

"ESTUDOS SOBRE A REAÇÃO ENTRE IONS AZOTETO
E IONS MANGANÊS (II), EM MEIO AQUOSO"

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

"ESTUDOS SOBRE A REAÇÃO ENTRE IONS AZOTETO
E IONS MANGANÊS (II), EM MEIO AQUOSO"

Tese submetida à Universidade Federal de
Santa Catarina para obtenção do Grau de
Livre Docência.

DUARTINA TEREZINHA GÓSS ASSUMPCÃO

Florianópolis - SC - Julho - 1974

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do Título de "Livre Docência" em Química Analítica. Aprovada em sua forma final pelo programa de Pós-Graduação. Apresentada e discutida perante a banca examinadora dos Professores:

Aos meus pais

pela oportunidade de estudar,

A meu esposo e meus filhos

pelo estímulo.

A G R A D E C I M E N T O S

- Ao Prof. Dr. Paschoal Senise, Diretor do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, pela orientação.
- Ao Prof. Dr. Oswaldo Espírito Santo Godinho, da Universidade de São Paulo, que me sugeriu a pesquisa neste campo de estudos, no ano de 1971.
- Ao Prof. Dr. Douglas Wagner Franco pela valiosa colaboração.
- Aos colegas e funcionários do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, que de diversas maneiras colaboraram na realização do presente trabalho e em especial ao Prof. Lauro Luiz Lopes da Silva por haver suportado o encargo da disciplina, quando da minha estada na Universidade de São Paulo.
- Ao Sr. Geraldo Meyer, pelo cuidado com que executou os desenhos e a Srta. Estela Marina Dionísio dos Santos, pela dedicação demonstrada na datilografia dos originais.
- Nossos agradecimentos à Coordenação e Aperfeiçoamento do Pessoal de Ensino Superior - CAPES - pela bolsa a nós concedida e à Comissão Permanente de Tempo Integral e Dedicação Exclusiva - COPERTIDE - pela complementação salarial.

S U M Á R I O

	Página
INTRODUÇÃO	2
<u>PARTE 1</u> - ESTUDO PRELIMINAR	
1.1.1 - Estudo preliminar visando detectar a associação entre ions azoteto e ions manganês (II)	6
1.1.2 - Comprovação polarográfica da associação entre ions manganês (II) e ions azoteto	7
1.1.3 - Comprovação espectrofotométrica da associação entre ions manganês (II) e ions azoteto	10
<u>PARTE 2</u> - DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE FORMAÇÃO PARA O SISTEMA MnN_3^+	
2.1 - Generalidades	
2.1.1 - Justificativa do meio iônico constante	15
2.1.2 - Características e escolha do eletrólito para controle da força iônica	16
2.2 - Cálculo da constante de formação da espécie MnN_3^+	
2.2.1 - Fundamento do método empregado ...	17
2.2.2 - Equações utilizadas	18

	Página
2.3 - Constante de formação da espécie CoN_3^+	
2.3.1 - Método empregado	23
2.3.2 - Cálculo da constante de formação da espécie CoN_3^+	24
2.4.1 - Determinação da constante de formação da espécie MnN_3^+	28
2.4.2 - Considerações sobre os resultados obtidos	31
2.4.3 - Conclusão	32
<u>PARTE 3</u> - DETALHES EXPERIMENTAIS	
3.1 - Reagentes e soluções	
3.1.1 - Perclorato de cobalto (II)	34
3.1.2 - Perclorato de manganês (II)	34
3.1.3 - Perclorato de sódio	35
3.1.4 - Azoteto de sódio	35
3.1.5 - Perclorato de zinco (II)	36
3.1.6 - Solução padrão de ácido perclórico	36
3.2 - Aparelhagem	
3.2.1 - Espectrofotômetro	37
3.2.2 - Potenciômetro	37
3.2.3 - Polarógrafo	37

	Página
3.2.4 - Eletrodo gotejante de mercúrio ..	38
3.2.5 - Célula polarográfica	38
3.3 - Técnicas de medidas	
3.3.1 - Medidas de pH	40
3.3.2 - Medidas de absorbância para cálculo da constante de formação do CoN_3^+ e MnN_3^+	40
3.3.3 - Medidas do potencial de meia onda	41
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43

RESUMO

ABSTRACT

S I M B O L O G I A

- A - absorvância da solução
- ϵ - absortividade molar
- MnN_3^+ - azoteto de manganês (II)
- HN_3 - ácido azotídrico
- C_{NaN_3} - concentração de azoteto de sódio
- H^+ - concentração de ion hidrogênio
- [] - concentração efetiva em moles p/litro de solução
- pH - concentração hidrogeniônica
- C - concentração molar de cations metálicos
- f - coeficiente de atividade (para concentrações molares)
- λ - comprimento de onda em milimicrons
- K_{HN_3} - constante de dissociação de HN_3
- (β_1) - constante de formação
- k - constante formal
- K - constante termodinâmica
- ECS (NaCl) - eletrodo de calomelano saturado com NaCl
- ENH - eletrodo normal de hidrogênio
- I - força iônica

N_3^-	- ion azoteto
Mn (II)	- ion manganês (II)
ml	- mililitros
m μ	- milimicrons
mV	- milivolts
M	- molar
E 1/2	- potencial de meia onda
s	- segundo
t	- temperatura
UV	- ultravioleta
ΔA	- variação de absorbância entre soluções que contêm man_ ganês (II) e as que não contêm
$\Delta E 1/2$	- variação do potencial de meia onda
v	- volts

B I O G R A F I A

- a) NOME: Duartina Terezinha Góss Assumpção
b) FILIAÇÃO: Jader Góss e Zilma Martins Góss
c) NATURAL: Florianópolis - SC - 23/03/41
d) VIDA ESCOLAR:

Curso Superior - Faculdade de Farmácia da Universidade Federal de Santa Catarina
Em 18-12-1962. Diploma nº 3.973.

Curso de Pós-Graduação - Realizado na Universidade de São Paulo de janeiro de 1970 a dezembro de 1971, com os seguintes Cursos:

1. Alguns Aspectos da Química de Complexos.
2. A Química dos Elementos Menos Comuns II.
3. Análise Espectroquímica de Emissão
4. Mecanismos de Reações Inorgânicas em Solução.
5. Química Inorgânica à Temperaturas Elevadas.
6. Reagentes Orgânicos em Química Analítica.
7. Alguns Aspectos da Química Eletroanalítica.
8. Estudos de Problemas Brasileiros na Universidade Federal de Santa Catarina.

e) VIDA PROFISSIONAL:

1. Associações a que pertence
 - Conselho Regional de Farmácia - CRF-11.
 - Membro do Sindicato dos Farmacêuticos no Estado de Santa Catarina.

2. Magistério
 - Instrutora de Ensino do ano de 1963 a 1965.
 - Auxiliar de Ensino de Química Analítica a partir do ano de 1965 até o presente.

3. Exercício da Profissão
 - Bioquímica do Laboratório de Análises Clínicas da Maternidade Dr. Carlos Correa de 1960 a 1969.

f) SEMINÁRIOS REALIZADOS:

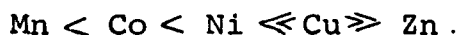
- Na Universidade de São Paulo
- "Ions Complexos em Sais Fundidos" - Em 1971.
 - "Carbonilas Metálicas" - Em 1970.
 - "Determinação Polarográfica de Aldeídos" - Em 1970.
- Na Universidade Federal de Santa Catarina
- "Reações entre ions azoteto e ions metálicos, em meio aquoso" - Em 1972.

R E S U M O

Procurando contribuir para o conhecimento das reações entre cations metálicos e ions azoteto em meio aquoso, estudou-se a interação entre ions manganês(II) e ions azoteto.

Inicialmente foram realizados trabalhos visando detectar a existência ou não da associação entre o cation metálico e o pseudo haleto empregando a técnica polarográfica e espectrofotométrica.

Devido a impossibilidade de determinação direta da concentração de equilíbrio do ion metálico, recorreu-se ao emprego dos métodos indiretos: "Método do indicador polarográfico" e "Método do indicador colorimétrico". Evidenciou-se a existência da interação em questão através de ambas as metodologias. Entretanto, variações mais significativas foram obtidas com o emprego da espectrofotometria, justificando plenamente a escolha deste segundo procedimento. Assim através de soluções com concentração variável de perclorato de cobalto (II) e concentração constante de perclorato de manganês (II) e azoteto de sódio foram realizadas medidas na região do ultravioleta, e através do "Método indicador colorimétrico", chegou-se a constante de formação da espécie MnN_3^+ . A esta atribuiu-se o valor numérico de $4,73 \pm 0,13 \text{ l.mol}^{-1}$ em força iônica 1,0 M e à temperatura de 25°C. Este valor, comparado aos análogos existentes na literatura para metais bivalentes, está em concordância com a regra de Irving - Williams, ou seja:



A B S T R A C T S

To contribute to the knowledge of the reaction between metallic cations and azide ions in aqueous solution, we studied the interaction between manganese (II) ions and azide ions.

In the beginning, we did experiments with the aim of detecting the existence or non-existence of association between the metallic cation and the pseudo halide using polarography and espectrophotometry.

Due to the impossibility of the direct determination of the equilibrium concentration of the metal ion, we fell back on the use of indirect methods, namely: "Polarographic Indicator Method" and "Colorimetric Indicator Method".

Evidence of the interaction was found by both methods. However, more significant variations were obtained using espectrophotometry, clearly justifying the choice of espectrophotometry. Thus using solutions of variable concentration of cobalt perchlorate and constant concentrations of manganese perchlorate, sodium azide, measurements were made in the ultraviolet region and by "Colorimetric Indicator Method" the formation constante of MnN_3^+ determined, the value $4,73 \pm 0,13 \text{ l.mol}^{-1}$, in ionic strength 1,0 M and temperature of 25°C

This value is in agreement with the Irving-Williams Rule, by comparison with analogous bivalent metals in the existing literature, that is $\text{Mn} < \text{Co} < \text{Ni} \ll \text{Cu} \gg \text{Zn}$.

