluição limite: 1:100,000.

Reconhecimento de sulfitos em presença de teores elevados de tiosulfatos

Num microtubo misturam-se uma ou duas gotas da solução em exame com duas gotas de solução saturada de cloreto de mercúrio(II) Após um a dois minutos, acidula-se com ácido clorídrico ou sulfúrico diluídos, mantendo sôbre a boca do tubo um pedaço de papel de filtro umedecido com uma gota de solução de nitrato de cobalto e uma de azoteto de sódio. O tubo é aquecido ligeiramente. A evolução de SO_2 provoca o aparecimento de uma côr amarela sôbre a mancha violeta existente no papel. Pelo tratamento com o-tolidina, a côr amarela passa a azul.

Reagentes: 1) Solução a 5% de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ acidulada (pH 5).

2) Solução saturada de NaN_3 .

3) Solução saturada de HgCl_2 .

4) Solução de o-tolidina em ácido acético diluído.

2º) Num pequeno tubo colocam-se duas gotas de uma solução de um sal de cobalto contendo cerca de 30 γ de cobalto por gota, uma gota de piridina e uma gota de solução saturada de NaN_3 . Adicionam-se ainda quatro a cinco gotas de metil-isobutil-carbinol. Prepara-se outro tubo nas mesmas condições para a prova de controle. Uma gota da solução em exame é então adicionada a um dos tubos e, após ligeira agitação, comparam-se as duas provas. Na presença de sulfitos, a camada orgânica se colora de amarelo, o que poderá ser percebido facilmente em contraste com a prova em branco, em que a coloração é ligeiramente rosa.

Limite de identificação: 0,5 γ de NaHSO_3 .

Diluição limite: 1:100,000.

Reagentes: 1) Solução a 0,3% de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

2) Solução saturada de NaN_3 .

3) Piridina.

4) Metil-isobutil-carbinol.

Sumário

1 - É descrita a reação entre ions de cobalto e ions azoteto. Verifica-se que a coloração violeta de soluções aquosas pode passar a azul pela adição de alcoois ou de acetona, de maneira semelhante ao que ocorre na conhecida reação de VOGEL, entre ions tiocianicos e de cobalto.

2 - São estudadas as características principais da reação, tanto em solução aquosa, como em meio aquoso-orgânico, sendo o efeito de vários fatores controlado, principalmente por via espectrofotométrica. Das propriedades observadas destacam-se, em contraste com a reação de VOGEL, a não extractibilidade da cor por solventes orgânicos e a auto-oxidabilidade das soluções.

3 - A natureza das soluções aquosas é pesquisada por métodos espectrofotométricos diversos e em condições diferentes, sendo provada a existência do ion complexo $[\text{Co}(\text{N}_3)]^+$ como primeiro produto da reação e demonstrada a possibilidade de formação de compostos mais ricos em N_3^- , com indicações que levam a admitir uma proporção máxima de 1:4 de Co^{++} para N_3^- .

4 - Soluções aquoso-acetônicas, estabilizadas com ácido ascórbico, são submetidas à análise espectrofotométrica, provando-se a existência nas soluções azuis de um ion complexo de Co^{++} e N_3^- , na proporção de 1:4.

5 - São isolados de soluções aquosas, mediante o emprêgo de sais de fosfônio e de arsônio, os compostos $[\text{Co}(\text{N}_3)_4] [(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2$ e $[\text{Co}(\text{N}_3)_4] [(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]_2$ e é provada a identidade dos espectros de absorção dessas substâncias em solução acetônica com os das soluções azuis, mencionadas no item anterior.

6 - É determinado o valor aproximado da constante de estabilidade do cation $[\text{Co}(\text{N}_3)]^+$ por meio de dois métodos espectrofotométricos independentes.

7 - É examinado o fenômeno da oxidabilidade das soluções de ions de cobalto(II) contendo excesso de ions N_3^- e é aplicado o método da variação contínua no estudo espectrofotométrico de soluções oxidadas, tendo como solventes água-álcool metílico e água-acetona. São obtidos resultados diferentes nos dois casos, mas que mostram a possibilidade de formação de vários complexos, na proporção de cobalto para azoteto de 1:3, 1:4, 1:5 e 1:6.

8 - É isolado, de soluções oxidadas, com o auxílio de cloridrato de quinina, um composto que à análise revela a fórmula $[Co(N_3)_6] [C_{20}H_{25}N_2O_2]_3$.

9 - É focalizada a ação de sulfitos como aceleradores da oxidação de soluções de ions Co^{++} e N_3^- , explicando-se o fenômeno em termos de uma oxidação induzida pela auto-oxidação do SO_2 .

