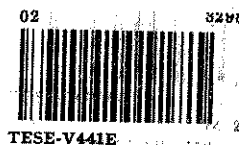


*Cláudio Antônio
Macedo de Vasconcelos
M. A. S.*

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA



ESTUDO DAS REAÇÕES ENTRE ÍONS Nd(III)
E ÍONS Er(III) COM ÍONS AZOTETO EM SOLUÇÃO AQUOSA

NADJA MARIA SALES DE VASCONCELOS

CAMPINAS

1980

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

ESTUDO DAS REAÇÕES ENTRE ÍONS $Nd(III)$
E ÍONS $Er(III)$ COM ÍONS AZOTETO EM SOLUÇÃO AQUOSA

NADJA MARIA SALES DE VASCONCELOS

TESE DE MESTRADO ORIENTADA PELO
PROF. DR. OSWALDO ESPÍRITO SANTO GODINHO

CAMPINAS

1980

A meus pais e irmãos
a minha gratidão

Nosso reconhecimento a Universidade de Fortaleza, tanto pela publicação desse trabalho, quanto pela oportunidade oferecida para a sua realização.

AGRADECEMOS

- Ao Prof. Dr. Oswaldo Espirito Santo Godinho pela devotada orientação desse trabalho.
 - Ao Prof. Dr. Cláudio Airoidi pela Orientação de Programa.
 - Ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, que proporcionou a realização dessa tese.
 - À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) através do Plano Institucional de Capacitação de Docentes (PICD) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelas bolsas de estudos concedidas respectivamente, nas fases inicial e final desse trabalho.
 - Ao Prof. Dr. Pedro Luiz O. Volpe, pelas discussões a respeito do cálculo de constantes de estabilidade através de equações teóricas.
 - Aos amigos Luiz Manoel Aleixo e Edson Stein pelas seguras sugestões nas medidas espectrofotométricas.
 - Ao Prof. Nilton Bezerra da Silva pela orientação no tratamento estatístico dos resultados e especialmente pela maneira atenciosa com que nos acompanhou na publicação desse trabalho.
 - À Neusa Maria Couto de Moraes e demais funcionários do Laboratório de Química Analítica, Inorgânica e Físico-Química, pela indispensável cooperação no desenvolvimento dos trabalhos práticos.
-

-
- Aos professores e funcionários do **Instituto de Química** que direta ou in diretamente nos ajudaram.
 - Ao Prof. **José Wilson de Alencar** nosso iniciador e incentivador no magistério.
 - À **Nair Silva de Castro** que nos apoiou desinteressadamente nessa publicação.
 - À **Zélia Serrano Almeida** pelo excelente trabalho datilográfico.
 - À **Marly Sales Vasconcelos** pela revisão final dessa tese.
 - Finalmente, a **José Cláudio de Queiroz** e demais amigos que nos apoiaram ao longo dessa jornada.
- ...
-

RESUMO

Apresentando uma investigação acerca da formação das espécies NdN_3^{+2} e ErN_3^{+2} em solução aquosa, o presente trabalho de tese dá prosseguimento aos estudos relacionados a determinação das constantes de estabilidade estequiométrica dos complexos formados pelo ligante azoteto e os íons $Nd(III)$ e $Er(III)$ em solução aquosa. Nesse estudo, os seguintes tópicos foram desenvolvidos:

a) Inicialmente redeterminamos a constante de estabilidade estequiométrica da espécie CoN_3^+ em solução aquosa, tendo em vista que essa espécie foi utilizada como espécie auxiliar no estudo das espécies NdN_3^{+2} e ErN_3^{+2} também em solução aquosa.

b) A seguir, investigamos a formação da espécie $NdN_3^{+2} \cdot x H_2O$ através do método espectrofotométrico baseado no deslocamento de equilíbrio de uma solução contendo íons $Co(II)$ e íons N_3^- ao introduzirmos nessa solução, uma solução contendo íons $Nd(III)$. A diminuição de absorvância observada foi atribuída a formação da espécie $NdN_3^{+2} \cdot x H_2O$ cuja constante de estabilidade estequiométrica foi determinada.

c) Posteriormente realizamos um estudo idêntico ao anterior, com o propósito de investigar a formação da espécie $ErN_3^{+2} \cdot x H_2O$ em solução aquosa, bem como determinar espectrofotometricamente sua constante de estabilidade estequiométrica.

d) Finalmente, tentamos relacionar os valores das constantes de estabilidade determinados experimentalmente, com os valores de constantes de estabilidade calculados através de equações teóricas. A finalidade desse estudo foi buscar um esclarecimento acêrca da natureza dos complexos formados.

SUMMARY

We presented in this thesis the results of an investigation about the formation of the species NdN_3^{+2} and ErN_3^{+2} in aqueous solution. This is a prosecution of the studies related to the determination of stability constants of the azide complexes in aqueous solution, that are in course in this laboratory. In that study the following topics were developed:

a) At first we redetermined the stoichiometric stability constant of the CoN_3^+ species, because it was used as an auxiliary species in the study of NdN_3^{+2} and ErN_3^{+2} species.

b) Following we investigated the formation of the species by using a spectrophotometric method. This method is based on the displacement of equilibrium of a solution containing Co(II) and N_3^- ions caused by the addition of Nd(III) ions. The decrease of the absorbance of the solution which was attributed to the formation of the NdN_3^{+2} species was used to determine the stability constant of this species.

c) Following we realized the same study that has been done to NdN_3^{+2} , to the ErN_3^{+2} species, in this manner the stability constant of the ErN_3^{+2} species was determined at ionic strength 1,0 M and at 25 °C.

d) Finally we tempted to relate the experimental results of the stability constants to the values obtained by the use of theoretical equations. Our objective was to illustrate the nature of the LnN_3^{+2} species.

ÍNDICE

	PÁGINA
1. <u>INTRODUÇÃO</u>	13
2. <u>ESTUDO DA ESPÉCIE $\text{NdN}_3^{+2} \cdot x\text{H}_2\text{O}$</u>	16
2.1 REDETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE ESTABILIDADE ESTEQUIOMÉTRICA DA ESPÉCIE $\text{CoN}_3^+ \cdot x\text{H}_2\text{O}$	21
2.1.1 PARTE EXPERIMENTAL	22
2.1.2 DISCUSSÃO DAS EQUAÇÕES UTILIZADAS NA DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE ESTABI LIDADE ESTEQUIOMÉTRICA DA ESPÉCIE $\text{CoN}_3^+ \cdot x\text{H}_2\text{O}$	23
2.1.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
2.2 DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE ESTABILIDADE ESTEQUIOMÉTRICA DA ESPÉCIE $\text{NdN}_3^{+2} \cdot x\text{H}_2\text{O}$...	35
2.2.1 PARTE EXPERIMENTAL	35
2.2.2 DISCUSSÃO DAS EQUAÇÕES UTILIZADAS NA DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE ESTABI LIDADE ESTEQUIOMÉTRICA DA ESPÉCIE $\text{NdN}_3^{+2} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	37

2.3	RESULTADOS	44
2.3.1	APLICAÇÃO DAS EQUAÇÕES (III), (IVA), (VA), (XIV) E (XVA) PARA DETERMINA ÇÃO DA CONSTANTE DE ESTABILIDADE ES TEQUIOMÉTRICA DA ESPÉCIE $\text{NdN}_3^{+2} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	44
2.3.2	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	60
3.	<u>ESTUDO DA ESPÉCIE</u> $\text{ErN}_3^{+2} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	62
3.1	DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE ESTABILIDADE ESTEQUIOMÉTRICA DA ESPÉCIE $\text{ErN}_3^{+2} \cdot x\text{H}_2\text{O}$...	62
3.1.1	PARTE EXPERIMENTAL	65
3.1.2	DISCUSSÃO DAS EQUAÇÕES UTILIZADAS NA DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE ESTABI LIDADE ESTEQUIOMÉTRICA DA ESPÉCIE $\text{ErN}_3^{+2} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	66
3.2	RESULTADOS	70
3.2.1	APLICAÇÃO DAS EQUAÇÕES (III), (IVB), (VB), (XIVB) E (XVB) PARA DETERMINA ÇÃO DA CONSTANTE DE ESTABILIDADE ESTEQUIOMÉTRICA DA ESPÉCIE $\text{ErN}_3^{+2} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	70

	PÁGINA
3.2.2 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	86
4. <u>CÁLCULOS DAS CONSTANTES DE EQUILÍBRIO USANDO FÓRMULAS TEÓRICAS</u>	87
4.1 RESULTADOS	89
5. <u>CONCLUSÃO</u>	91
6. <u>DETALHES EXPERIMENTAIS</u>	94
6.1 REAGENTES E SOLUÇÕES	94
6.1.1 PERCLORATO DE SÓDIO	94
6.1.2 AZOTETO DE SÓDIO	94
6.1.3 PERCLORATO DE COBALTO	95
6.1.4 PERCLORATO DE NEODÍMIO	95
6.1.5 PERCLORATO DE ÉRBIO	96
6.2 APARELHAGEM	96
6.2.1 ESPECTROFOTÔMETRO	96
6.2.2 POTENCIÔMETRO	96
7. APÊNDICE	98
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100

1. INTRODUÇÃO

As interações entre íons lantanídios (III) e alguns ânions têm sido bastante estudadas. Volpe⁽¹⁾, levando a efeito um estudo bibliográfico acerca de trabalhos referentes a essas interações, observou que quanto ao objetivo, esses trabalhos podem ser divididos em vários grupos.

Um desses grupos de trabalhos mais diretamente ligado ao assunto dessa tese, é aquele que trata da determinação das constantes de formação e outros parâmetros termodinâmicos tais como, variação de entalpia, variação de energia livre e variação de entropia envolvidos na formação de complexos. A partir desses parâmetros e de dados espectroscópicos, esses autores procuram discutir se os pares iônicos formados são de esfera externa ou de esfera interna. O estudo acima referido⁽¹⁾ contém dados bibliográficos sobre esses tipos de trabalho que são devidos principalmente a Choppin e colaboradores, como também a outros autores. De particular interesse é o trabalho de Choppin e Bertha⁽²⁾ que relaciona o caráter do par iônico formado com a basicidade do ligante. Segundo esses autores, ligantes cujos ácidos correspondentes tenham pKa maiores que a unidade, formam predominantemente complexos de esfera interna com íons lantanídios. Como o ácido azotídrico, do qual origina-se o ligante azoteto, tem pKa da ordem de 5, é de se esperar que os complexos formados com esse ligante, sejam de esfera interna, caso esse ligante siga a regra desses autores.