" I N T R O D U Ç Ã O "

I N T R O D U C Ã O

O primeiro composto preparado contendo o grupamento N_3^- foi obtido por Peter Griess ⁽¹⁾, sendo seguido por Emil Fischer ⁽²⁾ que obteve o mesmo composto a partir de outras substâncias. No ano de 1890, Theodore Curtius ⁽³⁾ obteve o sal sódico do ion N_3^- , e a partir desse o ácido azotídrico em solução aquosa. A seguir Dennis e Tshom ⁽⁴⁾ isolaram grande quantidade desse ácido, e inclusive determinaram algumas de suas propriedades físicas e químicas. Assim o HN_3 foi obtido por vários autores e através de diferentes sínteses.

Datam também dessa época os seus primeiros derivados, sendo que os autores chamaram a atenção para a alta explosividade desses compostos. Dennis e Browne ⁽⁵⁾, em 1904, publicaram uma resenha dos trabalhos até então realizados, incluindo suas contribuições neste campo. Poucos anos após o autor Audrieth ⁽⁶⁾ realizou uma nova revisão na literatura, incluindo dados por ele obtidos e publicou uma nova compilação bibliográfica. Destaca-se neste trabalho a ênfase dada às propriedades explosivas dos azotetos. Naquele período conhecia-se uma série de azotetos metálicos sendo sua formação prevista por Mendelejev ⁽⁷⁾ cerca de quarenta anos atrás. Dentre aqueles compostos podemos destacar azotetos de Cu ⁽⁸⁾, Ag ⁽⁹⁾, Pb ⁽¹⁰⁾, Hg ^(9,10,11), Mg ⁽⁸⁾, Zn ⁽⁸⁾, La ⁽¹²⁾, Ytrio ⁽¹²⁾, Ce ⁽¹²⁾, Cr ⁽¹²⁾, Zr ⁽¹²⁾.

Importantes dados termoquímicos foram publicados por Rossenwasser ⁽¹³⁾ em 1958, e por Evans, Yoffe e Gray ⁽¹⁴⁾ em seus apanhados bibliográficos.

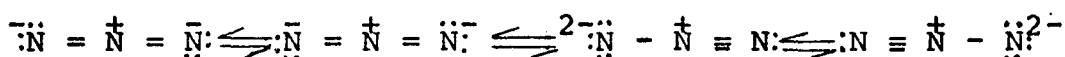
Cerca de alguns anos atrás, Gray ⁽¹⁵⁾ publicou outra revisão da literatura, dando especial destaque a dados estruturais e termoquímicos.

Devido à semelhança de propriedades do ion azoteto com alguns haletos, foi considerado como pseudo haleto ⁽¹⁶⁾. Dentre estas se destacam a baixa solubilidade de seus sais de prata, chumbo e tálio (I). A constante de dissociação

do ácido azotídrico foi determinada por vários autores em diversas condições (17).

O poder complexante do ion N_3^- também foi evidenciado pelos primeiros investigadores, que tentaram isolar alguns de seus complexos (13).

A curiosa estrutura do ion N_3^- (18), o trans forma em objeto de grande interesse no tocante à sua combinação com ions metálicos. Trata-se de um composto em que o átomo doador é nitrogênio ligado exclusivamente a átomos de nitrogênio, resultando assim fonte de valiosa informação e considerações do ponto de vista teórico (19). O ion N_3^- pode apresentar as seguintes formas (20):



Até 1957, pouco se conhecia sobre a real capacidade complexante desse ion.

A partir desta data começaram a surgir os primeiros trabalhos, sendo alguns ainda incompletos que trataram de caracterizar as espécies sucessivas formadas por reação de ions azoteto com ions metálicos, em solução aquosa, bem como a determinação de constantes de formação de algumas dessas espécies.

Nessa época P. Senise (21) iniciou um estudo da reação entre ions cobalto e ions azoteto, sendo possível, mais uma vez, chamar a atenção para a analogia de comportamento com o ion tiocianato (21, 22). Datam também dessa época o estudo das reações do ion azoteto com ions Fe(III) (23), Cr(III) (24-27), UO_2^{2+} (28-30), Cu(II) (31-33), Au(III) (34, 35), Pd(II) (36-38) e outros (38-41).

P. Senise e E.F.A. Neves (42), em estudos relativos ao sistema Cádmio-Azoteto, detectaram as espécies sucessivas presentes em equilíbrio e caracterizaram, através de medidas polarográficas e potenciométricas, a presença de espécie em que o cádmio apresenta-se com número de coordenação cinco. O mesmo grupo de pesquisadores realizou também extensivo estudo sobre a reação entre ions azoteto e cobre (43, 44), zinco (45), cobalto e níquel (46, 21), platina e paládio (38). Em recentes

estudos também foi detectada a presença de espécies mistas no sistema cádmio-azoteto-nitrato⁽⁴⁷⁾.

G. Davies e colaboradores⁽⁴⁸⁾, em estudo sobre a cinética e estequiometria da reação entre manganês (III) e ácido hidrazônico, não detectaram associação entre ions azoteto e manganês (II).

É objetivo do presente trabalho estudar a possibilidade de interação entre ions azoteto e manganês (II), na presença de excesso deste último, assim como determinar a correspondente constante de equilíbrio.

As condições experimentais serão norteadas no sentido de uma possível comparação dos resultados obtidos com os já existentes, para outros sistemas envolvendo o ion azoteto.

P A R T E I

E S T U D O P R E L I M I N A R

PARTE 1- ESTUDO PRELIMINAR

1.1.1

- Estudo preliminar visando detectar a associação entre ions azoteto e ions manganês (II).

Em 1969, Davies⁽⁴⁸⁾ e colaboradores realizaram trabalho sobre a cinética e estequiometria da espécie MnN_3^{2+} tendo também realizado especulações sobre a interação entre ions azoteto e ions manganês (II). Conforme estes autores, não foi possível evidenciar espectrofotometricamente a espécie MnN_3^+ . Entretanto, nesse mesmo trabalho a sua formação foi prevista, bem como realizadas estimativas de sua constante de formação, que deveria ter um valor baixo por analogia à outras espécies.

Interessa-nos caracterizar a espécie MnN_3^+ e determinar a sua constante de formação, a fim de poder compará-la com outras espécies análogas já determinadas.

Para outras espécies análogas, as constantes de formação foram determinadas por métodos polarográficos e espectrofotométricos.

No presente estudo, entretanto, existe a possibilidade de determinação direta, tanto da concentração do ion metálico livre, no equilíbrio, como da concentração da espécie formada. No tocante à técnicas eletroquímicas, deve-se ao fato do ion manganês (II) apresentar onda catódica irreversível⁽⁴³⁾ e a ausência, até o presente momento, de eletrodos seletivos ou específicos sensíveis a manganês (II).

Solução de azoteto de sódio e solução de perclorato de manganês (II) não apresentam, quando misturados, qualquer alteração no espectro eletrônico que possa ser atribuído à formação de uma nova espécie.

Em vista destas limitações, resolveu-se conduzir o presente estudo valendo-se de métodos indiretos. Destes, foram utilizados o método do "ion indicador polarográfico" e o método do "ion indicador colorimétrico".

1.1.2

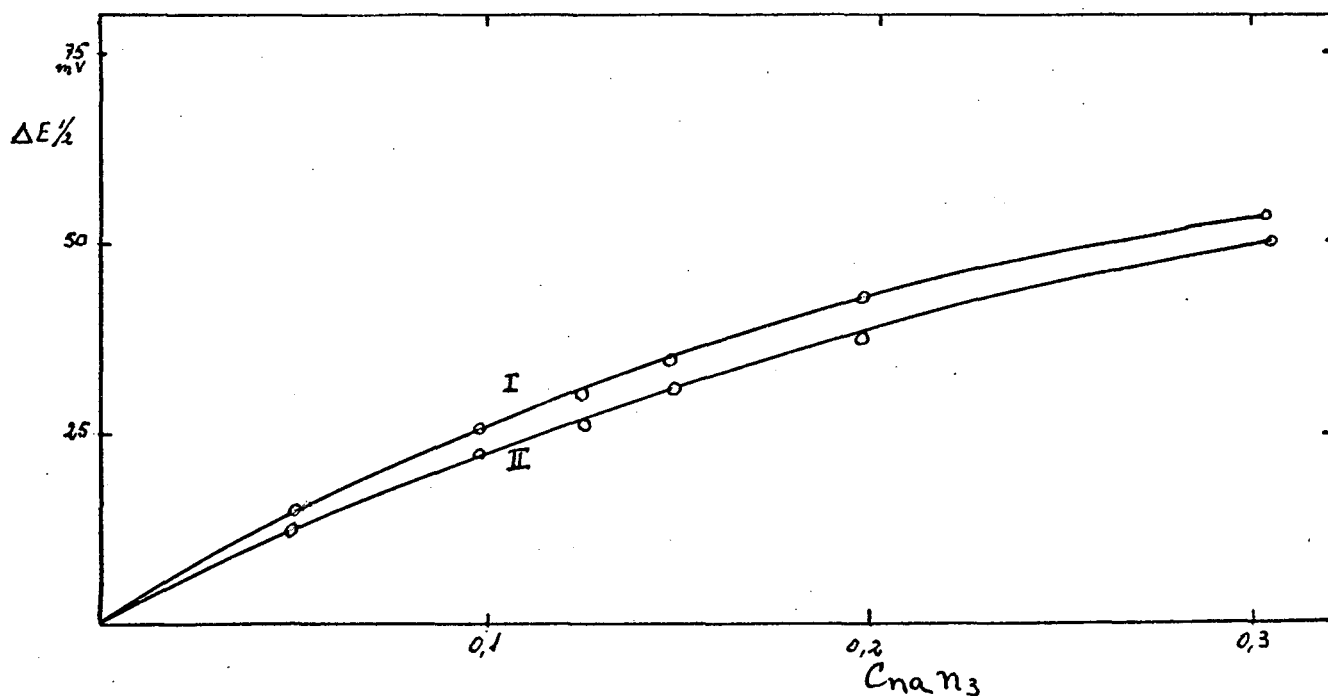
- Comprovação Polarográfica da associação entre ions manganês (II) e ions azoteto.

