

# **VI SIBEE**

## **SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA**

**28 a 30 - Março - 1988**

### **ANAIS**

**São Paulo - Brasil**

ESTUDO POLAROGRAFICO SOBRE A FORMAÇÃO DE COMPLEXOS ENTRE  
INDIO(III) E AZOTETO DE SÓDIO, EM MEIO AQUOSO

Roberto Tokoro e Mauro Bertotti  
Instituto de Química, USP - Cidade Universitária  
C. Postal 20780 - São Paulo - Brasil

ABSTRACT

The present work is a branch of the main work concerned with the complex formation between several metal cations and azide ligand in aqueous media. The polarographic behavior of indium in azide system showed the tendency of complexation. Using polarographic method to determine the half potential of indium at each analytical concentration afforded experimental data to evaluate the constants. The azide concentrations was modified from 1 mM to 100 mM, the ionic strength held at 2,0 M with sodium perchlorate, indium concentration  $7.892 \times 10^{-4}$  M, and temperature kept constant at 25,0°C.

The global constants found were:

$$\begin{aligned}\beta_1 &= 3,69 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \\ \beta_2 &= 8,63 \times 10^5 \text{ M}^{-2} \\ \beta_3 &= 4,98 \times 10^7 \text{ M}^{-3} \\ \beta_4 &= 2,11 \times 10^9 \text{ M}^{-4}\end{aligned}$$

INTRODUÇÃO

Os primeiros estudos polarográficos do cátion in - dío(III) mostraram o deslocamento do potencial de meia on da para região catódica quando se modificou o meio de per - clorato de sódio para azoteto de sódio. A primeira in - terpretação para tal deslocamento foi atribuída à comple - xação. Posteriormente, verificou-se que em meio de per - clorato de sódio a espécie eletroativa era o monohidroxo

complexo de índio. Em meio ácido perclórico 2 M o índio mostrou ser inativo. Observou-se também que a presença do ligante azoteto tornava o índio eletroativo. Em meio de azoteto com crescentes valores de concentração do mesmo, ocorreu maior deslocamento do  $E_{1/2}$  do índio no sentido do catódico. Desta feita não ficou muita dúvida em interpretar como devido à complexação. Um problema surgiu na execução do trabalho, qual seja de determinar o valor do potencial condicional do índio(III) na força iônica considerada e na ausência do ligante, pois o índio se mostrou eletroinativo na ausência de ligante e em meio ácido. Praticamente  $E^0$  foi achado, em meio não complexante, por extrapolação gráfica da curva traçada pela função entre o potencial de meia onda e a concentração de equilíbrio do azoteto. Isto permitiu a avaliação dos valores de  $\Delta E$  e, por cálculo, avaliada a função de Leden,  $F_0(x)^1$ . Assim, foi possível encontrar um conjunto de constantes globais que melhor se ajustou aos dados experimentais. Os cálculos iterativos foram efetuados por computação, conforme programa no apêndice.

#### PARTE EXPERIMENTAL

As primeiras determinações do  $E_{1/2}$  do índio (III) em diferentes concentrações de azoteto, mantendo-se a força iônica em 2,0 M com  $\text{NaClO}_4$ , foram realizadas preparando-se soluções em balões de 10 ml, contendo o metal e na ausência do metal. Para cada variação de azoteto se preparava nova solução. Foram realizadas 5 séries de medições e azoteto alterado de 1 mM a 2 M. O gráfico da dependência do  $E_{1/2}$  com a variação da concentração analítica de azoteto mostrou muita dispersão dos valores. O conjunto de constantes globais encontrado mostrou a 2ª constante negativa e desvio até 11%. Para contornar a dificuldade experimental na preparação de várias soluções tampões