Trabalhos referentes a complexos de azotetos metálicos são de re

levante interesse analítico devido a comparações que se pode fazer com complexos análogos de outros ligantes. O ligante azoteto é um ânion originado de um ácido cuja constante de dissociação é da mesma ordem de grandeza que a constante de dissociação do ácido acético, sendo esse um dos motivos de interesse do estudo de sua interação com íons lantanídeos.

A reação entre íons Pr(III) e Nd(III) com o ligante azoteto em dimetilsulfóxido e trimetilfosfato foi estudada por Gutmann e colaboradores⁽³⁾ que mostraram a formação das espécies por titulação condutométrica. Vicentini e Araújo, através de titulação condutométrica e espectrofotométrica, estudaram a reação entre alguns íons lantanídeos (Pr(III) , Nd(III) , Ho(III) e Er(III)) e íons azoteto em DMA concluindo que há formação das espécies LnN_3^{+2} , $\text{Ln(N}_3)_2^+$, $\text{Ln(N}_3)_3$ e $\text{Ln(N}_3)_5^{-2}$ em solução⁽⁴⁾.

Entretanto, o estudo da reação entre alguns íons lantanídeos e íons azoteto em solução aquosa apareceram apenas recentemente. Um desses trabalhos devido a Abdel-Aziz e El-Ezaby, trata da determinação das constantes de formação dos monoazotetos complexos de Pr(III) , Nd(III) e Sm(III) por via espectrofotométrica⁽⁵⁾. Num trabalho posterior, Abdel-Aziz reestuda o monoazoteto complexo de Sm(III) ⁽⁶⁾.

Foi desenvolvido nesse laboratório, um método espectrofotométrico de deslocamento que poderia ser utilizado no estudo dos azotetos complexos de lantanídeos⁽⁷⁾. Além disso, já havia sido determinado nesse mesmo laboratório, a constante de estabilidade estequiométrica do monoazoteto complexo de La(III) através desse método e também por via potenciométrica⁽⁸⁾. Por essa razão, pensou-se em aplicar o referido método na determinação da cons

tante de estabilidade estequiométrica dos monoazotetos complexos de **Nd(III)** e **Er(III)** entre outros motivos, e assim comparar os valores determinados com os valores obtidos por outros métodos⁽⁵⁾, no caso do monoazoteto complexo de **Nd(III)**.

Convém salientar que as constantes de formação determinadas nesse trabalho, relacionam-se a quocientes de concentrações determinados na presença de grande excesso de eletrólito inerte. Sob essas condições, Rossoti admite que coeficientes de atividades independem das concentrações das espécies reagentes, dependendo apenas da natureza e concentração desse eletrólito⁽⁹⁾. As constantes assim obtidas são conhecidas como constantes de estabilidade estequiométrica. Segundo Rossoti, em alguns casos é melhor trabalhar-se com essas constantes ao invés de constantes de estabilidade termodinâmica relacionadas a quocientes de atividades, cujos valores são dificilmente determinados com precisão, sobretudo em sistemas onde várias espécies coexistem.

As constantes de formação determinadas nesse trabalho de tese, são portanto, constantes de estabilidade estequiométrica, e qualquer comparação entre essas constantes, deve ser feita para valores determinados nas mesmas condições de temperatura e força iônica.

Finalmente, com os valores determinados dessas constantes de estabilidade estequiométrica, procurou-se discutir a respeito da natureza dos complexos formados.

2. ESTUDO DA ESPÉCIE $\text{NdN}_3^{+2} \cdot x\text{H}_2\text{O}$

As medidas de absorção das radiações nas regiões visível e ultravioleta fornecem informações úteis na análise de diversas espécies orgânicas e inorgânicas. Em geral, os espectros dessas espécies em solução apresentam semelhanças, com bandas de absorção de radiação relativamente largas. Espectros de vários compostos de lantanídeos e actinídeos possuem porêm, um comportamento diferente sendo constituídos por bandas de absorção de estrutura fina e picos pouco afetados pelo tipo de ligante⁽¹⁰⁾.

Como pode ser observado na figura 1, o espectro de absorção de uma solução aquosa de íons Nd(III) e íons ClO_4^- apresenta bandas de absorção pouco intensas. Por outro lado, as bandas que aparecem em alguns comprimentos de onda são de estrutura fina, como a banda situada na região do espectro entre 340nm e 360nm e com pico máximo em 352nm. Na figura 2, um espectro semelhante é apresentado por uma solução aquosa contendo íons N_3^- e íons Nd(III) .

É sabido que na série dos lantanídeos, as transições responsáveis pelas absorções ocorrem entre os níveis de energia dos orbitais 4f. Como esses orbitais são bastante protegidos de influências externas pelos orbitais de maior número quântico principal, essas transições f-f proibidas pela regra de Laporte para o íon livre, aparecem nos espectros como bandas relativamente pouco intensas, devido às fracas interações produzidas por campos externos ligantes.

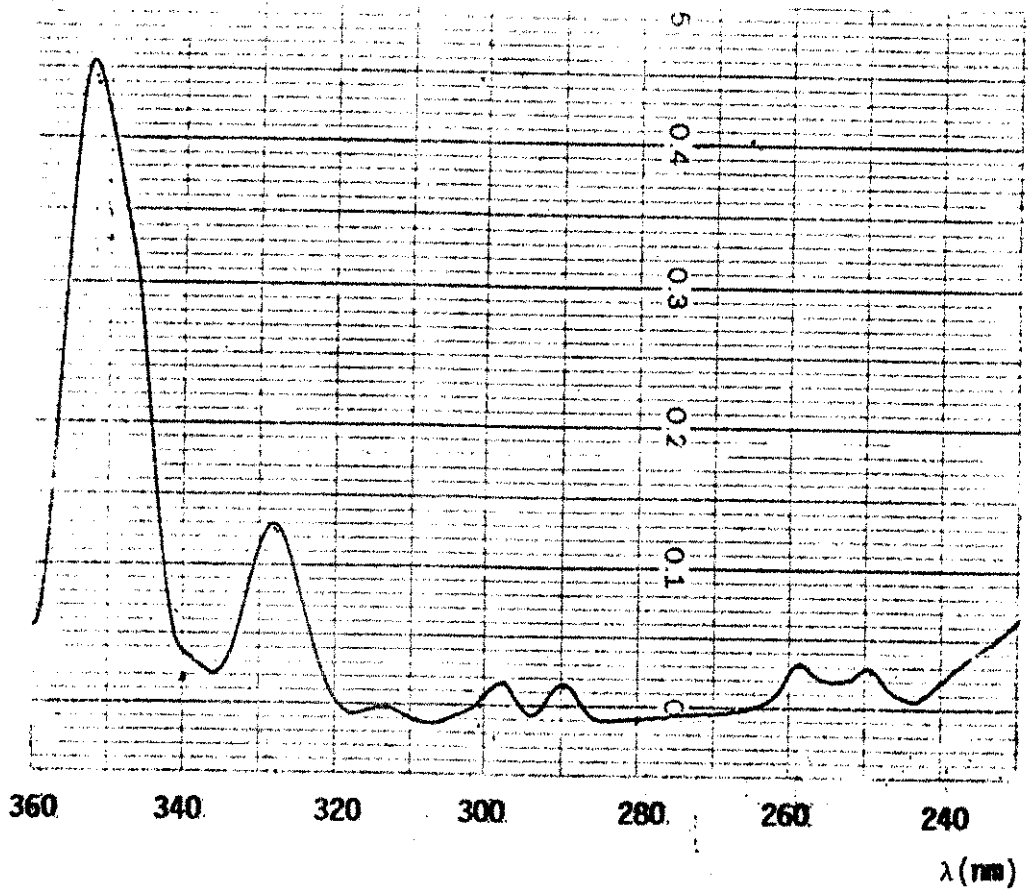


Figura 1 - Espectro de absorção de solução contendo íons Nd(III) e ClO_4^- na região do ultravioleta.

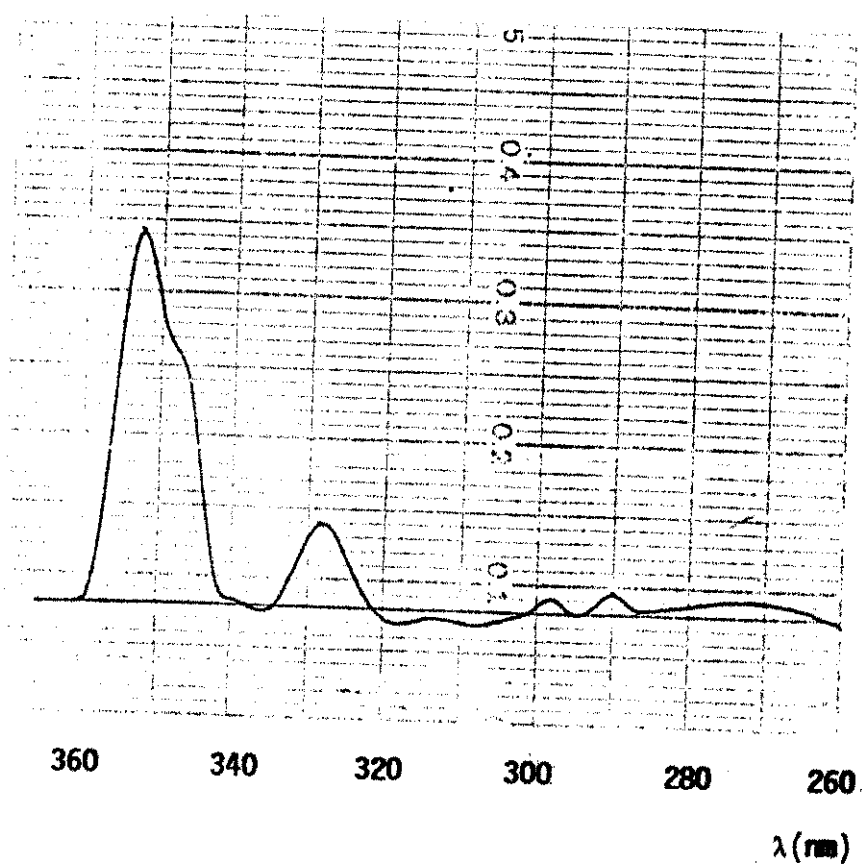


Figura 2 - Espectro de absorção de solução contendo íons Nd(III) e N_3^- na região do ultravioleta

Quando as bandas de absorção apresentadas pelas espécies são de estrutura muito fina, como ocorre com a espécie $\text{NdN}_3^{+2} \cdot \text{H}_2\text{O}$, o método espectrofotométrico de determinação de suas constantes de estabilidade é bastante susceptível a erros. Entretanto, a banda com pico máximo em 575,5nm foi utilizada por Ezaby e Abdel-Aziz⁽⁵⁾ para determinação da constante de estabilidade estequiométrica da espécie $\text{NdN}_3^{+2} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Portanto, tendo em vista que as bandas de absorção da espécie estudada apresentam desvantagens para a determinação de sua constante de estabilidade estequiométrica, fizemos essa determinação através do método do indicador colorimétrico de Yatsimirskii e Korableva⁽¹¹⁾ adaptado por Godinho e Aleixo⁽⁷⁾. Esse método adaptado, consiste na investigação espectrofotométrica do deslocamento de equilíbrio de uma solução, contendo um complexo auxiliar ao introduzir-se íons metálicos a serem estudados.