É bastante conhecida a influência da complexação sobre o potencial de meia onda de ions metálicos (49-51). Assim, por exemplo, as ondas polarográficas correspondentes à redução de ions de cádmio, em presença de concentrações variáveis de ions azoteto, apresentam, à medida que aumentamos a concentração de ion azoteto, deslocamento de seu $E_{1/2}$ (potencial de meia onda) para valores mais negativos (50).

Ringbon e Erikison (52,53,54) elaboraram um método visando a determinação de constantes de equilíbrio para metais não eletroativos na faixa de 0,0 a 2,0 V, ou que apresentem ondas catódicas irreversíveis. Para tanto, utilizaram como indicador ion metálico de onda catódica reversível e que se apresenta a potenciais mais positivos do que o do cátion de interesse. Inicialmente, determinam-se os potenciais de meia onda para o ion metálico indicador em uma série de soluções contendo concentrações variáveis de complexante.

Em uma segunda etapa, adicionam-se a soluções idênticas às anteriores o ion metálico* cuja associação se pretende verificar. Novamente são determinados os potenciais de meia onda. A adição de ion metálico, por exemplo manganês (II), analogamente ao exposto no item 1.1.3, desde que este se associe com ions azoteto, produzirá um consumo na concentração deste último. Isto acarretará um deslocamento no potencial de meia onda para valores mais positivos. Assim observa-se o efeito produzido pela adição do ion manganês (II) à solução de cádmio, através da figura (1).

* Sua concentração deve ser bastante superior à do ion indicador, geralmente cerca de cinquenta vezes à daquele.



F I G U R A 1

Curvas de $\Delta E 1/2$ vs C_{NaN_3}

Força iônica = 1,00 M (NaClO_4)

$[\text{H}^+] = 2,1 \cdot 10^{-3}$

(I) cádmio - $7,23 \cdot 10^{-4}$ M ; NaN_3 (variável)

(II) cádmio - $7,23 \cdot 10^{-4}$ M ; NaN_3 (variável) ;

Mn (II) - $7,36 \cdot 10^{-2}$ M

A curva (I) corresponde à solução contendo apenas cádmio e azoteto. A curva (II) refere-se à solução contendo ions cádmio, azoteto e manganês (II). Observa-se claramente na curva (I) que os deslocamentos são maiores que os correspondentes em (II), evidenciando um consumo de azoteto pelos ions de manganês (II).

Todavia, os deslocamentos observados no presente estudo são de pequena monta, desencorajando o emprego da técnica com fins de determinação da constante de equilíbrio.

Mesmo o emprego de concentrações de ion manganês (II) 300 vezes superior à concentração de cádmio, não conduziu a deslocamentos que aconselhassem o seu emprego.

T A B E L A 1

Valores de ΔE 1/2 para o sistema cádmio-azoteto

C_{NaN_3}	ΔE 1/2 (I)	ΔE 1/2 (II)	ΔE 1/2 (I,II)
0,0495	13,6	12,0	1,6
0,0995	25,6	22,7	2,1
0,1250	30,7	27,4	3,7
0,1450	34,8	30,4	4,4
0,1970	42,3	38,5	3,8
0,3040	54,4	51,1	3,3

Força iônica = 1,00 M (NaClO_4)

$[\text{H}^+] = 2,1 \cdot 10^{-3}$

(I) Sistema cádmio- azoteto na ausência de manganês (II)

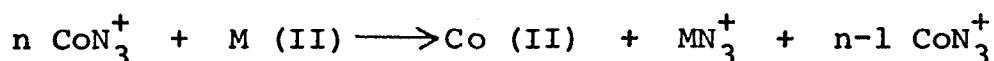
(II) Sistema cádmio- azoteto na presença de manganês (II)

1.1.3

- Comprovação Espectrofotométrica da associação entre ions de manganês (II) e ions azoteto.

A espécie CoN_3^+ absorve na região do ultravioleta apresentando banda em 290 milimicrons. Além de assegurar a formação somente da espécie 1:1, o fato de se trabalhar em baixas concentrações de NaN_3 , elimina o inconveniente dos ions azoteto, em soluções concentradas, absorverem nesta região do espectro⁽⁵⁵⁾. A banda é completamente ausente nas soluções de perclorato de cobalto (II) e azoteto de sódio, quando tomadas isoladamente (Figura (2) - Curvas III e IV).

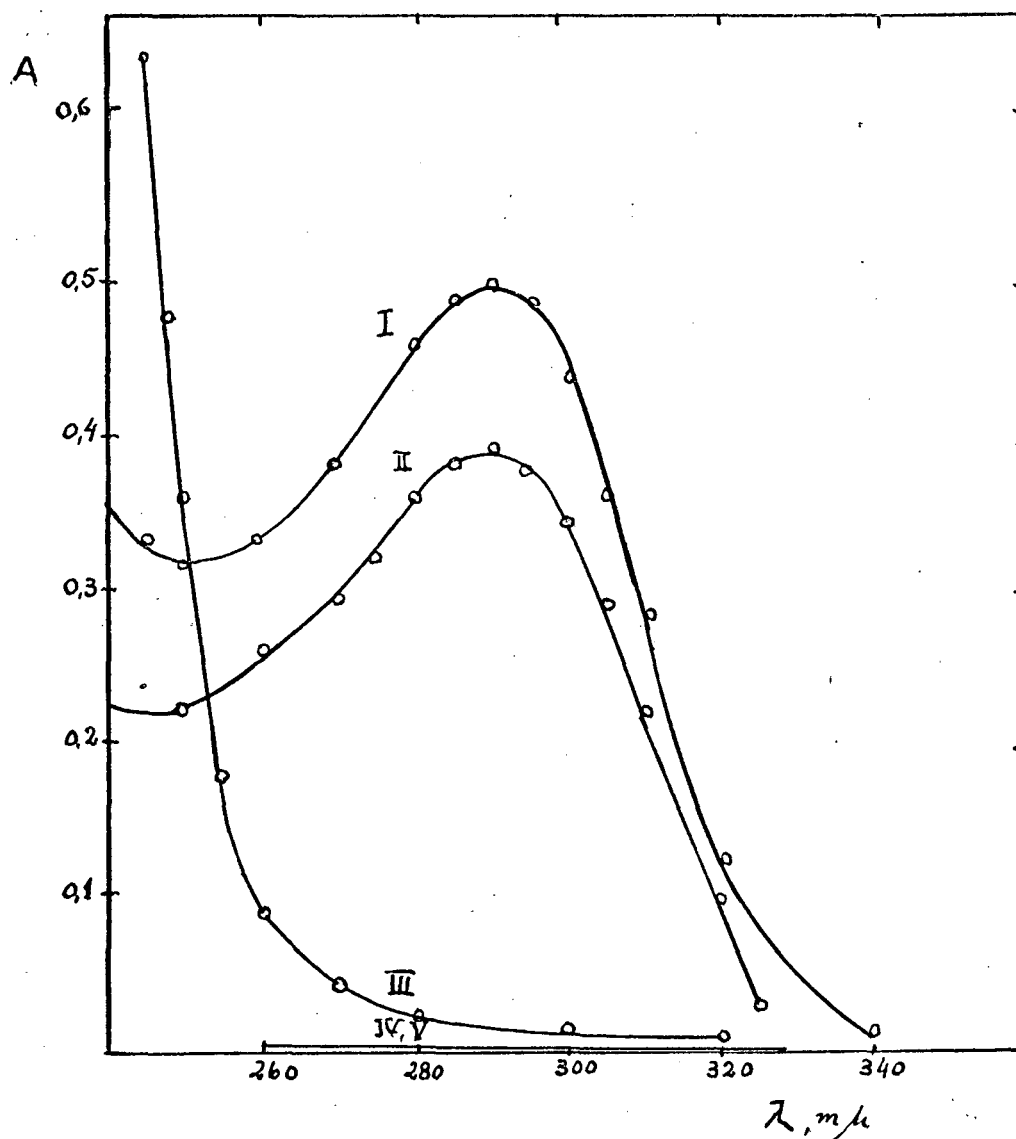
A presença de ion metálico que não absorve nesta região, e que se associe com ion azoteto, acarretará nas soluções que apresentam bandas características, uma diminuição na intensidade da banda, devido ao consumo de ions azoteto segundo o seguinte equilíbrio:



Assim escolhemos para testar, ions Zn (II) cujas reações já foram bem caracterizadas^(45, 56).

Observa-se no espectro (Figura 3) um pronunciado abaixamento no valor da absorbância a 290 m μ provenientes de um consumo de azoteto. Analogamente, na Figura 2, observa-se para manganês (II), que não absorve nesta região abaixamento similar, indicando sua associação com ions azoteto. A não absorbância da solução de perclorato de manganês (II) também foi verificada, bem como a das soluções com força iônica controlada, contendo apenas manganês (II) na ausência de cobalto (II).