e obter maior precisão nas medições, foi utilizada a técnica descrita por Bertotti<sup>2</sup> consistindo na preparação de duas soluções A e B. A solução A foi preparada diretamente na microbureta de pistão da Micronal E 274 (10 ml), de tal modo que a sua composição era constituída de  $\text{NaN}_3$  0,300 M,  $\text{HN}_3$  0,100 M,  $\text{In}^{3+}$   $7,892 \times 10^{-4}$ ,  $\text{NaClO}_4$  1,60 M ( $I = 2,0$  M) e água destilada para completar o volume de 10,0 ml. A solução B foi preparada diretamente na cela polarográfica, tipo H, de três compartimentos, referencial de E.C.S. ( $\text{NaCl}$ ), cuja composição era constituída de  $\text{HN}_3$  0,100 M,  $\text{NaClO}_4$  1,90 M ( $I = 2,0$  M),  $\text{In}^{3+}$   $7,892 \times 10^{-4}$  M e água destilada para completar o volume de 10,0 ml. Todas as soluções constituintes foram borbulhadas antecipadamente para a eliminação de oxigênio. A ordem de adição dos reagentes foi importante, onde o azoteto de sódio foi adicionado por último. O volume final de 10 ml foi constituído pela soma dos volumes parciais de cada reagente. O procedimento era adicionar incrementos de 0,03 ml da solução A sobre a solução B da cela, utilizando para isto, um capilar de plástico adaptado adequadamente na microbureta e a outra extremidade atravessava a rolha da cela. Esta foi vedada com "parafilme" para evitar entrada de ar. A cada adição de solução A, a solução da cela foi borbulhada cuidadosamente com nitrogênio apenas para homogeneizar e arrastar a gotícula da parede ou da ponta do capilar. A concentração analítica de azoteto foi variada de 0,9 mM a 82,6 mM. Logo após cada adição foram realizados os polarogramas e o  $E_{1/2}$  de precisão determinado conforme Meites<sup>3</sup>. Foram realizadas duas séries diferentes de 45 adições. A verificação do referencial de calomelano saturado com eletrólito de cloreto de sódio a 25°C foi feita com o uso de solução padrão de cádmio 0,9773 mM em  $\text{NaClO}_4$  0,10 M na ausência de oxigênio. Encontrou-se o valor de  $E_{1/2}^{\text{Cd}} = - (581,2 \pm 2,6)$  mV. Estudo da variação da concentração de índio em 0,789 mM, 1,578 mM, 4 mM em