Decidimos usar como complexo auxiliar a espécie $\text{CoN}_3^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ que já foi utilizada anteriormente na determinação da constante da estabilidade estequiométrica da espécie MnN_3^{+} ⁽⁷⁾ bem como na determinação da constante de estabilidade estequiométrica da espécie LaN_3^{+2} ⁽⁸⁾. O espectro de absorção dessa espécie auxiliar apresenta uma banda larga e bem definida na região do ultravioleta entre 280nm e 300nm e com um pico em 290nm, como pode ser observado na figura 3. Comparando-se esse espectro com o espectro apresentado na figura 2, observamos que na região estudada o espectro de $\text{CoN}_3^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ possui bandas mais largas que aquele referente a uma solução contendo íons Nd(III) e íons N_3^- .

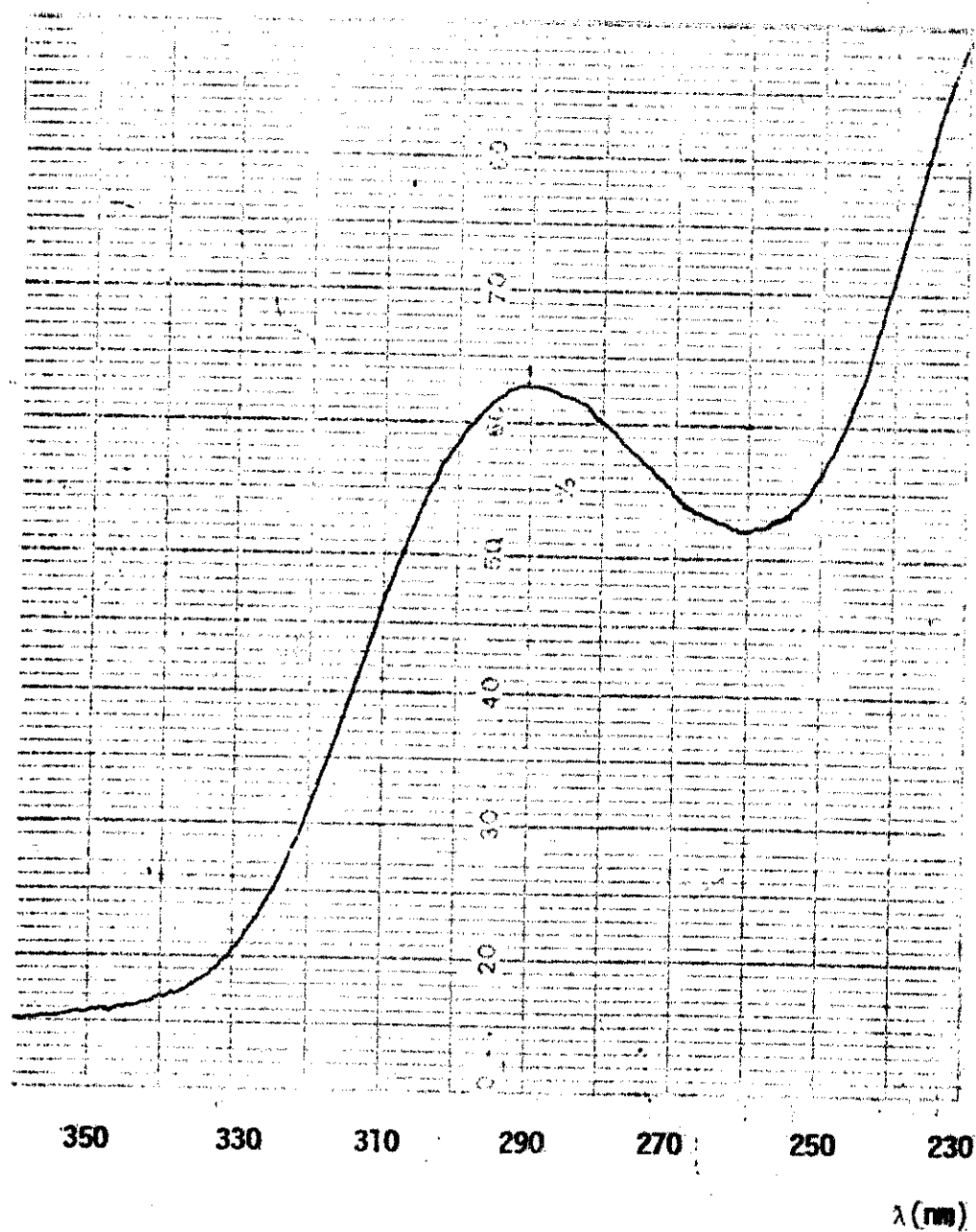


Figura 3 - Espectro de absorção de solução contendo íons Co(II) e N₃⁻ na região do ultravioleta.

2.1 REDETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE ESTABILIDADE ESTEQUIOMÉTRICA DA ESPÉCIE $\text{CoN}_3^+ \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Saini e Ostacoli estudaram a espécie $\text{CoN}_3^+ \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e verificaram que a sua estabilidade é muito menor que a do complexo CuN_3^+ ⁽¹²⁾ concluindo que a regra de Irving-Williams⁽¹³⁾ é obedecida para o ligante azoteto. Senise observou que a região do ultravioleta é bastante favorável ao estudo dessa espécie, pois uma banda de absorção bem definida com máximo em 290nm é apresentada por soluções de Co(II) tratadas com pequenas quantidades de íons azoteto⁽¹⁴⁾. Senise e Godinho, aplicando o método das variações contínuas para uma série de soluções equimoleculares de perclorato de cobalto e azoteto de sódio, confirmaram a formação dessa espécie⁽¹⁵⁾. Esses autores utilizaram a banda que essa espécie apresenta na região do ultravioleta para determinação da constante de estabilidade estequiométrica da mesma.

Esse trabalho de tese envolve um método espectrofotométrico baseado no deslocamento do equilíbrio de uma solução contendo íons Co(II) e N_3^- ao introduzir-se solução dos íons metálicos a serem investigados. Por essa razão, redeterminamos a constante de estabilidade estequiométrica da espécie $\text{CoN}_3^+ \cdot x\text{H}_2\text{O}$ a fim de adquirir uma base mais segura para a investigação de sistemas novos e comparar os valores obtidos com os valores determinados anteriormente em outros trabalhos nas mesmas condições de temperatura e força iônica^(7, 8, 15).

2.1.1 PARTE EXPERIMENTAL

Para a determinação da constante de estabilidade estequiométrica da espécie $\text{CoN}_3^+ \cdot x\text{H}_2\text{O}$, medimos a **absorbância** e o **pH** de uma série de soluções com concentrações variáveis de perclorato de cobalto e concentrações constantes de azoteto de sódio. Trabalhamos com concentrações de **Co(II)** bem maiores que as concentrações de N_3^- , de modo a diminuir o erro devido absorções de radiações por íons azoteto e ácido azotídrico, como também evitar uma policoordenação do ligante azoteto ao íon **Co(II)** central.

A absorbância de cada solução foi medida em sete comprimentos de onda na região do ultravioleta compreendida entre **280nm** a **300nm**, usando-se um branco contendo todos os reagentes da solução de medida exceto perclorato de cobalto. Para ambas as soluções o **pH** foi ajustado para aproximadamente o mesmo valor e a força iônica foi mantida constante.

As medidas de **absorbância** e **pH** foram feitas a temperatura de **25 ± 1 °C** e a força iônica das soluções foi ajustada para o valor **1,0 M**. Para manter a força iônica constante, utilizamos como eletrólito inerte uma solução de perclorato de sódio que tem a vantagem de ser muito solúvel e não absorver radiação na região estudada. Além disso, íons perclorato têm pequena tendência a formar complexos com íons polivalentes, o mesmo ocorrendo com íons sódio em relação a certos ligantes.

As medidas de **pH** foram feitas calibrando-se o eletrodo de vidro com solução de concentração conhecida de ácido perclórico e força iônica ajustada para **1,0 M** com perclorato de sódio. Esse modo de calibração já

usado anteriormente por vários pesquisadores^(7, 8, 15, 16), permite relacionarmos medidas de **pH** a concentrações hidrogeniônicas ao invés de atividades, como ocorre ao trabalharmos com uma solução tampão de baixa força iônica. Senise e Godinho verificaram que quando media-se o **pH** de uma solução **1,0 M** em perclorato de sódio e de concentração conhecida de ácido, com eletrodo de vidro calibrado com tampão de baixa força iônica, os valores obtidos diferiam **0,1** unidades abaixo dos valores correspondentes aos **pH** relacionados a concentrações hidrogeniônicas⁽¹⁵⁾. Por essa razão, calibramos o eletrodo de vidro com solução **0,00924 M** em ácido perclórico e mesma força iônica que as soluções de medidas. Um **pH** de **2,03** foi atribuído a essa solução de referência.

Os dados experimentais obtidos bem como as medidas de absorvância e **pH** são mostrados na **tabela 1**.