As variações de absorbância observadas entre as soluções constituídas de cobalto e azoteto com força iônica, pH e temperatura controladas e as respectivas, contendo também manganês (II), foram mais significativas que as observadas no item 1.1.2. Assim optou-se pela técnica espectrofotomé -



F I G U R A 2

Espectros de Absorção na Região do Ultravioleta

Força iônica = 1,00 M

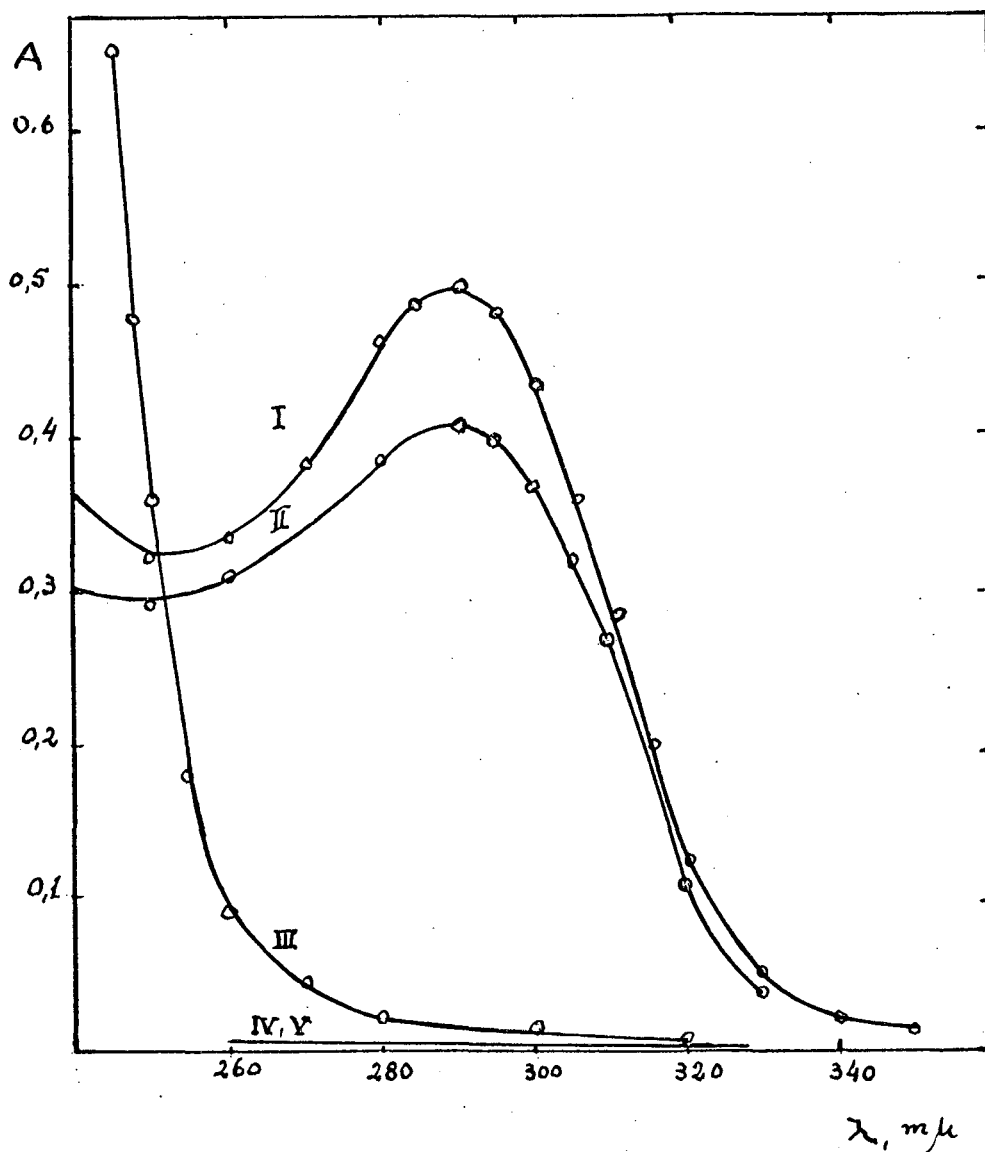
pH = 5,00

Espessura da cela = 1,00 cm

t = 25 ± 1,0°C

T A B E L A 2

Curvas	C_{NaN_3}	$C_{\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2}$	$C_{\text{Co}(\text{ClO}_4)_2}$
I	$5,00 \cdot 10^{-3} \text{M}$	-	$4,00 \cdot 10^{-1} \text{M}$
II	$5,00 \cdot 10^{-3} \text{M}$	$1,38 \cdot 10^{-1} \text{M}$	$4,00 \cdot 10^{-1} \text{M}$
III	$5,00 \cdot 10^{-3} \text{M}$	-	-
IV	-	$1,38 \cdot 10^{-1} \text{M}$	-
V	-	-	$4,00 \cdot 10^{-1} \text{M}$



F I G U R A 3

Espectros de Absorção na Região do Ultravioleta

Força iônica = 1,00 M

pH = 5,00

Espessura da cela = 1,00 cm

t = 25 ± 1,0°C

T A B E L A 3

Curvas	C_{NaN_3}	$C_{\text{Co}(\text{ClO}_4)_2}$	$C_{\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2}$
I	$5,00 \cdot 10^{-3}$ M	-	$1,87 \cdot 10^{-1}$ M
II	$5,00 \cdot 10^{-3}$ M	$4,00 \cdot 10^{-1}$ M	$1,87 \cdot 10^{-1}$ M
III	$5,00 \cdot 10^{-3}$ M	-	-
IV	$5,00 \cdot 10^{-3}$ M	$4,00 \cdot 10^{-1}$ M	-
V	-	-	$1,87 \cdot 10^{-1}$ M

trica, onde as variações poder ser detectadas com maior grau de significância.

Para o presente estudo, o método do "Indicador Colorimétrico"⁽⁵⁷⁾, demonstrou-se portanto mais indicado do que o método "Indicador Polarográfico".

P A R T E 2

D E T E R M I N A Ç Ã O D A C O N S T A N T E

D E F O R M A Ç Ã O P A R A O S I S T E M A



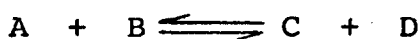
- PARTE 2 - DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE FORMAÇÃO PARA O SISTEMA MnN_3^+
- 2.1 - GENERALIDADES
- 2.1.1 - Justificativa do meio iônico constante

A fim de serem possíveis as comparações entre as constantes de equilíbrio de diversos sistemas, estas devem ser determinadas nas mesmas condições experimentais.

Quando trabalhamos com complexos fracos, é necessário a utilização de uma elevada concentração de ligante, para o estudo da formação de espécies sucessivas em concentração detectável.

Em nosso caso particular, empregamos excesso de íon metálico (manganês II) a fim de verificar a formação da espécie 1:1. A força iônica deve ser mantida constante, pois suas variações afetam os coeficientes de atividade^(58,59). Assim mantendo o meio iônico constante, mantemos também constante os fatores de atividade.

Por exemplo, para a reação:



teríamos:

$$K = \frac{a_C \cdot a_D}{a_A \cdot a_B} \quad (1)$$

onde K = constante termodinâmica e a_A , a_B , a_C , a_D as atividades de A, B, C e D.

Como a atividade é igual ao fator de atividade, multiplicado pela concentração, temos:

$$K = \frac{C \quad f_C \cdot D \quad f_D}{A \quad f_A \cdot B \quad f_B} \quad (2)$$

em meio iônico constante,

$$K = \frac{C \quad D}{A \quad B} \cdot \frac{f_C \cdot f_D}{f_A \cdot f_B} \quad (3)$$

sendo:

$$k = \frac{C \quad D}{A \quad B} \cdot \text{constante} \quad (4)$$

As constantes k são denominadas constantes formais ou estequiométricas, relacionadas a k constante termodinâmica pela equação.

$$K = \frac{k \cdot f_C \cdot f_D}{f_A \cdot f_B} \quad (5)$$

2.1.2

- Características e escolha do eletrólito para controle da força iônica.

De há muito emprega-se o perclorato de sódio para o acerto da força iônica. Embora tenham sido detectadas pequenas interações entre ions metálicos e perclorato, este ainda é o eletrólito que melhor se enquadra nas características exigidas, e que são as seguintes⁽⁵⁸⁾:

- 1) Deve ser um eletrólito forte.
- 2) Seu cation não deve estar associado com o ion metálico central e com espécies complexadas.
- 3) Seu anion não deve estar associado com o ion metálico central e com espécies

complexas.

- 4) Não deve ocorrer reação redox entre os constituintes do eletrólito inerte e o íon central ou ligante.
- 5) Deve ser bastante solúvel.
- 6) Sua contribuição para medidas físicas de propriedades químicas deve ser desprezível.

Embora existam suspeitas de ligeira interação do íon perclorato também com manganês (II)⁽⁶⁰⁾, não se verificou formação apreciável de complexos, mesmo em solução 3,00 M⁽⁵⁸⁾.

O emprego de nitrato em substituição ao perclorato seria impraticável, pois este absorve⁽⁶¹⁾ pronunciadamente na região do ultravioleta, sendo inclusive utilizada esta banda para sua determinação quantitativa. Além disso, também se associa ao manganês (II) mais fortemente que o perclorato⁽⁶¹⁾.

Outros íons tais como sulfato, fluoreto⁽⁶¹⁾ também se associam com íons manganês (II).

2.2 - CÁLCULO DA CONSTANTE DE FORMAÇÃO DA ESPÉCIE MnN_3^+

2.2.1 - Fundamento do método empregado

Um dos métodos espectrofotométricos utilizados na determinação da constante de formação de complexos do tipo A_1B_1 , que não absorvem luz na região do ultravioleta do espectro, é o método indicador colorimétrico. Este foi utilizado por A.K. Babko e T.N. Rychkova⁽⁶²⁾ para a determinação da constante de formação do complexo de alumínio, pela introdução deste sal na solução de salicilato de ferro (III) com descora-

mento desta.

Apresenta-se a seguir o desenvolvimento das equações utilizadas para o estudo do sistema em questão.