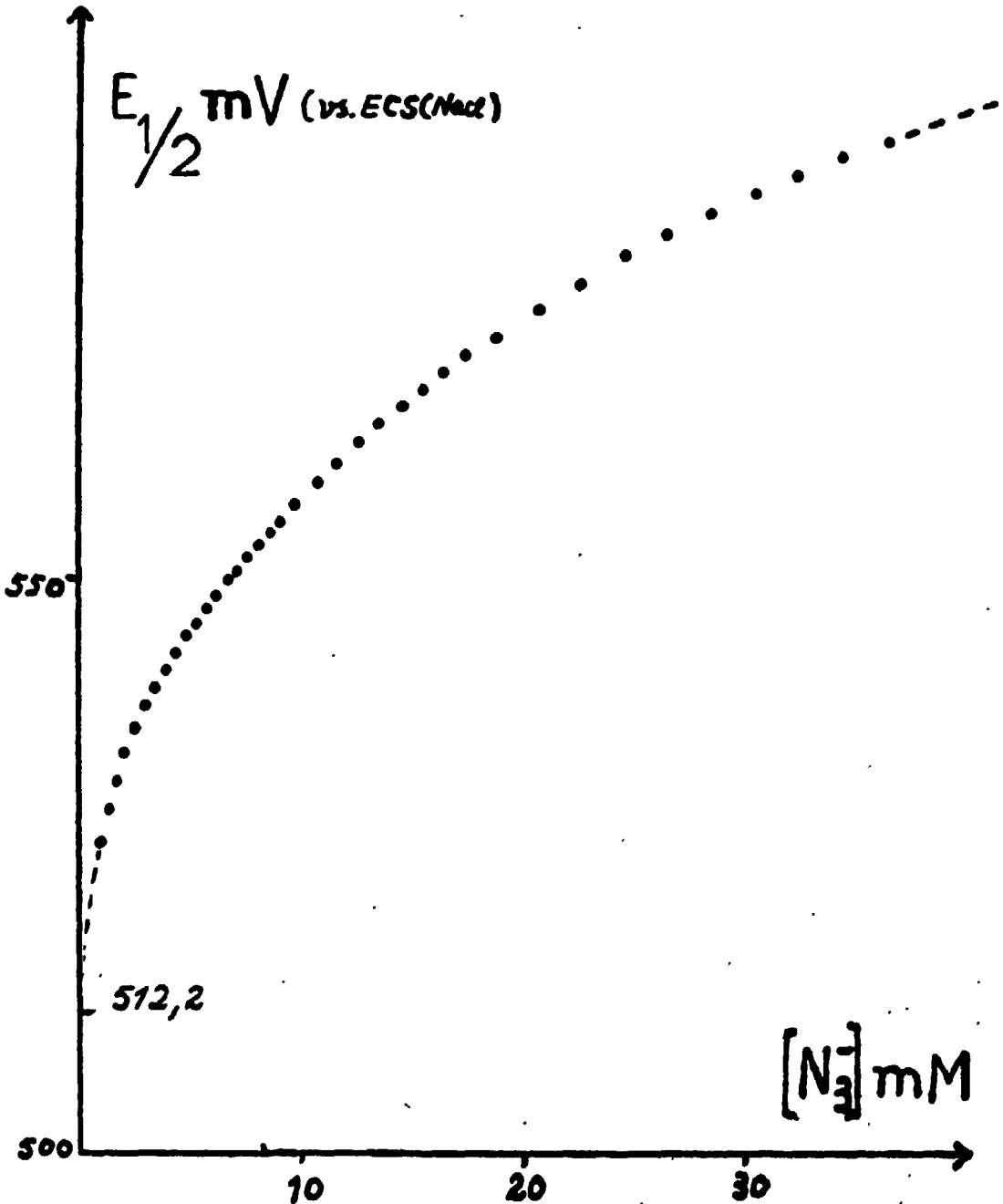


FIGURA 1. Dependência do  $E_{1/2}$  do índio(III) com a variação da concentração de equilíbrio do azoteto.

$\text{NaN}_3$  0,48 M e  $\text{HN}_3$  0,020 M,  $I = 2,0$  M com  $\text{NaClO}_4$ , foi feito encontrando-se o valor de  $E_{1/2} = (679 \pm 3)$  mV. A não variação do  $E_{1/2}$  evidenciou a não formação de polinucleares.

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

A partir dos dados experimentais de duas séries de medição, foi verificada a dependência do  $E_{1/2}$  em função da concentração analítica de azoteto,  $C_{\text{N}_3^-}$ . O gráfico 1 mostra a precisão dos dados experimentais e foi realizada uma normalização gráfica da curva experimental. A extrapolação gráfica para o valor zero de  $C_{\text{N}_3^-}$  forneceu o valor de  $E^{0'} = - (512,5 \pm 0,5)$  mV vs. E.C.S. (NaCl) a  $25^\circ\text{C}$ . Este valor de  $E^{0'}$  e os diferentes valores de  $E_{1/2}$  experimentais para cada concentração analítica permitiu o cálculo do  $F_0(x)$ :

$$F_0(x) = \text{antilog} \frac{E_{1/2} - E^{0'}}{0,01972}$$

Utilizando a função de Leden e por cálculo computacional no qual utiliza-se o método da regressão não linear, foi achado um conjunto de constantes globais  $\beta$  que melhor se ajustou aos dados experimentais. Com os valores de  $\beta$  e utilizando-se a função  $\bar{n}$  de Bjerrum<sup>4</sup> foram encontradas as concentrações de azoteto de equilíbrio. Nova dependência do  $E_{1/2}$  em função da concentração de equilíbrio de azoteto foi feita graficamente, achando-se por extrapolação o valor de  $E^{0'} = - (512,2 \pm 0,5)$  mV. Atribuindo uma dispersão de 1 mV na extrapolação gráfica, obteve-se três conjuntos de  $\beta$  para cada valor de  $E^{0'}$  a saber:

$$E^{0'} = 513,2 \text{ mV}$$

$$\begin{aligned} \beta_1 &= 3,53 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \\ \beta_2 &= 6,49 \times 10^5 \text{ M}^{-2} \\ \beta_3 &= 4,96 \times 10^7 \text{ M}^{-3} \\ \beta_4 &= 1,80 \times 10^9 \text{ M}^{-4} \quad s=0,0362 \end{aligned}$$