2.1.2 DISCUSSÃO DAS EQUAÇÕES UTILIZADAS NA DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE ESTABILIDADE ESTEQUIOMÉTRICA DA ESPÉCIE $\text{CoN}_3^+ \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Existem vários métodos para a determinação dos valores de constantes de estabilidade estequiométrica de complexos. O método de Mc Connell e Davidson emprega a seguinte equação para a determinação de constantes de formação de espécies do tipo **MX** para casos onde apenas esta espécie absorve⁽¹⁷⁾;

$$\frac{C_M \cdot C_X}{A} = \frac{C_M}{\epsilon} + \frac{1}{\epsilon \beta'} \quad (\text{I})$$

Nessa equação temos que:

C_M = concentração molar total do metal M

C_X = concentração molar total do ligante X

A = medida de absorvância de uma solução C_M molar em M e C_X molar em X e de força iônica I,OM.

ϵ = absorvância molar da espécie MX

β' = constante de estabilidade estequiométrica da espécie MX

Porém essa equação envolve aproximações que em certos casos podem alterar significativamente o valor de β' . A equação utilizada por T. Williams tem a vantagem de não apresentar aproximações⁽¹⁸⁾:

$$\frac{(C_M - [MX])C_X}{A} = \frac{C_M - [MX]}{\epsilon} + \frac{I}{\epsilon\beta'} \quad (\text{II})$$

Nessa equação o termo $[MX]$ expressa a concentração molar da espécie MX.

Para casos onde o ligante X é ânion de um ácido fraco HX, como ocorre com o ligante azoteto, as equações (I) e (II) foram adaptadas resultando as seguintes equações⁽¹⁶⁾:

$$\frac{C_M \cdot C_X}{A(1 + \frac{[H^+]}{K_{HX}})} = \frac{C_M}{\epsilon(1 + \frac{[H^+]}{K_{HX}})} + \frac{I}{\epsilon\beta} \quad (\text{Ia})$$

$$\frac{(C_M - [MX])C_X}{A(1 + \frac{[H^+]}{K_{HX}})} = \frac{C_M - [MX]}{\epsilon(1 + \frac{[H^+]}{K_{HX}})} + \frac{1}{\epsilon\beta} \quad (\text{IIa})$$

Nas equações acima temos que:

K_{HX} = constante de dissociação do ácido fraco HX

$$\beta = \beta'(1 + \frac{[H^+]}{K_{HX}})$$

Essa adaptação é necessária quando trabalhamos com soluções ácidas, pois nessas condições o ligante estará, em parte, sob a forma do ácido fraco HX . No nosso caso específico, devemos trabalhar em meio suficientemente ácido para evitar que ocorra a hidrólise do cátion. Entretanto, como o agente complexante é o íon azoteto, o pH das soluções de medidas não deve ser muito baixo, pois os erros de medida de pH afetarão tanto mais o valor de β quanto maior a acidez em que se trabalha. Temos, portanto, que a escolha adequada da região de pH em que se deve trabalhar é de extrema importância. Para o estudo do monoazoteto complexo de $Co(II)$ é aconselhado manter-se o pH das soluções abaixo de 6,3 a fim de evitar a formação de sais básicas⁽¹⁴⁾.

No nosso caso particular, as equações (Ia) e (IIa) tornam-se:

$$\frac{C_{\text{Co}^{+2}} \cdot C_{\text{N}_3^-}}{A(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HN}_3}})} = \frac{C_{\text{Co}^{+2}}}{\epsilon(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HN}_3}})} + \frac{1}{\epsilon \beta_{\text{CoN}_3^+} \cdot x_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{I}'a)$$

$$\frac{(C_{\text{Co}^{+2}} - [\text{CoN}_3^+ \cdot x_{\text{H}_2\text{O}}]) C_{\text{N}_3^-}}{A(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HN}_3}})} = \frac{C_{\text{Co}^{+2}} - [\text{CoN}_3^+ \cdot x_{\text{H}_2\text{O}}]}{\epsilon(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HN}_3}})} + \frac{1}{\epsilon \beta_{\text{CoN}_3^+} \cdot x_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{II}'a)$$

A partir da equação (I'a) obtemos uma reta ao grafarmos

$$y = \frac{C_{\text{Co}^{+2}} \cdot C_{\text{N}_3^-}}{A(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HN}_3}})} \quad \text{em função de} \quad x = \frac{C_{\text{Co}^{+2}}}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HN}_3}}}. \quad \theta \text{ coeficiente angular}$$

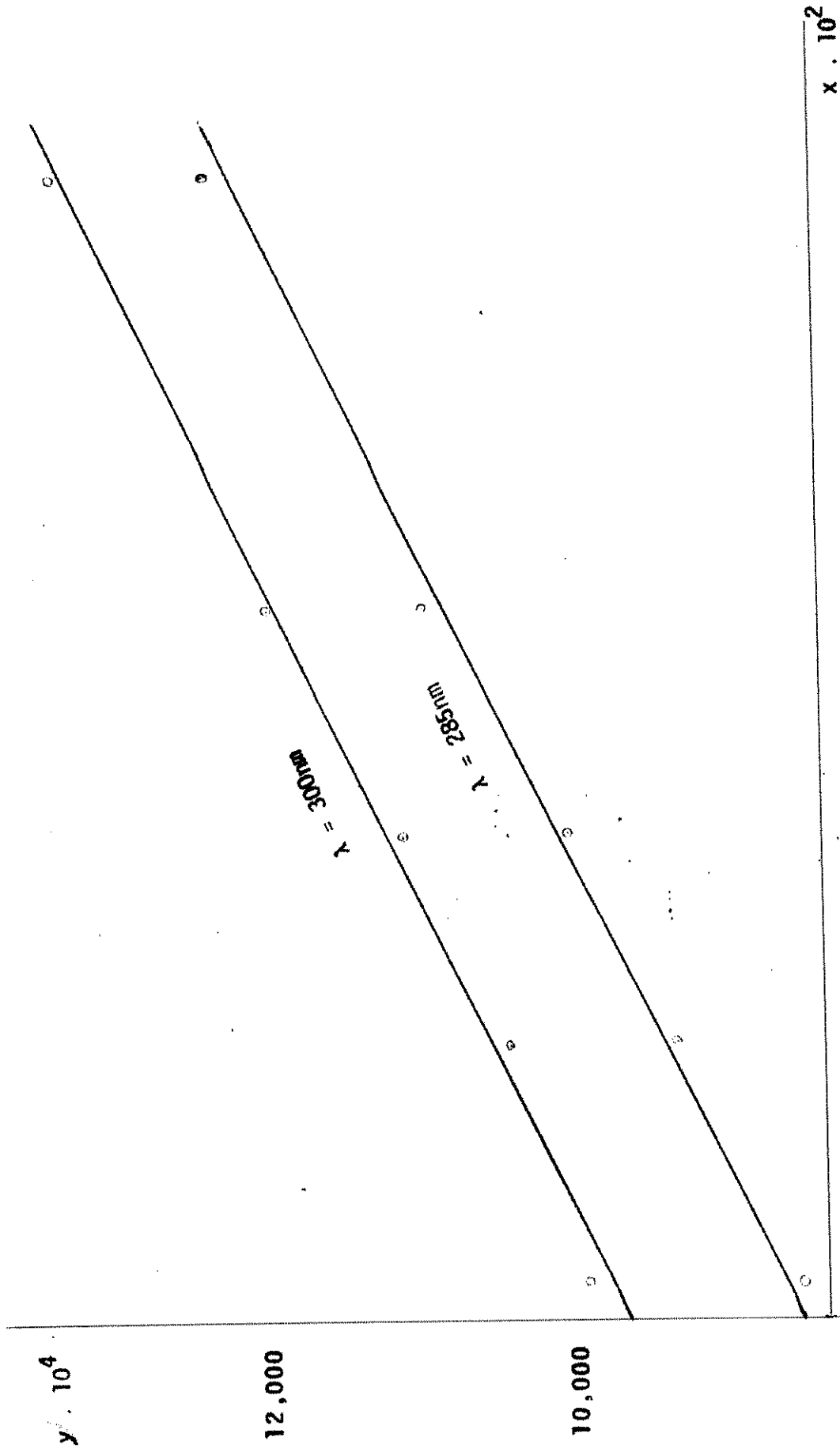
"a" dessa reta, nesse caso é igual ao inverso da absorvidade molar, isto é "a" = 1/c e o coeficiente linear "b" é dado pela relação:

$$"b" = 1/\epsilon \beta_{\text{CoN}_3^+} \cdot x_{\text{H}_2\text{O}}. \quad \text{O valor de } \beta_{\text{CoN}_3^+} \cdot x_{\text{H}_2\text{O}} \text{ é calculado então pe}$$

la relação entre o coeficiente angular e o coeficiente linear, isto é,

$$\beta_{\text{CoN}_3^+} \cdot x_{\text{H}_2\text{O}} = a/b.$$

Na figura 4, temos as retas obtidas pelo emprego da equação (I'a)



	$2,000$	$4,500$	$7,000$	$9,500$	$12,000$
					$x \cdot 10^2$
			C_{Co}^{+2}	C_{Co}^{+2}	$C_{N_3^-}$
			$1 + [H^+]/K_{HN_3}$	$1 + [H^+]/K_{HN_3}$	$A (1 + [H^+]/K_{HN_3})$
			$x =$	$y =$	

Figura 4 - Aplicação da Equação (I'a).

em alguns comprimentos de onda estudados. O valor de $3,64 \cdot 10^{-5} M$ para a constante de dissociação do ácido azotídrico usado nesse trabalho, foi determinado por Maggio e colaboradores nas condições de força iônica $1,0 M$ e temperatura de $25^{\circ}C$ (19).

Os valores de ϵ e $\beta_{CoN_3^+ \cdot xH_2O}$ não foram determinados graficamente, mas através das equações (I'a) e (II'a) pelo método das aproximações sucessivas. Inicialmente, calculamos um primeiro valor de ϵ pela equação (I'a), a qual juntamente com a seguinte relação:

$$[CoN_3^+ \cdot xH_2O] = A/\epsilon \quad (III)$$

possibilitou o cálculo de um segundo valor de ϵ pelo uso da equação (II'a). Desse modo, os valores de ϵ e $\beta_{CoN_3^+ \cdot xH_2O}$ foram recalculados várias vezes, até quando não mais apresentaram uma variação significativa em relação aos valores obtidos nos cálculos imediatamente anteriores.