2.2.2 - Equações utilizadas

Para o sistema contendo apenas ions cobalto e azoteto, podemos escrever que a concentração analítica de azoteto,

$$C_{N_3(1)} = \left\{ [N_3] + [HN_3] \right\}_{(1)} + [CoN_3]_{(1)} \quad (6)$$

Com a adição de manganês (II) converte-se em:

$$C_{N_3(2)} = \left\{ [N_3] + [HN_3] \right\}_{(2)} + [CoN_3]_{(2)} + [MnN_3] \quad (7)$$

Como pelas condições experimentais,

$$C_{N_3(1)} = C_{N_3(2)} \quad (8)$$

Segue-se que:

$$\begin{aligned} \left\{ [N_3] + [HN_3] \right\}_{(1)} + [CoN_3]_{(1)} &= \left\{ [N_3] + [HN_3] \right\}_{(2)} + \\ + [Co(N_3)]_{(2)} + [MnN_3] & \end{aligned} \quad (9)$$

Tirando o valor de MnN_3^+

$$\begin{aligned} [MnN_3^+] &= \left\{ [N_3] + [HN_3] \right\}_{(1)} - \left\{ [N_3] + [HN_3] \right\}_{(2)} + \\ + [CoN_3]_{(1)} - [CoN_3]_{(2)} & \end{aligned} \quad (10)$$

e como,

$$\beta'_{1 \text{ CoN}_3} = \frac{[\text{CoN}_3]}{c_{\text{Co}} \{ [\text{N}_3] + [\text{HN}_3] \}} \quad (11)$$

Sendo,

$$\frac{[\text{H}] [\text{N}_3]}{[\text{HN}_3]} = K_{\text{HN}_3} \cdot [\text{HN}_3] = \frac{[\text{H}] [\text{N}_3]}{K_{\text{HN}_3}} \quad (12)$$

daí, substituindo (12) em (11)

$$\beta'_{1 \text{ CoN}_3} = \frac{[\text{CoN}_3]}{c_{\text{Co}} [\text{N}_3] + \left(\frac{[\text{H}] [\text{N}_3]}{K_{\text{HN}_3}} \right)} \quad ; \text{ daí}$$

$$\beta'_{1 \text{ CoN}_3} = \frac{[\text{CoN}_3]}{c_{\text{Co}} [\text{N}_3] \cdot \left(1 + \frac{[\text{H}]}{K_{\text{HN}_3}} \right)} \quad (13)$$

Como $c_{\text{Co}} \equiv [\text{Co}]$

Mas,

$$\beta_{1 \text{ CoN}_3} = \frac{[\text{CoN}_3]}{[\text{Co}] [\text{N}_3]} \quad (14)$$

daí,

$$\beta'_{1 \text{ CoN}_3} = \frac{\beta_{1 \text{ CoN}_3}}{1 + \frac{[\text{H}]}{K_{\text{HN}_3}}} \quad (15)$$

Para a solução (1) e (2) a partir de (11)

$$\left\{ [N_3] + [HN_3] \right\}_{(1)} = \frac{[CoN_3]_{(1)}}{(\beta'_{1CoN_3} \cdot c_{Co})} \quad \text{para (1)} \quad (16)$$

$$\left\{ [N_3] + [HN_3] \right\}_{(2)} = \frac{[CoN_3]_{(2)}}{(\beta'_{1CoN_3} \cdot c_{Co})} \quad \text{para (2)} \quad (17)$$

$$[CoN_3]_{(1)} = \frac{A_1}{\mathcal{E}} ; \quad [CoN_3]_{(2)} = \frac{A_2}{\mathcal{E}}$$

daí,

$$\left\{ [N_3] + [HN_3] \right\}_{(1)} = \frac{A_1}{\mathcal{E} \cdot (\beta'_{1CoN_3} \cdot c_{Co})} \quad (18)$$

$$\left\{ [N_3] + [HN_3] \right\}_{(2)} = \frac{A_2}{\mathcal{E} \cdot (\beta'_{1CoN_3} \cdot c_{Co})} \quad (19)$$

Substituindo (18) e (19) em

$$[CoN_3]_{(1)} \quad \text{e} \quad [CoN_3]_{(2)} \quad \text{por} \quad \frac{A_1}{\mathcal{E}} \quad \text{e} \quad \frac{A_2}{\mathcal{E}}$$

$$[\text{MnN}_3^+] = \frac{A_1}{(\beta'_1 \text{CoN}_3 \cdot c_{\text{Co}})} - \frac{A_2}{\text{CoN}_3 \cdot c_{\text{Co}}} + \frac{A_1}{\epsilon} - \frac{A_2}{\epsilon}$$

$$[\text{MnN}_3^+] = \frac{A_1 - A_2}{(\beta'_1 \text{CoN}_3 \cdot c_{\text{Co}})} + \frac{A_1 - A_2}{\epsilon} \quad (20)$$

como

$$\{[\text{N}_3] + [\text{HN}_3]\}_{(2)} = \frac{A_2}{(\beta'_1 \text{CoN}_3 \cdot c_{\text{Co}})}$$

Por analogia ao cobalto, (11),

$$(\beta'_1 \text{MnN}_3) = \frac{[\text{Mn N}_3^+]}{c_{\text{Mn}} \{[\text{N}_3] + [\text{HN}_3]\}_{(2)}} \quad (21)$$

Substituindo o valor de $\{[\text{N}_3] + [\text{HN}_3]\}_{(2)}$ de (19) em (21), temos:

$$(\beta'_1 \text{MnN}_3) = \frac{\frac{A_1 - A_2}{\text{CoN}_3 \cdot \epsilon \cdot c_{\text{Co}}} + \frac{A_1 - A_2}{\epsilon}}{c_{\text{Mn}} \cdot \frac{A_2}{(\beta'_1 \text{CoN}_3 \cdot \epsilon \cdot c_{\text{Co}})}} \quad (22)$$

NOTA: As cargas dos ions foram suprimidas para facilitar os trabalhos de impressao.

A utilização da Equação (22) tem o inconveniente de que todas as soluções devem apresentar o mesmo pH, constituindo assim um problema de ordem prática.

A exemplo de trabalhos anteriores (56,38), corrigimos o β_1 por multiplicação do β_1' pela equação:

$$\left(1 + \frac{[H]}{K_{HN_3}} \right) \quad (23)$$

A constante de dissociação do ácido azotídrico também entra nos cálculos da constante, e os valores empregados foram determinados por Burns e Chang⁽¹⁷⁾, modificados para 25°C⁽³⁸⁾. O valor obtido para a constante de dissociação do ácido azotídrico a 25°C é de $4,37 \cdot 10^{-5}$ no presente trabalho.

O β_1 para MnN_3^+ será:

$$\beta_1 = \beta_1' \cdot \left(1 + \frac{[H]}{K_{HN_3}} \right) \quad (24)$$

Em vista do exposto acima, elaboramos o seguinte esquema de trabalho:

a) Inicialmente, redeterminar a constante e a absorvidade molar da espécie CoN_3^+ .

b) Cálculo da constante para a espécie MnN_3^+ empregando a equação (22), e os valores determinados no item anterior.

c) Cálculo de β_1 para a espécie MnN_3^+ empregando valores de pH formais e a equação (24).

- 2.3 - CONSTANTE DE FORMAÇÃO DA ESPÉCIE CoN_3^+
- 2.3.1 - Método Empregado

O método espectrofotométrico empregado para a determinação da constante de formação da espécie A_1B_1 foi o de Mc Connell e Davidson⁽⁶³⁾ que apresenta a seguinte equação:

$$\frac{a b}{A - A'} = \frac{a}{(\mathcal{E} - \mathcal{E}_0)} + \frac{1}{(\mathcal{E} - \mathcal{E}_0)} \quad (25)$$

Sendo a , concentração molar total de \underline{A} , b concentração molar total de \underline{B} , A absorvância de uma solução a molar em \underline{A} e b molar em \underline{B} . \mathcal{E} é a absortividade molar da espécie A_1B_1 , \mathcal{E}_0 absortividade molar de \underline{A} . β_1 a constante de formação do complexo A_1B_1 .

Para o caso em que a espécie \underline{A} não absorve radiação no comprimento de onda utilizado para as medidas, a equação ficaria:

$$\frac{a b}{A} = \frac{a}{\mathcal{E}} + \frac{1}{\mathcal{E} \beta_1} \quad (26)$$

A utilização desta equação tem o inconveniente de que todas as soluções devam apresentar o mesmo pH o que constitui um problema de ordem prática.

P. Senise e E.F.A. Neves⁽⁴²⁾ dividiram todos os termos da equação (26) por $\left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HB}}}\right)$,

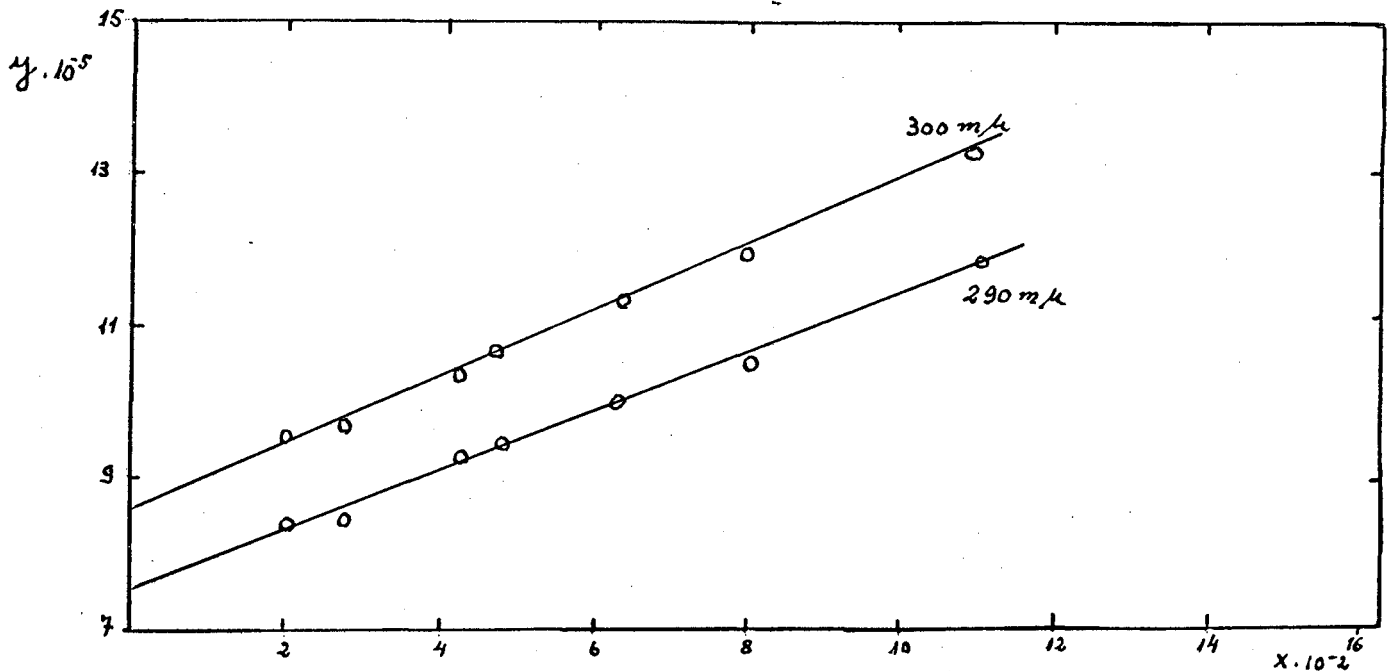
solucionando assim o problema de pH, chegando à seguinte equação:

$$\frac{a b}{A \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{HB}} \right)} = \frac{a}{1 + \frac{[H^+]}{K_{HB}}} + \frac{1}{\epsilon} \quad (27)$$