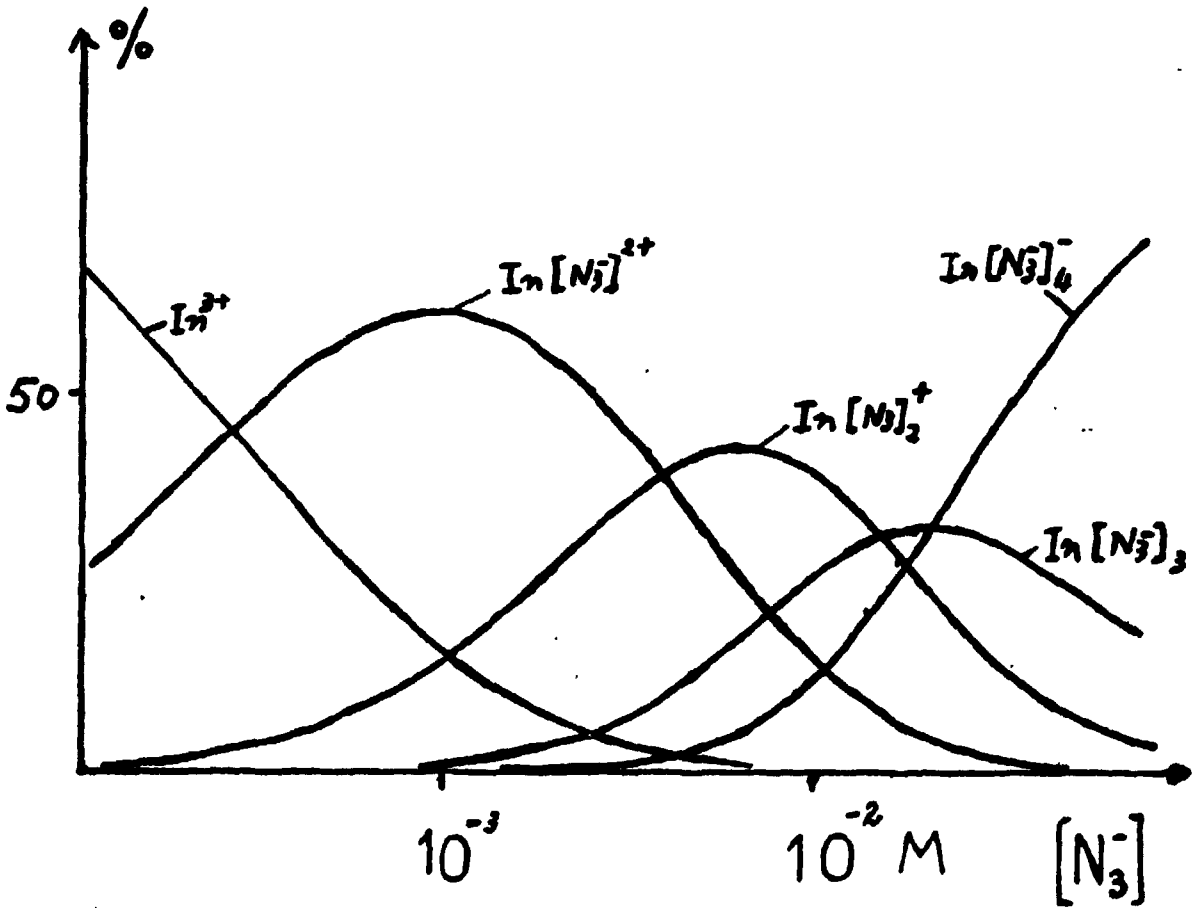


FIGURA 2. Diagrama de distribuição das espécies.

$$E^{O'} = 512,2 \text{ mV}$$

$$\begin{aligned} \beta_1 &= 3,69 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \\ \beta_2 &= 8,63 \times 10^5 \text{ M}^{-2} \\ \beta_3 &= 4,98 \times 10^7 \text{ M}^{-3} \\ \beta_4 &= 2,11 \times 10^9 \text{ M}^{-4} \quad s=0,0375 \end{aligned}$$

$$E^{O'} = 511,2 \text{ mV}$$

$$\begin{aligned} \beta_1 &= 4,56 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \\ \beta_2 &= 8,40 \times 10^5 \text{ M}^{-2} \\ \beta_3 &= 6,51 \times 10^7 \text{ M}^{-3} \\ \beta_4 &= 2,24 \times 10^9 \text{ M}^{-4} \quad s=0,0360 \end{aligned}$$

A curva de distribuição das espécies foi feita com os  $\beta$  assumindo  $E^{O'} = 512,2 \text{ mV}$ , gráfico 2.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores reconhecidamente agradecem os auxílios financeiros recebidos da FAPESP para aquisição de aparelhos e reagentes, e ao CNPq pelo apoio financeiro na forma de bolsas.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. I. Leden, Z. Phys. Chem., A 188 : 160 (1941).
2. M. Bertotti, "Estudos Potenciométricos sobre a Formação de Complexos entre Índio(III) e Azoteto, em Meio Aquoso", Dissertação de Mestrado, orientada pelo Dr. Roberto Tokoro, Instituto de Química, USP, São Paulo, Brasil, 1986.
3. L. Meites, "Polarographic Techniques", Interscience Publishers, New York, 1965.
4. J. Bjerrum, "Metal Ammine Formation in Aqueous Solution", Copenhagen, published by P. Haase and Son, 1957.