2.1.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na **tabela 1**, são apresentados os resultados experimentais obtidos, incluindo-se os valores de **absorbância** e **pH** da série de soluções analisadas.

As **tabelas 2,3,4 e 5** mostram os resultados encontrados pela aplicação das equações (I'a) e (II'a). Usando apenas a equação (I'a), encontra

TABELA I

DADOS EXPERIMENTAIS DE CONCENTRAÇÃO, ABSORBÂNCIA E PH DE SOLUÇÕES CONTENDO ÍONS $\text{Co}(\text{II})$ E N_3^-

CONCENTRAÇÕES		pH	A B S O R B Â N C I A S						
$C_{\text{Co}^{+2}} \cdot 10^2 \text{M}$	$C_{\text{N}_3^-} \cdot 10^3 \text{M}$		280nm	285nm	287nm	290nm	292nm	295nm	300nm
3,221	4,984	4,98	0,135	0,150	0,151	0,152	0,150	0,150	0,136
8,294	4,984	4,88	0,286	0,315	0,316	0,317	0,316	0,313	0,285
10,847	4,984	4,87	0,340	0,375	0,376	0,379	0,378	0,374	0,339
13,906	4,984	4,80	0,394	0,430	0,431	0,434	0,433	0,429	0,392
16,105	4,984	4,87	0,443	0,490	0,492	0,497	0,492	0,488	0,443

T = 25 ± 1°C

$\mu = 1,0 \text{ M}$

TABELA 2

APLICAÇÃO DA EQUAÇÃO (1'A) PARA DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE FORMAÇÃO DA ESPÉCIE $\text{CoN}_3^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$

$C_{\text{Co}^{+2}} \cdot 10^2 \text{ M}$	$\frac{1 + [\text{H}^+]}{K_{\text{HN}_3}}$	$x \cdot 10^2$	$y \cdot 10^4$							
			280 mm	285 mm	287 mm	290 mm	292 mm	295 mm	300 mm	
3,221	1,288	2,501	9,232	8,309	8,254	8,200	8,309	8,309	8,309	9,165
8,294	1,362	6,090	10,612	9,635	9,605	9,574	9,605	9,605	9,697	10,649
10,847	1,371	7,912	11,598	10,515	10,487	10,404	10,432	10,432	10,543	11,632
13,906	1,435	9,691	12,258	11,232	11,206	11,129	11,154	11,154	11,258	12,321
16,105	1,371	11,747	13,216	11,948	11,900	11,780	11,900	11,900	11,997	13,216

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

$$x = \frac{C_{\text{Co}^{+2}}}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HN}_3}}}$$

$$K_{\text{HN}_3} = 3,64 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

TABELA 3

APLICAÇÃO DAS EQUAÇÕES (I'A) E (II'A) PARA DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DA FORMAÇÃO DA ESPÉCIE $\text{CoN}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

280nm		285nm		287nm		290nm		292nm		295nm		300nm	
$x \cdot 10^2$	$y \cdot 10^4$	$x \cdot 10^2$	$y \cdot 10^4$	$x \cdot 10^2$	$y \cdot 10^4$	$x \cdot 10^2$	$y \cdot 10^4$	$x \cdot 10^2$	$y \cdot 10^4$	$x \cdot 10^2$	$y \cdot 10^4$	$x \cdot 10^2$	$y \cdot 10^4$
2,455	9,063	2,453	8,152	2,453	8,098	2,453	8,045	2,454	8,154	2,453	8,152	2,453	8,991
5,998	10,452	5,996	9,486	5,996	9,456	5,996	9,428	5,997	9,459	5,996	9,547	5,996	10,485
7,803	11,438	7,801	10,368	7,800	10,339	7,801	10,258	7,802	10,287	7,800	10,395	7,801	11,469
9,570	12,106	9,569	11,091	9,569	11,065	9,569	10,989	9,570	11,015	9,568	11,116	9,568	12,168
11,605	13,057	11,602	11,801	11,601	11,752	11,602	11,634	11,604	11,755	11,601	11,848	11,602	13,053

$$x = \frac{(C_{\text{Co}}^{+2} - [\text{CoN}_3^+])}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HIN}_3}}}$$

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

$$K_{\text{HIN}_3} = 3,64 \cdot 10^{-5} \text{M}$$

EQUAÇÕES DAS RETAS E COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO OBTIDOS PELA APLICAÇÃO DAS EQUAÇÕES (I'A) E (II'A)

COMPRIMENTO DE ONDA (nm)	EQUAÇÃO DAS RETAS		COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO "r"	
	EQUAÇÃO I'a	EQUAÇÕES (I'a) e (II'a)	EQUAÇÃO I'a	EQUAÇÕES I'a e II'a
280	$y = 8,097 + 0,433x$	$y = 7,938 + 0,439x$	0,999	0,999
285	$y = 7,288 + 0,401x$	$y = 7,140 + 0,406x$	0,999	0,999
287	$y = 7,241 + 0,402x$	$y = 7,095 + 0,407x$	0,999	0,999
290	$y = 7,224 + 0,399x$	$y = 7,079 + 0,400x$	0,999	0,999
292	$y = 7,293 + 0,394x$	$y = 7,147 + 0,399x$	0,999	0,999
295	$y = 7,295 + 0,404x$	$y = 7,147 + 0,409x$	0,999	0,999
300	$y = 8,045 + 0,442x$	$y = 7,882 + 0,448x$	0,999	0,999

TABELA 5

VALORES DE ABSORTIVIDADE MOLAR E CONSTANTE DE FORMAÇÃO DA ESPÉCIE $\text{CoN}_3^+ \cdot x\text{H}_2\text{O}$ CALCULADOS

	280nm	285nm	287nm	290nm	292nm	295nm	300nm
EQUAÇÃO I 'a	2,31	2,49	2,49	2,54	2,54	2,48	2,26
$\epsilon \cdot 10^{-2}$							
$\beta_{\text{CoN}_3^+ \cdot x\text{H}_2\text{O}}$	5,35	5,51	5,55	5,45	5,40	5,53	5,50
EQUAÇÕES	2,28	2,46	2,46	2,50	2,51	2,44	2,23
I 'a e II 'a	5,53	5,69	5,73	5,65	5,57	5,73	5,69
$\beta_{\text{CoN}_3^+ \cdot x\text{H}_2\text{O}}$							

$\bar{\epsilon}_{\text{CoN}_3^+ \cdot x\text{H}_2\text{O}}$ (EQUAÇÃO I 'a) = 5,47 ; Desvio padrão = 0,07

$\bar{\epsilon}_{\text{CoN}_3^+ \cdot x\text{H}_2\text{O}}$ (EQUAÇÕES I 'a e II 'a) = 5,66 ; Desvio padrão = 0,08

mos o valor de $(5,47 \pm 0,21)M^{-1}$ para a constante de estabilidade estequiométrica da espécie $CoN_3^+ \cdot xH_2O$, enquanto que um valor de $(5,66 \pm 0,24)M^{-1}$ foi obtido pelo método das aproximações sucessivas, empregando-se tanto a equação (I'a) quanto a equação (II'a). Esses resultados representam a média aritmética dos valores determinados nos vários comprimentos de onda analisados.

Utilizando o tratamento estatístico, investigamos o grau de relacionamento existente entre a variável "x", considerada independente, e a variável "y", tomada como dependente, e definidas como:

$$x = \frac{C_{Co^{+2}}}{1 + \frac{[H^+]}{K_{HN_3}}} \quad \text{e} \quad y = \frac{C_{Co^{+2}} \cdot C_{N_3^-}}{A(1 + \frac{[H^+]}{K_{HN_3}})}$$

através do cálculo dos coeficientes de correlação "r" (20, 21), nos vários comprimentos de onda analisados.

Verificamos a existência de alta correlação linear entre essas variáveis, tanto utilizando-se a equação (I'a), quanto essa equação e a equação (II'a), pelo método das aproximações sucessivas, como pode ser observado na **tabela 4**.

Verificamos ainda, através de teste de hipóteses, se o coeficiente de correlação populacional "ρ", seria maior que 0,95. Para um teste unilateral, o resultado foi significativo ao nível de $\alpha = 0,05$ (vide apêndice).

Levando-se em consideração possíveis erros experimentais, os valores para a constante de estabilidade estequiométrica da espécie $\text{CoN}_3^+ \cdot x\text{H}_2\text{O}$ encontrados no presente trabalho, são bastante concordantes com os valores já determinados anteriormente por outros pesquisadores (7,8 e 15). Entretanto, como o valor encontrado somente pela (I'a) envolve aproximações, apenas o valor de $(5,66 \pm 0,24)\text{M}^{-1}$ determinado através das equações (I'a) e (II'a), foi usado nos cálculos de determinação das constantes de estabilidade estequiométrica das espécies $\text{NdN}_3^{+2} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e $\text{ErN}_3^{+2} \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

2.2 DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE ESTABILIDADE ESTEQUIOMÉTRICA DA ESPÉCIE $\text{NdN}_3^{+2} \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Pelas razões já anteriormente discutidas, a utilização das bandas apresentadas pelo espectro de absorção da espécie $\text{NdN}_3^{+2} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ na região do ultravioleta, para a determinação da sua constante de estabilidade estequiométrica não é aconselhável. Por essa razão, fizemos essa determinação através do método espectrofotométrico baseado no deslocamento de equilíbrio de uma solução contendo íons Co(II) e íons N_3^- ao adicionarmos uma solução contendo íons Nd(III) .

2.2.1 PARTE EXPERIMENTAL

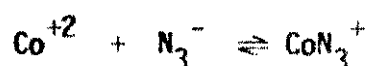
Com o propósito de realizar esse estudo da espécie NdN_3^{+2} em so

lução aquosa, preparamos uma série de soluções nas quais variamos a concentração de Íons **Co(II)** e Íons **Nd(III)**, mantendo praticamente constante a concentração de Íons **N₃⁻**. Como as concentrações dos íons metálicos foram mantidas bem maiores que as concentrações dos íons ligantes assumimos que apenas espécies do tipo **CoN₃⁺.xH₂O** e **NdN₃⁺².xH₂O** formaram-se nas soluções estudadas. A força iônica dessas soluções foi ajustada para o valor **1,0 M** com solução aquosa de perclorato de sódio. As medidas de **absorbância** foram feitas usando-se um branco de força iônica **1,0 M** e contendo todos os reagentes das soluções de medidas, exceto íons **Co(II)** e íons **Nd(III)**. O **pH** do branco e das soluções de medidas foi ajustado para aproximadamente o mesmo valor, com solução de ácido perclórico.