2.3.2 - Cálculo da constante de formação da espécie CoN_3^+

Dos valores de absorbância para Co^{2+} (Tabela 2) por nós obtidos, calculamos:

$$x = \frac{C_{\text{Co}^{2+}}}{1 + \frac{[H^+]}{K_{\text{HN}_3}}} \quad y = \frac{C_{\text{Co}^{2+}} \cdot C_{\text{N}_3^-}}{A \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{\text{HN}_3}} \right)}$$



F I G U R A 4

Determinação da constante de formação da espécie CoN_3^+

(Equação 27)

Força iônica = 1,00 M

$t = 25^\circ \pm 1,0^\circ\text{C}$

pH = variável

T A B E L A 4

DADOS EXPERIMENTAIS UTILIZADOS NA DETERMINAÇÃO DA
CONSTANTE DE ESTABILIDADE DA ESPÉCIE. CON^+

$C_{\text{CO}_2} \cdot 10^{-2} \text{M}$	pH	280	285	287	290	295	300 mu
2,347	5,18	0,105	0,122	0,114	0,122	0,112	0,105
2,996	5,35	0,169	0,177	0,179	0,182	0,173	0,154
4,694	5,29	0,198	0,215	0,220	0,224	0,220	0,202
4,996	5,89	0,238	0,248	0,251	0,254	0,246	0,230
7,041	5,26	0,274	0,298	0,305	0,311	0,305	0,279
9,388	5,18	0,348	0,375	0,380	0,389	0,380	0,348
13,296	5,06	0,442	0,463	0,468	0,474	0,466	0,434

$C_{\text{N}_3} = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{M}$

I = 1,00 M

t = $25 \pm 1,0^\circ \text{C}$

T A B E L A 5

CÁLCULO DO PARA CON⁺₃

$\beta_1 = 5,31$

$C_{CO_2} \cdot 10^{-2} M$	pH	$1 + \frac{H}{K_{HN3}}$	β_1
2,347	5,18	1,15	4,61
2,996	5,35	1,10	4,82
4,694	5,29	1,12	4,78
4,996	5,89	1,02	5,20
7,041	5,26	1,12	4,73
9,388	5,18	1,15	4,61
13,296	5,06	1,19	4,46

$C_{N_3^-} = 5,0 \cdot 10^{-3} M$

I = 1,00 M

t = 25 ± 1,0°C

Colocamos x em função de y (aplicação do método de McCONNELL e DAVIDSON)⁽⁶³⁾ e obtivemos uma reta, cuja inclinação coincidiu com a de outros trabalhos já publicados, nos quais a constante foi determinada por P. Senise⁽²¹⁾ e reestudada por O.S. Godinho⁽³⁸⁾.

Assim sendo, utilizamos o valor já determinado de $5,31 \pm 0,13 \text{ l.mol}^{-1}$ nestes trabalhos para a constante da espécie CoN_3^+ .

Os valores de β_1 foram determinados conforme a Tabela 5.

Os valores de \mathcal{E} utilizados na determinação da espécie MnN_3^+ , foram retirados também destes trabalhos, pelo coeficiente angular da reta.

2.4.1 - Determinação da constante de formação da espécie MnN_3^+

Nas Tabelas 2 e 3, apresentadas anteriormente, estão os valores experimentais utilizados na determinação da constante de estabilidade da espécie CoN_3^+ , tais como, concentração de perclorato de cobalto (II), concentração de azoteto de sódio, pH e as absorvâncias de cada solução nos vários comprimentos de onda.

À Tabela 6, corresponde as soluções da Tabela anterior, apenas foram acrescentadas de concentrações constantes de perclorato de manganês (II), sendo apenas uma delas de concentração diferente.

Na Tabela 6 estão relacionados os valores de pH e absorvâncias assim obtidos, bem como as concentrações de perclorato de cobalto, perclorato de manganês (II) e azoteto de sódio. As medidas foram feitas nos mesmos comprimentos de onda que as soluções anteriores, onde se verificou um abaixamento no valor das absorvâncias, sendo daí retirados os valores de ΔA , utilizados no cálculo da constante e substituídos na equação (22) e (24).

A constante de estabilidade corresponde à média dos valores obtidos nos seis comprimentos de onda, sendo igual a $4,73 \pm 0,13 \text{ * } l.mol^{-1}$.

Cada valor de β_1' e β_1 apresentado na Tabela 5, corresponde à média dos valores obtidos para os seis comprimentos de onda empregados.

* 0,13 é o desvio médio obtido entre o valor final 4,73 e os 42 valores calculados para β_1 .

T A B E L A 6

VALORES EXPERIMENTAIS UTILIZADOS NA DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE

ESTABILIDADE DA ESPÉCIE MnN_3

$C_{Co^{2+}} \cdot 10^{-2}M$	$C_{Mn^{2+}} \cdot 10^{-2}M$	pH	A B S O R B Â N C I A S					
			280	285	287	290	295	300 mu
2,347	8,105	5,20	0,078	0,086	0,088	0,092	0,086	0,080
2,996	8,105	5,25	0,130	0,138	0,141	0,142	0,141	0,118
4,694	8,105	5,27	0,153	0,167	0,170	0,176	0,170	0,157
4,996	8,105	5,24	0,174	0,189	0,193	0,200	0,193	0,186
7,041	5,673	5,06	0,233	0,255	0,260	0,266	0,262	0,239
9,388	8,105	5,06	0,283	0,307	0,312	0,319	0,311	0,286
13,296	8,105	5,06	0,370	0,385	0,390	0,399	0,397	0,367

$$C_{N_3^-} = 5,00 \cdot 10^{-3}M$$

$$I = 1,00 M$$

$$t = 25 \pm 1,0^\circ C$$

T A B E L A 7

CÁLCULO DA CONSTANTE DE FORMAÇÃO DA ESPÉCIE Mn^{2+}

$C_{Co^{2+}} \cdot 10^{-2}$	$C_{Mn^{2+}} \cdot 10^{-2}$	pH	$1 + \frac{[H^+]}{K_{HN_3}}$	β_1	β_1
2,347	8,105	5,20	1,14	4,17	4,76
2,996	8,105	5,25	1,13	4,26	4,69
4,694	8,105	5,27	1,12	4,35	4,76
4,996	8,105	5,24	1,12	4,23	4,75
7,041	5,673	5,06	1,19	3,98	4,70
9,388	8,105	5,06	1,19	3,92	4,66
13,296	8,105	5,06	1,19	3,96	4,72
$C_{N_3^-} = 5,0 \cdot 10^{-3}M$				$\beta_1 = 4,73 \pm 0,13^*$	

I = 1,00 M

t = 25 ± 1,0°C

* Desvio Médio

2.4.2

- Considerações sobre os resultados obtidos

Observando as absorvâncias em seis comprimentos de onda na região do ultravioleta em 280, 285, 290, 295 e 300 m μ em soluções com concentrações crescentes de perclorato de cobalto a partir de $2,347 \cdot 10^{-2}M$, concentração constante de azoteto de sódio $5,0 \cdot 10^{-3}M$ e os valores obtidos nas mesmas condições, em soluções idênticas às anteriores, sendo adicionadas de perclorato de manganês (II) (Tabela 6), verificamos que estes últimos sofrem um abaixamento ocasionado pela formação da espécie MnN_3^+ .

Os valores de ΔA obtidos foram utilizados na fórmula (22) para obtenção da constante de formação da espécie MnN_3^+ .

Foram obtidos 42 valores de β_1' que corrigidos pela equação,

$$\left(1 + \frac{[H^+]}{K_{HN_3}} \right)$$

nos deram os valores de β_1 .

Pela média em cada concentração, dos seis comprimentos de onda, obtivemos 7 valores de β_1 (Tabela 7).

Destes valores calculamos o valor final de $4,73 \pm 0,13^* \text{ l.mol}^{-1}$ para a espécie MnN_3^+ .

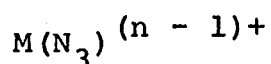
* Desvio Médio.

2.3.4

C O N C L U S ã O

De acordo com os resultados por nós obtidos para a constante de estabilidade da espécie MnN_3^+ e os valores obtidos para outras espécies análogas (38,21,43), podemos de acordo com a regra de Irving Willians (64), evidenciar a seguinte ordem para as constantes de estabilidade (β_1) da espécie $M(N_3)^{(n-1)+}$, $Mn < Co < Ni \ll Cu \gg Zn$.

As constantes obtidas, bem como as forças iônicas em que as determinações foram realizadas são mostradas na Tabela 8.