10 - São discutidas algumas possibilidades de aplicação analítica e elaboradas provas de toque para a identificação microanalítica de cobalto e de sulfitos, baseadas no processo citado no item precedente.

BIBLIOGRAFIA

- (1) T.Curtius, Ber , 23, 3023 (1890).
- (2) T.Curtius, Ber., 24, 3341 (1891).
- (3) T.Curtius e J.Risson, J.prakt.Chem., [2] 58, 261 (1898).
- (4) T.Curtius e A.Darapski, J.prakt.Chem., [2] 61, 408 (1900).
- (5) L.M.Dennis e M.Doan, J.Am.Chem.Soc., 18, 970 (1896).
- (6) L.M.Dennis e C.H.Bonedikt, J.Am.Chem.Soc., 20, 225 (1898).
- (7) L.M.Dennis e A.W.Browne, Z.anorg.Chem., 40, 68 (1904);
C. 1904, II, 290.
- (8) L.M.Dennis e A.W.Browne, J.Am.Chem.Soc., 26, 577 (1904).
- (9) L.M.Dennis e H.Isham, J.Am.Chem.Soc., 29, 18 (1907).
- (10) L.Woehler e W.Krupko, Ber., 46, 2045 (1913).
- (11) L.Woehler e F.Martin, Ber., 50, 586 (1917).
- (12) L.Woehler e F.Martin, Z.angew.Chem., 30, 33 (1917).
- (13) A.R.Hitch, J.Am.Chem.Soc., 40, 1195 (1918).
- (14) E.Oliveri-Mandalá, Gazz.Chim.Ital., 49, II, 43 (1919).
- (15) E.Oliveri-Mandalá e G.Comella, Gazz.Chim.Ital., 52, I, 112
(1922).
- (16) F.Feigl, "Spot tests", vol. I, 4ª edic., pag. 268, Elsevier
Publishing Company, Amsterdam, 1954.
- (17) G.Labruzzo e D.Randisi, Ann.Chim.appl., 22, 319 (1932);
C.A., 26, 5872.
- (18) W.Strecker e H.Oxenius, Z.anorg.allg.Chem., 218, 151 (1934).
- (19) W.Strecker e E.Schwinn, J.prakt.Chem., 152, 205 (1939);
C.A., 33, 5314 (1939).
- (20) M.Straumanis e A.Cirulis, Z.anorg.allgem.Chem., 251, 335
(1943); C.A., 37, 6573 (1943).
- (21) M.Straumanis e A.Cirulis, Z.anorg.allgem.Chem., 252, 121
(1943); C.A., 38, 1701 (1944).
- (22) A.Cirulis e M.Straumanis, J.prakt.Chem., 162, 307 (1943);
C.A., 38, 1969 (1944).
- (23) A.Cirulis e M.Straumanis, Ber., 76B, 825 (1943).
- (24) M.Straumanis e A.Cirulis, Z.anorg.allgem.Chem., 252, 9
(1943); C.A., 38, 3563 (1944).
- (25) M.Linhard e H.Flygare, Z.anorg.allgem.Chem., 262, 328 (1950).