Para a medição dos valores de **pH** das soluções analisadas, a calibração do eletrodo de vidro foi feita do mesmo modo que no estudo da espécie **CoN₃⁺.xH₂O**, usando-se solução de ácido perclórico de concentração conhecida e de força iônica **1,0 M**.

A região do espectro de absorção utilizada nesse estudo, foi a do ultravioleta compreendida entre os comprimentos de onda de **280nm** e **300nm**.

Observamos que ao adicionarmos uma solução contendo íons **Nd(III)**, a uma solução de íons **Co(II)** e íons **N₃⁻**, ocorre uma diminuição de **absorbância** devido o deslocamento de equilíbrio:



Essa diminuição de **absorbância** foi atribuída a formação da espécie

$\text{NdN}_3^{+2} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ uma vez que essa espécie praticamente não absorve radiação na região do espectro estudada. Esse fato pode ser observado na figura 5 onde temos o espectro de absorção I referente a uma solução aquosa de íons Co(II) e íons N_3^- e o espectro de absorção II referente a uma solução aquosa de mesma concentração em íons Co(II) e íons N_3^- que a solução I, porém contendo também íons Nd^{+3} . O pH de ambas as soluções foi ajustado para o mesmo valor com solução de ácido perclórico e a força iônica foi mantida constante com solução de perclorato de sódio.

As medidas de absorbância e pH são apresentadas na tabela 6 e foram feitas a temperatura de $25 \pm 1^\circ\text{C}$ e nas condições de força iônica 1,0M.

2.2.2 DISCUSSÃO DAS EQUAÇÕES UTILIZADAS NA DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE ESTABILIDADE ESTEQUIOMÉTRICA DA ESPÉCIE $\text{NdN}_3^{+2} \cdot x\text{H}_2\text{O}$

O método de deslocamento ou do indicador colorimétrico usado por Yatsimirskii e Korableva⁽¹¹⁾ para a determinação da constante de formação do complexo MnSCN^+ , apresenta inconvenientes quando aplicado aos casos onde o ligante é ânion de um ácido fraco, como o ligante azoteto. Nesses casos, devem ser preparados pares de soluções, ambas contendo iguais concentrações analíticas do metal auxiliar M e do ligante X, sendo que uma delas deve conter também uma concentração conhecida do metal M' a investigar. O inconveniente do uso desse método para casos em que o ligante é ânion de um ácido fraco é que ambas as soluções devem apresentar um mesmo valor de pH, o que sob o ponto de vista prático torna-se difícil, pois nesse ajuste

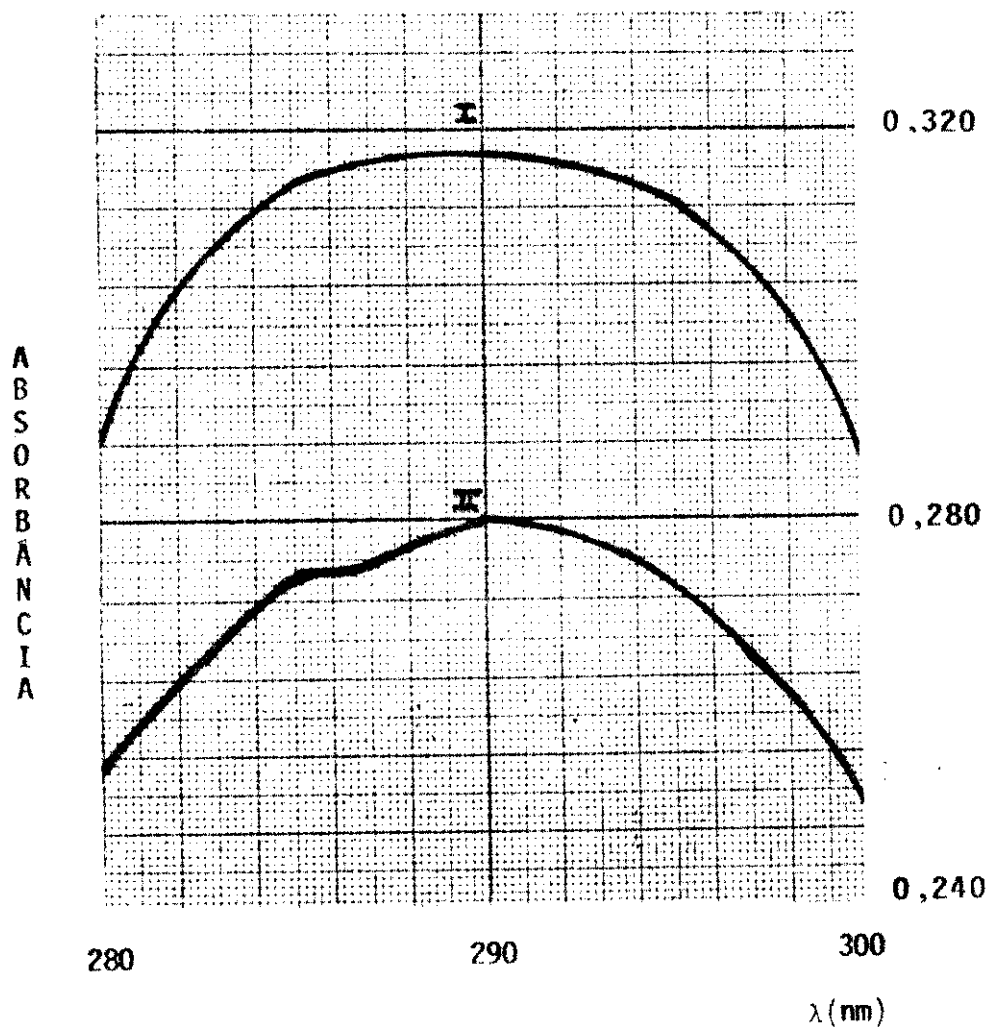


Figura 5 - Espectros de absorção na região do ul
travioleta.

Espectro I - $C_{\text{Co}^{+2}} = 8,294 \cdot 10^{-2} \text{M}$; $C_{\text{N}_3^-} = 4,984 \cdot 10^{-3} \text{M}$

pH = 4,88 ; $\mu = 1,0 \text{M}$

Espectro II - $C_{\text{Co}^{+2}} = 8,294 \cdot 10^{-2} \text{M}$; $C_{\text{N}_3^-} = 4,984 \cdot 10^{-3} \text{M}$

$C_{\text{Nd(III)}} = 6,811 \cdot 10^{-2} \text{M}$

pH = 4,88 ; $\mu = 1,0 \text{M}$

de **pH** muitas soluções são perdidas.

A adaptação desse método⁽⁷⁾ tem a vantagem de não ser necessário preparar-se pares de soluções que apresentem um mesmo valor de **pH**. Para a utilização desse método, prepara-se uma série de soluções contendo concentrações conhecidas do metal auxiliar **M**, do metal a investigar **M'** e do ligante **X**, fazendo-se em seguida as medidas de **absorbância** e **pH** dessas soluções. Esse método, além de simples, apresenta uma boa precisão sendo por essa razão utilizado nesse trabalho. Em seguida, faremos brevemente uma discussão desse método.

A partir da equação $M' + X \rightleftharpoons M'X$, a constante de estabilidade estequiométrica da espécie **M'X** é dada pela relação:

$$B_{M'X} = \frac{[M'X]}{[M'][X]} \quad (IV)$$

onde:

$B_{M'X}$ = constante de estabilidade estequiométrica da espécie **M'X**

$[M'X]$ = concentração molar da espécie **M'X**

$[M']$ = concentração molar do metal **M'**

$[X]$ = concentração molar do ligante **X**

Como nas nossas condições experimentais a concentração analítica C_M do metal é bem maior que a concentração analítica C_X do ligante **X**, consideramos que:

$$[M'] = C_M \quad (V)$$

Para casos onde a espécie $M'X$ forma-se na presença da espécie MX , temos:

$$[X] = C_X - [MX]' - [M'X] - [HX] \quad (VI)$$

onde temos que:

$[MX]'$ = concentração molar da espécie MX estando presente a espécie $M'X$

$[HX]$ = concentração molar do ácido fraco HX

A constante de dissociação do ácido fraco HX é dada pela relação:

$$K_{HX} = \frac{[H^+][X]}{[HX]} \quad \therefore [HX] = \frac{[H^+][X]}{K_{HX}} \quad (VII)$$

Substituindo a equação (VII) na equação (VI) e rearranjando temos que:

$$[X] = \frac{C_X - [MX]' - [M'X]}{1 + \frac{[H^+]}{K_{HX}}} \quad (VIII)$$

Pela substituição das equações (V) e (VIII) na equação (IV), encontramos a seguinte relação:

$$\beta_{M'X} = \frac{[M'X]}{C_{M'} \left(\frac{C_X - [MX]' - [M'X]}{1 + \frac{[H^+]}{K_{HX}}} \right)} \quad (IX)$$

A equação (IIa) pode ser escrita do seguinte modo:

$$\beta_{MX} = \frac{[MX]}{(C_M - [MX])(C_X - [MX])} \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{HX}}\right) \quad (X)$$

Reescrevendo a equação acima de outro modo, obtemos a seguinte equação:

$$\frac{C_X - [MX]}{1 + \frac{[H^+]}{K_{HX}}} = \frac{[MX]}{\beta_{MX}(C_M - [MX])} \quad (XI)$$

A equação (IIa) e conseqüentemente as equações (X) e (XI) são usadas nos casos onde apenas a espécie MX é formada. Quando a espécie M'X também está presente, temos a seguinte equação:

$$[MX] = [M'X] + [MX] \quad (XII)$$

Pela substituição da equação anterior na equação (XI) obtemos:

$$\frac{C_X - [M'X] - [MX]}{1 + \frac{[H^+]}{K_{HX}}} = \frac{[MX]}{\beta_{MX}(C_M - [MX])} \quad (XIII)$$