T A B E L A 8CONSTANTES DE FORMAÇÃO DAS ESPÉCIES

t °C	Espécie	Força Iônica em que foram realizadas as determinações	β_1	Método
25	Mn N_3^+	1,0	4,73	Espectr.
25	Co N_3^+	1,0	5,28	Espectr.
25	Ni N_3^+	1,0	6,90	Espectr.
25	Cu N_3^+	4,0	360	Potenciom.
25	Zn N_3^+	2,0	6,50	Potenciom.

P A R T E 3

D E T A L H E S E X P E R I M E N T A I S

PARTE 3- DETALHES EXPERIMENTAIS

3.1

- Reagentes e Soluções

As substâncias empregadas foram sempre de pureza analítica.

Em alguns casos os produtos usados foram submetidos a tratamento preliminar a fim de alcançar maior grau de pureza.

3.1.1

- Perclorato de cobalto (II)

Foi preparado pelo tratamento de carbonato de cobalto, isento de níquel, com ácido perclórico 20%, até o ponto em que resta um pequeno resíduo do carbonato sem dissolver, sendo a seguir filtrado. O perclorato foi cristalizado por evaporação e recristalizado em álcool, até não absorver mais na região do ultravioleta. A padronização foi feita por processo gravimétrico⁽⁶⁵⁾, com α -nitroso β -naftol. Foi preparada uma solução 0,4694 M de ions cobalto (II) a partir da qual foram sempre feitas as diluições necessárias.

3.1.2

- Perclorato de manganês (II)

Preparou-se perclorato de manganês (II) a partir do ácido perclórico e carbonato de manganês (II), de acordo com a indicação da literatura⁽⁶⁶⁾. Foi cristalizado em um dessecador a vácuo, contendo sílica coloidal, para evitar a oxidação do manganês (II) a (III). Foram feitas três recristalizações sucessivas. A ausência de manganês (III) foi comprovada através da reação com iodeto de potássio, em meio ácido e cloro

fórmio.

Também não foi possível detectar a presença de manganês (III) através do espectro de uma solução de perclorato de manganês (II) na região do visível.

A padronização do perclorato de manganês (II) foi efetuada através de uma solução de EDTA, em meio alcalino (pH entre 10 e 11), usando como indicador o Erichromo T, por processo volumétrico⁽⁶⁷⁾.

3.1.3

- Perclorato de sódio

A preparação do perclorato de sódio foi feita a partir do ácido perclórico e carbonato de sódio⁽⁶⁸⁾.

Após várias recristalizações, a padronização foi efetuada pela passagem da solução convenientemente diluída através de uma resina catiônica e titulação do ácido liberado. Comprovamos com nitrato de prata a ausência de cloreto, e com iodeto de potássio a ausência de oxidantes.

O espectro desta solução na região do ultravioleta não acusou a presença de qualquer espécie estranha.

Preparou-se uma solução concentrada de onde se pipetava quantidades convenientes para várias diluições necessárias.

3.1.4

- Azoteto de sódio

A purificação de azoteto de sódio foi feita por dissolução do sal na água, à cerca de 90°C, até à saturação; filtrou-se e adicionou-se igual volume de álcool etílico.

O sal separado após o resfriamento, foi recolhido por filtração, lavado com álcool etílico e a seguir levado ao dessecador à vácuo com cloreto de cálcio por várias horas.

Após uma secagem preliminar, a substância foi colocada na estufa a 110°C .

Esta purificação foi feita com a finalidade de eliminar baixos teores de ferro e hidróxido de sódio provavelmente existentes. A padronização foi feita por método indireto⁽⁶⁹⁾, sendo a solução tratada com excesso de solução padronizada de ácido perclórico, ferve-se para liberar ácido azotídrico e titula-se com solução padronizada de hidróxido de sódio.

3.1.5 - Perclorato de zinco

A solução foi preparada por dissolução de óxido de zinco⁽⁷⁰⁾ (Merck p.a.) em ácido perclórico 2N. A seguir foi filtrada duas vezes.

Zinco foi determinado por complexometria com solução de EDTA⁽⁶⁷⁾, usando como indicador o Eriocromo (negro) T.

3.1.6 - Solução padrão de ácido perclórico

A solução de ácido perclórico foi preparada de maneira a ser aproximadamente 0,10 N. A padronização foi feita por processo volumétrico com hidróxido de sódio obtendo-se uma solução de concentração 0,1025 M.

3.2 - Aparelhagem

3.2.1 - Espectrofotômetro

As medidas de absorvância foram executadas em espectrofotômetro Zeiss, modelo PMQ II. e Beckman DB-G termostaticado, utilizando cubas de sílica de 0,5; 1,00 e 2,00 cm de espessura.

3.2.2 - Potenciômetro

Para as medidas de pH foi usado um potenciômetro "Metrohn", E-388 com um eletrodo de vidro combinado em um sô conjunto, com um eletrodo de calomelano EA-121, sendo o cloreto de potássio substituído por cloreto de sódio. Nos casos em que as medidas de pH foram usadas para se calcular a concentração de ions H^+ , o eletrodo de vidro foi calibrado com solução de ácido perclórico de concentração conhecida, com a mesma força iônica da solução cujo pH se queria medir.

3.2.3 - Polarógrafo

As medidas foram realizadas empregando-se um polarógrafo da linha "Sargent", modelo III, operado manualmente, conjugado com um potenciômetro de precisão para conferir o potencial aplicado.

3.2.4 - Eletrodo gotejante de mercúrio

Para as medidas polarográficas empregou-se um mesmo capilar cujas características são $1,95 \text{ mg}^{2/3} \text{ s}^{-1/6}$ e manteve-se constante a altura da coluna de mercúrio.

O tempo de gotejamento foi sempre em torno de três segundos.

3.2.5 - Célula Polarográfica

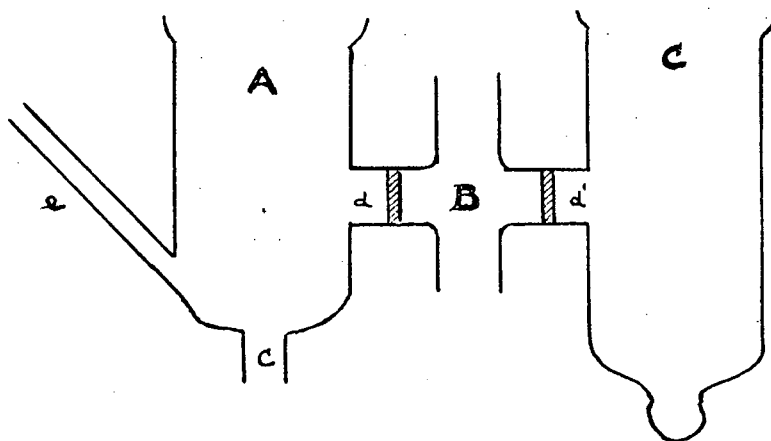
Empregou-se a célula do tipo "H", semelhante àquela descrita por PECSOC e JUVET⁽⁷¹⁾, sendo utilizada para as medidas polarográficas. Os compartimentos maiores da célula, A e C, eram unidos por um outro intermediário, B, cuja junção com os extremos se fazia por dois discos de vidro poroso, d, d'.

Nesse compartimento intermediário, de 2,5 ml de capacidade, se colocava NaCl, sendo que a solução poderia ser colocada ou removida facilmente por duas pequenas aberturas - uma superior e outra inferior, a e b - que ficavam fechadas durante o uso por rolhas de borracha.

No compartimento C se montou o eletrodo de referência, conforme técnica descrita por KORTUN e BOCKRIS⁽⁷²⁾, constituído de mercúrio em contacto com pasta de calomelano, cloreto de sódio e solução saturada deste sal.

Na união do eletrodo de referência com o compartimento intermediário, junto à placa porosa se colocou um "gel" 4% de agar-agar, em solução saturada de cloreto de sódio, com a finalidade de proteger a solução do eletrodo de referência.

O potencial desse eletrodo de referência (ECS_{NaCl}) foi avaliado em aproximadamente + 0,255 V, contra ENH, com base na diferença do valor de $E_{1/2}$ do cádmio em per-



F I G U R A 5

Célula Polarográfica

clorato 2,0 M⁽⁴³⁾.

No compartimento A se colocava cerca de 7 a 10 ml da solução em estudo. Em tubo e fixado à base do comprimento, se utilizava frequentemente para borbulhar nitrogênio nas soluções ali colocadas. A retirada de soluções e lavagem desse compartimento era facilitada pela abertura, c, na parte inferior, vedada durante uso por pequena rolha de borracha. Isso evitava que, ao se esvaziar a célula polarográfica, não se revolvessem os constituintes do eletrodo de referência.

3.3 - Técnicas de Medidas

3.3.1 - Medidas de pH

Nas determinações de constantes de formação das espécies $M(N_3)^{(n-1)+}$, a concentração hidrogeniônica entra nos cálculos utilizados e deve satisfazer ao equilíbrio de ionização do ácido azotídrico nessa forma iônica.

Por este motivo as medidas do pH devem corresponder exatamente às concentrações hidrogeniônicas. Para que isso ocorra é necessário que o eletrodo de vidro seja calibrado com uma solução, cuja concentração hidrogeniônica de ácido seja conhecida, e que possua força iônica igual a 1,0 M em perclorato de sódio. Se estes cuidados não forem tomados e o eletrodo for calibrado com um tampão de baixa força iônica, uma solução de concentração conhecida em ácido perclórico e 1,00 M de perclorato de sódio, ao ser medida apresentará os valores de pH 0,10 unidades abaixo do pH correspondente à concentração hidrogeniônica (73). Por isso, em nossas experiências, as soluções com força iônica 1,00 tiveram seus pH medidos com eletrodo de vidro, calibrado com uma solução de concentração ácida conhecida e força iônica 1,0 M em perclorato de sódio. Esta maneira de medir já foi utilizada anteriormente (43).