- (26) M.Linhard, M.Weigel e H.Flygare, *ibid.*, 263, 233 (1950).
- (27) M.Linhard e M.Weigel, *ibid.*, 263, 245 (1950).
- (28) M.Linhard e M.Weigel, *ibid.*, 267, 121 (1952).
- (29) M.Linhard e M.Weigel, *ibid.*, 271, 131 (1952).
- (30) M.G.Evans e G.H.Nancollas, *Trans.Faraday Soc.*, 49, 363 (1953).
- (31) B.Ricca e G.Faraone, *Gazz.chim.Ital.*, 75, 71 (1945).
- (32) J.Badoz-Lambling, *Bull.soc.chim.France*, 1950, 1195.
- (33) H.W.Vogel, *Ber.*, 8, 1533 (1875).
- (34) P.W.West e C.G.De Vries, *Anal.Chem.*, 23, 334 (1951).
- (35) M.Lehné, *Bull.soc.chim.France*, 1951, 76.
- (36) G.Saini e C.Sapetti, *Atti acc.sci.Torino*, 86, 247 (1951-52);
C.A., 47, 3749 (1953).
- (37) A.K.Babko e O.F.Drako, *Zhur.Obshchei Khim.*, 20, 228 (1950);
C.A., 44, 5684 (1950).
- (38) A.K.Babko e O.F.Drako, *Zhur.Obshchei Khim.*, 20, 237 (1950);
C.A., 44, 1355 (1950).
- (39) A.K.Babko e O.F.Drako, *Zavodskaja Laborat.*, 16, 1162 (1950);
C.A., 47, 3175 (1953); cf. *Z.anal.Chem.*, 140, 217 (1953).
- (40) L.I.Katzin e E.Gebert, *J.Am.Chem.Soc.*, 72, 5659 (1950).
- (41) W.A.C.Campen e H.Geerling, *Chem.Weekblad*, 48, 193 (1952);
C.A., 46, 7462 (1952).
- (42) H.A.Potratz e J.M.Rosen, *Anal.Chem.*, 21, 1276 (1949).
- (43) H.E.Affsprung, N.A.Barnes e H.A.Potratz, *Anal.Chem.*, 23,
1680 (1951).
- (44) K.W.Ellis e N.A.Gibson, *Anal.Chim.Acta*, 9, 275 (1953).
- (45) F.Feigl, "Spot tests", vol. I, 4^a ed., pag. 140, Elsevier
Publishing Company, Amsterdam, 1954.
- (46) R.S.Young e A.J.Hall, *Ind.Eng.Chem., Anal.Ed.*, 18, 264 (1946).
- (47) A.E.Harvey e D.L.Manning, *J.Am.Chem.Soc.*, 72, 4488 (1950).
- (48) A.E.Harvey e D.L.Manning, *J.Am.Chem.Soc.*, 74, 4744 (1952).
- (49) M.G.Mellon, "Analytical Absorption Spectroscopy", J.Wiley
& Sons, New York, (1950).
- (50) G.Charlot e R.Gauguin, "Les méthodes d'analyse des réactions
en solution", Masson et Cie., Paris, (1951).
- (51) P.Job, *Ann.Chim.*, [10] 9, 113 (1928).
- (52) W.C.Vosburgh e G.R.Gooper, *J.Am.Chem.Soc.*, 63, 437 (1941).

- (53) J.H.Yoe e A.L.Jones, Ind.Eng.Chem., Anal.Ed., 16, 111 (1944)
- (54) H.E.Bent e C.L.French, J.Am.Chem.Soc., 63, 568 (1941).
- (55) H.McConnell e N.Davidson, J.Am.Chem.Soc., 72, 3164 (1950).
- (56) P.S.Farrington, J.Am.Chem.Soc., 74, 966 (1952).
- (57) H.M.Hershenson, M.E.Smith e D.N.Hume, J.Am.Chem.Soc., 75, 507 (1953).
- (58) J.Bjerrum, "Metal ammine formation in aqueous solution", P.Hase and Son, Copenhagen, 1941; extraído de (50), pags. 67 e 92; cf. também (32).
- (59) J.A.Cranston e A.Y.Livingstone, J.Chem.Soc. 1926, 501.
- (60) F.Feigl, "Chemistry of specific, selective and sensitive reactions", pag. 135, Academic Press Inc., New York, 1949.
- (61) F.Feigl e E.Fraenkel, Ber., 65, 545 (1932).
- (62) L.I.Katzin e E.Gebert, J.Am.Chem.Soc., 72, 5464 (1950).
- (63) F.Feigl, l.c., pgs. 136 e 332-37.
- (64) F.Feigl, "Spot tests", vol. I, 4ª ed., pag. 167, Elsevier Publishing, Amsterdam, 1954.
- (65) F.Feigl, ibid., pag. 140.
- (66) F.Feigl, ibid., pag. 287.
- (67) G.Spacu e J.Dick, Z.anal.Chem., 71, 97 (1927); C.A., 21, 2448 (1927); cf. F.Welcher "Organic analytical reagents", vol. III, pag. 7-13, D.Van Nostrand Comp., New York, 1949.
- (68) R.Salvadori, Gazz.chim.Ital., 40, II, 9 (1910).
- (69) C.Mayr e F.Feigl, Z.anal.Chem., 90, 15 (1932); C.A., 26, 5873 (1932); cf. F.Welcher, l.c. vol. III, pag. 303.
- (70) H.H.Willard e G.F.Smith, J.Am.Chem.Soc., 44, 2816 (1922).
- (71) S.Mathias e E.Carvalho Filho, "Sôbre a refratividade de cloratos e percloratos", trabalho apresentado ao XI Congresso Brasileiro de Química, S.Paulo, julho de 1954. No prelo.

ÍNDICE das FIGURAS

Figura	Página
1	4/5
2	4/5
3	4/5
4a	4/5
4b	5/6
5	5/6
6	5/6
7	5/6
8	6/7
9	7/8
10	7/8
11	7/8
12	7/8
13	10/11
14	10/11
15	11/12
16	11/12
17	12/13
18	12/13
19	12/13
20	12/13
21	13/14
22	14/15
23	17/18
24	18/19
25	20/21
26	23/24