Comparando as equações (XIII) e (VIII), temos que:

$$[X] = \frac{[MX]}{\beta_{MX} (C_M - [MX])} \quad (\text{XIV})$$

A equação (VIII) reescrita fornece a equação seguinte, a qual possibilita o cálculo da concentração molar da espécie M'X formada:

$$[M'X] = C_X - [X] \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{HX}} \right) - [MX] \quad (\text{XV})$$

A determinação da constante de estabilidade estequiométrica da espécie M'X pode ser feita através da equação obtida pela substituição da equação (XIII) na equação (IX):

$$\beta_{M'X} = \frac{[M'X]}{C_{M'} \left(\frac{[MX]}{\beta_{MX} (C_M - [MX])} \right)} \quad (\text{XIV})$$

As equações utilizadas nos cálculos de determinação da constante de estabilidade estequiométrica da espécie $NdN_3^{+2} \cdot xH_2O$ foram as equações (III), (V), (XIV) e (XV) que nesse caso específico estudado tornam-se:

$$[CoN_3^+] = A/\epsilon \quad (\text{III})$$

$$\beta_{NdN_3^{+2}} = \frac{[NdN_3^{+2}]}{[Nd^{+3}] [N_3^-]} \quad (\text{IVa})$$

TABELA 6

DADOS EXPERIMENTAIS DE CONCENTRAÇÃO, ABSORBÂNCIA E PH DE SOLUÇÕES DE ÍONS Co(II), Nd(III) E N₃⁻

$C_{Nd^{+3}} \cdot 10^2 M$	$C_{Co^{+2}} \cdot 10^2 M$	$C_{N_3^-} \cdot 10^3 M$	A B S O R B Â N C I A							
			pH	280nm	285nm	287nm	290nm	292nm	295nm	300nm
4,550	3,195	4,984	5,01	0,125	0,134	0,135	0,136	0,137	0,133	0,122
4,550	3,834	4,984	4,99	0,146	0,157	0,157	0,160	0,160	0,156	0,143
6,066	3,834	4,984	4,99	0,141	0,152	0,153	0,156	0,156	0,151	0,139
6,811	8,294	4,984	4,88	0,255	0,274	0,275	0,280	0,279	0,273	0,250
7,042	7,112	4,967	4,92	0,226	0,242	0,243	0,247	0,247	0,240	0,220
7,119	4,266	4,984	4,88	0,145	0,156	0,157	0,159	0,159	0,156	0,142
8,492	10,862	4,984	4,93	0,311	0,334	0,336	0,342	0,342	0,334	0,304
8,630	10,862	4,984	4,93	0,311	0,332	0,334	0,340	0,341	0,333	0,303
8,673	6,390	4,984	5,03	0,211	0,225	0,228	0,232	0,232	0,226	0,207
9,315	6,935	4,997	4,86	0,207	0,222	0,223	0,227	0,228	0,222	0,202
9,315	7,633	4,997	4,86	0,221	0,238	0,239	0,243	0,243	0,237	0,217
9,315	8,321	4,997	4,93	0,247	0,266	0,266	0,272	0,272	0,265	0,243
9,486	5,689	4,997	4,87	0,175	0,188	0,189	0,193	0,194	0,188	0,173
9,486	7,633	4,997	4,91	0,229	0,244	0,246	0,251	0,251	0,245	0,224
9,486	9,015	4,997	4,89	0,256	0,274	0,277	0,282	0,282	0,276	0,252

T = 25 ± 1°C

;

μ = 1,0M

$$[\text{Nd}^{+3}] = C_{\text{Nd}}^{+3} \quad (\text{Va})$$

$$[\text{N}_3^-] = \frac{[\text{CoN}_3^+]}{\beta_{\text{CoN}_3} + (C_{\text{Co}}^{+2} - [\text{CoN}_3^+])} \quad (\text{XIVa})$$

$$[\text{NdN}_3^{+2}] = C_{\text{N}_3^-} - ([\text{N}_3^-] (1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HN}_3}})) - [\text{CoN}_3^{+2}] \quad (\text{XVa})$$

2.3 RESULTADOS

Na tabela 6 são apresentadas os resultados experimentais obtidos, incluindo as medidas de **absorbância** e **pH**. Nas tabelas 7 a 21 são relacionados os resultados referentes aos cálculos da constante de estabilidade estequiométrica da espécie $\text{NdN}_3^{+2} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, empregando-se as equações acima discutidas.

2.3.1 APLICAÇÃO DAS EQUAÇÕES (III), (IVa), (Va), XIVa E XVa PARA DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE ESTABILIDADE ESTEQUIOMÉTRICA DA ESPÉCIE $\text{NdN}_3^{+2} \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

TABELA 7

$C_{Nd^{+3}} = 4,550 \cdot 10^{-2} M$; $C_{Co^{+2}} = 3,195 \cdot 10^{-2} M$; $C_{N_3^-} = 4,984 \cdot 10^{-3} M$; $pH = 5,01$; $1 + [H^+] / K_{HN_3} = 1,269$

λ (nm)	A	$\epsilon \cdot 10^{-2}$	A/ $\epsilon \cdot 10^4$	$[N_3^-] \cdot 10^3 M$	$[NdN_3^{+2} \cdot xH_2O] \cdot 10^4 M$	$\beta_{NdN_3^{+2} \cdot xH_2O} M^{-1}$
280	0,125	2,28	5,482	3,084	5,222	3,7
285	0,134	2,46	5,447	3,064	5,511	4,0
287	0,135	2,46	5,488	3,088	5,165	3,7
290	0,136	2,50	5,440	3,060	5,569	4,0
292	0,137	2,51	5,458	3,071	5,411	3,9
295	0,133	2,44	5,450	3,066	5,419	3,9
300	0,122	2,23	5,471	3,078	5,309	3,8

$\bar{\beta} = 3,9 M^{-1}$

Desvio padrão = 0,1

TABELA 8

$Nd^{+3} = 4,550 \cdot 10^{-2} M$; $C_{Co}^{+2} = 3,834 \cdot 10^{-2} M$; $C_{N_3^-} = 4,984 \cdot 10^{-3} M$; $pH = 4,99$; $1 + [H^+] / K_{HN_3} = 1,281$

λ (nm)	A	$\epsilon \times 10^{-2}$	A/ $\epsilon \cdot 10^4$	$[N_3^-] \cdot 10^3 M$	$[NdN_3^{+2} \cdot xH_2O] \times 10^4 M$	$\beta_{NdN_3^{+2} \cdot xH_2O} M^{-1}$
280	0,146	2,28	6,404	3,001	4,993	3,7
285	0,157	2,46	6,382	2,991	5,143	3,8
287	0,157	2,46	6,382	2,991	5,143	3,8
290	0,160	2,50	6,400	2,999	5,023	3,7
292	0,160	2,51	6,375	2,987	5,202	3,8
295	0,156	2,44	6,393	2,996	5,068	3,7
300	0,143	2,23	6,413	3,006	4,920	3,6

$\bar{\beta} = 3,7 M^{-1}$

Desvio padrão = 0,1

TABELA 9

$C_{Nd^{+3}} = 6,066 \cdot 10^{-2} M$; $C_{Co^{+2}} = 3,834 \cdot 10^{-2} M$; $C_{N_3^{-}} = 4,997 \cdot 10^{-3} M$; $pH = 4,99$; $1 + [H^+] / K_{HN_3} = 1,281$

λ (nm)	A	$\epsilon \cdot 10^{-2}$	$A/\epsilon \cdot 10^4$	$[N_3^-] \cdot 10^3 M$	$[NdN_3^{+2} \cdot xH_2O] \cdot 10^4 M$	$\beta_{NdN_3^{+2} \cdot xH_2O M^{-1}}$
280	0,141	2,28	6,184	2,896	6,688	3,8
285	0,152	2,46	6,179	2,894	6,719	3,8
287	0,153	2,46	6,220	2,914	6,422	3,6
290	0,156	2,50	6,240	2,923	6,286	3,5
292	0,156	2,51	6,215	2,911	6,465	3,7
295	0,151	2,44	6,189	2,899	6,645	3,8
300	0,139	2,23	6,233	2,920	6,332	3,6

$\bar{\epsilon} = 3,7 M^{-1}$

Desvio padrão = 0,1

TABELA 10

$C_{Nd}^{+3} = 6,811 \cdot 10^{-2} M$; $C_{Co}^{+2} = 8,294 \cdot 10^{-2} M$; $C_{N_3^-} = 4,984 \cdot 10^{-3} M$; $pH = 4,88$; $1 + [H^+] / K_{HN_3} = 1,362$

λ (nm)	A	$\epsilon \cdot 10^{-2}$	$A/\epsilon \cdot 10^4$	$[N_3^-] \cdot 10^3 M$	$[NdN_3^{+2} \cdot xH_2O] \cdot 10^4 M$	$\beta_{NdN_3^{+2} \cdot xH_2O} M^{-1}$
280	0,255	2,28	11,184	2,415	5,764	3,5
285	0,274	2,46	11,138	2,405	5,944	3,6
287	0,275	2,46	11,179	2,414	5,781	3,5
290	0,280	2,50	11,200	2,418	5,707	3,5
292	0,279	2,51	11,116	2,400	6,036	3,7
295	0,273	2,44	11,189	2,416	5,744	3,5
300	0,250	2,23	11,211	2,421	5,656	3,4

$\bar{\beta} = 3,5 M^{-1}$

Desvio padrão = 0,1

TABELA 11

$C_{Nd^{+3}} = 7,042 \cdot 10^{-2} M$; $C_{Co^{+2}} = 7,112 \cdot 10^{-2} M$; $C_{N_3^-} = 4,967 \cdot 10^{-2} M$; $pH = 4,92$; $1 + [H^+] / K_{HN_3} = 1,330$

λ (nm)	A	$\epsilon \cdot 10^{-2}$	A/ $\epsilon \cdot 10^4$	$[N_3^-] \cdot 10^3 M$	$[NdN_3^{+2} \cdot xH_2O] \cdot 10^4 M$	$\beta_{NdN_3^{+2} \cdot xH_2O} M^{-1}$
280	0,226	2,28	9,912	2,497	6,548	3,7
285	0,242	2,46	9,837	2,478	6,876	3,9
287	0,243	2,46	9,878	2,488	6,702	3,8
290	0,247	2,50	9,880	2,489	6,686	3,8
292	0,247	2,51	9,841	2,479	6,858	3,9
295	0,240	2,44	9,836	2,478	6,877	3,9
300	0,220	2,23	9,865	2,485	6,755	3,9