3.3.2 - Medidas de absorbâncias para cálculo da constante de formação do CoN_3^+ e MnN_3^+

Empregando uma série de soluções com concentração variável de perclorato de cobalto e concentração constante de azoteto de sódio, todas as soluções tiveram força iônica acertada em 1,0 M com perclorato de sódio (6,00 M) e a temperatura foi mantida à $25 \pm 1^\circ C$. As absorbâncias das várias soluções foram medidas em vários comprimentos de onda contra bran-

cos, contendo a mesma concentração de azoteto de sódio, o mesmo pH e a mesma força iônica que a solução de medida. A região de comprimentos de onda foi a faixa de 280 a 300 μ .

Para o estudo do sistema MnN_3^+ , procedeu-se de forma análoga ao descrito para o sistema CoN_3^+ , apenas soluções idênticas as anteriores foram acrescidas de concentrações constantes de perclorato de manganês (II).

3.3.3

- Medidas do potencial de meia onda

As medidas do potencial de meia onda foram realizadas empregando-se técnica semelhante à descrita por Meites⁽⁷⁵⁾ e empregada por Neves⁽⁵⁷⁾. Media-se com polarógrafo manual a corrente de difusão, fazia-se medidas de intensidade da corrente em potenciais (conferidos com potenciômetro), na região média da onda polarográfica e determinava-se o $E_{1/2}$ por interpolação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) - Griess, Ann, 137, 39 (1866).
- (2) - Fischer, Ann, 190, 67 (1878).
- (3) - Curtius, Ber., 23, 3023 (1890).
- (4) - Dennis and Isham, J. Am. Chem. Soc., 29, 216 (1907).
- (5) - Dennis. L.H. e Browne, A.W., J. Am. Chem. Soc., 26, 577 (1904).
- (6) - Audrieth, L.F., Chem. Revs., 15, 169 (1934).
- (7) - Mendelejeff, Ber. 23, 3464 (1890).
- (8) - Curtius and Rissom, J. Prakt. Chem. 2 58, 261 (1898).
- (9) - Curtius, Ber., 23, 3023 (1890).
- (10) - Curtius, Ber., 24, 3341 (1891).
- (11) - Dennis and Doan, J. Am. Chem. Soc., 18, 970 (1896).
- (12) - Curtius and Darapskey, J. Prakt. Chem., 2 , 61, 408 (1900).
- (13) - Rosenwasser, H., U.S. Army Engineer Research and Developmental Laboratories, Ft. Belvoir, Va. - "Hydrazoic Acid and the metal Azides (A Literature Survey)", 1958 Report 1551 - TR.
- (14) - Evans, B.L., Yoffe, A.D. e Gray, P., Chem. Revs., 59, 515 (1959).
- (15) - Gray, P., Quart. Revs., 17, 441 (1963).
- (16) - Kauffman, G.B., Foust, G.E., Tun, P., J. Chem. Ed. 45, 141 (1968).
- (17) - Burns, E.A. e Chang, F.D., J. Physic. Chem., 63, 1314 (1959).
- (18) - Hendricks and Pauling, J. Am. Chem. Soc. 47, 2904 (1925)

- (19) - Jorgensen, C.K. "Inorganic Complexes", Academic Press, London, 1963.
- (20) - Pauling, L., "Uniones Quimicas", 3ª ed., Kapelusz, Buenos Aires, 1960, pag. 278.
- (21) - Senise, P., "Sobre a reação entre ions de cobalto (II) e ion azoteto", Tese F.F.C.L., U.S.P.; São Paulo, 1955
- (22) - Senise, P., J. Am. Chem. Soc., 81, 4196 (1959).
- (23) - Cziszar, B., Gutmann, V. e Wychera, E., Mh. Chem., 98, 12 (1967).
- (24) - Sherif, F.G. e Oraby, W.M., J. Inorg. Nucl. Chem., 17, 152 (1961).
- (25) - Sherif, F.G. e Oraby, W.M., J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 1373 (1962).
- (26) - Ardon, M., J. Inorg. Nucl. Chem., 20, 173 (1961).
- (27) - King, E.L. e Snellcrove, R., J. Am. Chem. Soc., 84, 4609 (1962).
- (28) - Sherif, F.G. e Awadd, A.M., J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 179 (1962).
- (29) - Sherif, F.G. e Awadd, A.M., Anal. Chim. Acta., 26, 235 (1962).
- (30) - Nair, B.S.K., Prahm, L.H. e Vorlok, G., J. Sc. Ind. Research, 208, 489 (1961); C.A., 56, 15147 (1962).
- (31) - El-Shamy, H.K. e Nassar, N.F., J. Inorg. Nucl. Chem., 16, 124 (1960).
- (32) - Sherif, F.G. e Raafat, B.I., Am. Chem., 35, 2116 (1963)
- (33) - Saini, G. e Ostacoli, G., J. Inorg. Nucl. Chem., 8, 346 (1957).
- (34) - Rogers, G.T., J. Inorg. Nucl. Chem., 5, 339 (1958).
- (35) - Clem, R.G. e Huffamn, E.H., Anal. Chem., 37, 86 (1965).

- (36) - Sherif, F.G., Michail, K.F., J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 999 (1963).
- (37) - Clem, R.G., Huffman, E.H., J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 365 (1965).
- (38) - Godinho, O.E.S. "Estudos de Reações de ions metálicos com ions azoteto em solução aquosa e seu aproveitamento analítico". Tese, F.F.C.L. da U.S.P. (1969).
- (39) - Barnejea, D., Singh, T.P., J. Indian Chem. Soc., 39, 353 (1962); C.A. 10750 n (1962).
- (40) - Stoples, P., Tobe, M.L., J. Chem. Soc., 4812; C.A. 55 9143 b (1961).
- (41) - Joynes, T.B., Verhoek, F.H., Inorg. Chem., 1, 577 (1962).
- (42) - Senise, P., Neves, E.F.A., J. Am. Chem. Soc., 83, 4146 (1961).
- (43) - Neves, E.F.A., "Estudos sobre a reação entre ions azoteto e cations metálicos em meio aquoso". Tese, F.F.C.L. da U.S.P., 1965.
- (44) - Senise, P., Neves, E.F.A., J. Inorg. Nucl. Chem., 34, 915 (1972).
- (45) - Neves, E.F.A., Sant'Agostinho, L., Anal. Chim Acta., 49, 591 (1970).
- (46) - Senise, P. Godinho, O.E.S., J. Inorg. Nucl. Chem., 32 3641 (1970).
- (47) - Senise, P. Neves, E.F.A., Franco, D.W., comunicação particular.
- (48) - Davies, G., Kirschenbaum, L.J., Kustin, Inorg. Chem., 8, 3 (1969).
- (49) - Lingane, J.J., Chem. Rev. 29, 1 (1941).

- (50) - De Ford, D.D., Hume, D.N., J. Am. Chem. Soc., 73, 5321 (1951).
- (51) - Irwing, H., "Advances in Polarography", I.S. Langmuir (ed), Pergamon Press, Oxford, pag. 49 (1960).
- (52) - Ringbom, A., Eriksson, L., Acta. Chem. Scand, 7, 1105 (1953).
- (53) - Eriksson, L., Acta. Chem. Scand, 7, 1146 (1953).
- (54) - Crow, D.R., Westwood, J.W., J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 179 (1968). "Polarography of Metal Complexes". Academic Press Oxford. Cap. 5 (1969).
- (55) - Rao, C.N.R., "Ultra-Violet and Visible Spectroscopy", Butterworths (pag. 78, 196), London, 1967.
- (56) - Senise, P. e Neves, E.F.A., An. Acad. Brasil. Ciênc., 41, 333 (1961).
- (57) - Yatismirskii, Y.B. e Vasiliev, V.P., "Instability constants of Complex Compounds", Pergamon Press, London , 1960.
- (58) - Beck, M.T. - "Chemistry of Complex Equilibrio". Van Nostrand Company, London, 1970.
- (59) - Rossotti, F.J.C. e Rossotti, H., "The determination of Stability constants"; Mc Graw-Hill Book Co. London-1961
- (60) - Jones, M.M.; Jones, E.A.; Harmon, D.F. and Semmes, R. T., J. Am. Chem. Soc., 83, 2083 (1961).
- (61) - Sillen, L.G., J. Inorg. Nucl. Chem., 8, 182 - 183 (1958)
- (62) - Balko, A.K., Rychkova, T.N., J. Gen. Chem., 18, 1617 (1948).
- (63) - Mc Connell, H. e Davidson, N., J. Am. Chem. Soc., 74 , 966 (1950).

- (64) - Irwing, H. e Williams, R.J.P., J. Chem. Soc., 3192 (1953).
- (65) - Mayr, C. e Feigl, F., Z. Anal. Chem., 90, 15 (1932);
cf. Welcher, F. "Organic Analytical Reagents", D. Van Nostrand Co., New York, 1949, vol. III.
- (66) - Druce, J.G.F., J. Chem. Soc., 423, 966 (1938).
- (67) - Flaska, H.A. "EDTA Itrations", Pergamon Press, London, 1959.
- (68) - Willard, H.H. e Smith, G.F., J. Am. Chem. Soc., 44, 2816 (1922).
- (69) - West, C.A., J. Chem. Soc., 77, 707 (1900).
- (70) - Galembeck, F., "O sistema tetracarbonil-ferrato-zinco, equilíbrios em solução aquosa". Tese F.F.C.L. - U.S.P. São Paulo, 1970.
- (71) - Pecsok, R.L. e Juvet, R.S., Anal. Chem., 27, 165 , (1955).
- (72) - Kortún, G. e Bockris, "Textbook of Eletrochemistry" , Elsevier Publishing Company, Amsterdan, Houston, London, New York, 1951, pag. 661 - 663.
- (73) - McBryde, W.A.E., Analyst, 96, 739 (1971).
- (74) - Meites, L., J. Am. Chem. Soc., 72, 2293 (1950).