$\beta = 3,8 M^{-1}$

Desvio padrão = 0,1

TABELA 12

$C_{Nd}^{+3} = 7,119 \cdot 10^{-2} M$; $C_{Co}^{+2} = 4,266 \cdot 10^{-2} M$; $C_{N_3}^{-} = 4,984 \cdot 10^{-3} M$; $pH = 4,88$; $1 + [H^+] / K_{HN_3} = 1,362$

λ (nm)	A	$e \cdot 10^{-2}$	$A/e \cdot 10^4$	$[N_3^-] \cdot 10^3 M$	$[NdN_3^{+2} \cdot xH_2O] \cdot 10^4 M$	$\beta_{NdN_3^{+2} \cdot xH_2O} M^{-1}$
280	0,145	2,28	6,360	2,674	7,060	3,7
285	0,156	2,46	6,341	2,666	7,188	3,8
287	0,157	2,46	6,398	2,690	6,804	3,6
290	0,159	2,50	6,360	2,674	7,060	3,7
292	0,159	2,51	6,335	2,663	7,235	3,8
295	0,156	2,44	6,393	2,688	6,836	3,6
300	0,142	2,23	6,368	2,677	7,011	3,7

$\bar{\beta} = 3,7 M^{-1}$

Desvio padrão = 0,1

TABELA 13

$C_{Nd}^{+3} = 8,492 \cdot 10^{-2} M$; $C_{Co}^{+2} = 10,862 \cdot 10^{-2} M$; $C_{N_3^-} = 4,984 \cdot 10^{-3} M$; $pH = 4,93$; $1 + [H^+] / K_{HN_3} = 1,323$

λ (nm)	A	$\epsilon \cdot 10^{-2}$	$A/\epsilon \cdot 10^4$	$[N_3^-] \cdot 10^{+3} M$	$[NdN_3^{+2} \cdot xH_2O] \cdot 10^{+4} M$	$\beta_{NdN_3^{+2} \cdot xH_2O M^{-1}}$
280	0,311	2,28	13,640	2,247	6,472	3,4
285	0,334	2,46	13,577	2,236	6,681	3,5
287	0,336	2,46	13,659	2,250	6,414	3,4
290	0,342	2,50	13,680	2,254	6,340	3,3
292	0,342	2,51	13,625	2,244	6,527	3,4
295	0,334	2,44	13,689	2,255	6,317	3,3
300	0,304	2,23	13,632	2,246	6,493	3,4

$\bar{\beta} = 3,4 M^{-1}$

Desvio padrão = 0,1

TABELA 14

$C_{Nd}^{+3} = 8,630 \cdot 10^{-2} M$; $C_{Co}^{+2} = 10,862 \cdot 10^{-2} M$; $C_{N_3^-} = 4,984 \cdot 10^{-3} M$; $pH = 4,93$; $1 + [H^+] / K_{HN_3} = 1,323$

λ (nm)	A	$\epsilon \cdot 10^{-2}$	$A/\epsilon \cdot 10^4$	$[N_3^-] \cdot 10^3 M$	$[NdN_3^{+2} \cdot xH_2O] \cdot 10^4 M$	$\beta_{NdN_3^{+2} \cdot xH_2O} M^{-1}$
280	0,311	2,28	13,640	2,247	6,472	3,3
285	0,332	2,46	13,496	2,223	6,934	3,6
287	0,334	2,46	13,577	2,236	6,681	3,5
290	0,340	2,50	13,600	2,240	6,605	3,4
292	0,341	2,51	13,586	2,238	6,645	3,4
295	0,333	2,44	13,648	2,248	6,451	3,3
300	0,303	2,23	13,587	2,238	6,644	3,4

$\bar{\beta} = 3,4 M^{-1}$

Desvio padrão = 0,1

TABELA 15

$C_{Nd}^{+3} = 8,673 \cdot 10^{-2} M$; $C_{Co}^{+2} = 6,390 \cdot 10^{-2} M$; $C_{N_3^-} = 4,984 \cdot 10^{-3} M$; $pH = 5,03$; $1 + [H^+] / K_{HN_3} = 1,256$

λ (nm)	A	$\epsilon \cdot 10^{-2}$	A/ $\epsilon \cdot 10^4$	$[N_3^-] \cdot 10^3 M$	$[NdN_3^{+2} \cdot xH_2O] \cdot 10^4 M$	$\beta_{NdN_3^{+2}} \cdot xH_2O M^{-1}$
280	0,211	2,28	9,254	2,596	7,980	3,5
285	0,225	2,46	9,228	2,589	8,094	3,6
287	0,228	2,46	9,268	2,600	7,916	3,5
290	0,232	2,50	9,280	2,604	7,854	3,5
292	0,232	2,51	9,243	2,593	8,029	3,6
295	0,226	2,44	9,262	2,599	7,935	3,5
300	0,207	2,23	9,283	2,605	7,838	3,5

$\bar{\epsilon} = 3,5 M^{-1}$

Desvio padrão = 0,1

TABELA 16

$C_{Nd^{+3}} = 9,135 \cdot 10^{-2} M$; $C_{Co^{+2}} = 6,935 \cdot 10^{-2} M$; $C_{N_3^-} = 4,997 \cdot 10^{-3} M$; $pH = 4,86$; $1 + [H^+] / K_{HN_3} = 1,379$

λ (nm)	A	$\epsilon \cdot 10^{-2}$	$A/\epsilon \cdot 10^4$	$[N_3^-] \cdot 10^3 M$	$[NdN_3^{+2} \cdot xH_2O] \cdot 10^4 M$	$\beta_{NdN_3^{+2} \cdot xH_2O} M^{-1}$
280	0,207	2,28	9,079	2,344	8,567	3,9
285	0,222	2,46	9,024	2,329	8,829	4,1
287	0,223	2,46	9,065	2,340	8,636	4,0
290	0,227	2,50	9,080	2,344	8,566	3,9
292	0,228	2,51	9,084	2,345	8,548	3,9
295	0,222	2,44	9,098	2,349	8,479	3,9
300	0,202	2,23	9,058	2,338	8,671	4,0

$\bar{\epsilon} = 4,0 M^{-1}$

Desvio padrão = 0,1

TABELA 17

$C_{Nd}^{+3} = 9,315 \cdot 10^{-2} M$; $C_{Co}^{+2} = 7,633 \cdot 10^{-2} M$; $C_{N_3^-} = 4,997 \cdot 10^{-3} M$; $pH = 4,86$; $1 + [H^+] / K_{HN_3} = 1,379$

λ (nm)	A	$\epsilon \cdot 10^{-2}$	$A/\epsilon \cdot 10^4$	$[N_3^-] \cdot 10^3 M$	$[NdN_3^{+2} \cdot xH_2O] \cdot 10^4 M$	$\beta_{NdN_3^{+2} \cdot xH_2O} M^{-1}$
280	0,221	2,28	9,693	2,273	8,932	4,2
285	0,238	2,46	9,675	2,268	9,019	4,3
287	0,239	2,46	9,715	2,278	8,841	4,2
290	0,243	2,50	9,720	2,279	8,823	4,2
292	0,243	2,51	9,681	2,270	8,986	4,2
295	0,237	2,44	9,713	2,277	8,857	4,2
300	0,217	2,23	9,731	2,281	8,784	4,1

$\bar{\beta} = 4,2 M^{-1}$

Desvio padrão = 0,1

TABELA 18

$C_{Nd}^{+3} = 9,315 \cdot 10^{-2} M$; $C_{Co}^{+2} = 8,321 \cdot 10^{-2} M$; $C_{N_3}^{-} = 4,997 \cdot 10^{-3} M$; $pH = 4,93$; $1 + [H^+] / K_{HN_3} = 1,323$

λ (nm)	A	$\epsilon \cdot 10^{-2}$	$A/\epsilon \cdot 10^4$	$[N_3^-] \cdot 10^3 M$	$[NdN_3^{+2} \cdot xH_2O] \cdot 10^4 M$	$\beta_{NdN_3^{+2} \cdot xH_2O} M^{-1}$
280	0,247	2,28	10,833	2,330	8,311	3,8
285	0,266	2,46	10,813	2,326	8,384	3,9
287	0,266	2,46	10,813	2,326	8,384	3,9
290	0,272	2,50	10,880	2,341	8,119	3,7
292	0,272	2,51	10,837	2,331	8,294	3,8
295	0,265	2,44	10,861	2,337	8,190	3,8
300	0,243	2,23	10,897	2,344	8,062	3,7

$\beta = 3,8 M^{-1}$

Desvio padrão = 0,1

TABELA 19

$C_{Nd}^{+3} = 9,486 \cdot 10^{-2} M$; $C_{Co}^{+2} = 5,689 \cdot 10^{-2} M$; $C_{N_3^-} = 4,997 \cdot 10^{-3} M$; $pH = 4,87$; $1 + [H^+] / K_{HN_3} = 1,371$

λ (nm)	A	$\epsilon \times 10^{-2}$	$A/\epsilon \cdot 10^4$	$[N_3^-] \cdot 10^3 M$	$[NdN_3^{+2} \cdot xH_2O] \times 10^4 M$	$\beta_{NdN_3^{+2} \cdot xH_2O M^{-1}}$
280	0,175	2,28	7,675	2,416	9,172	4,0
285	0,188	2,46	7,642	2,406	9,342	4,1
287	0,189	2,46	7,683	2,419	9,123	4,0
290	0,193	2,50	7,720	2,431	8,921	3,9
292	0,194	2,51	7,730	2,434	8,870	3,8
295	0,188	2,44	7,705	2,426	9,005	3,9
300	0,173	2,23	7,758	2,443	8,718	3,8

$\bar{\beta} = 3,9 M^{-1}$

Desvio padrão = 0,1

TABELA 20

$C_{Nd}^{+3} = 9,486 \cdot 10^{-2} M$; $C_{Co}^{+2} = 7,633 \cdot 10^{-2} M$; $C_{N_3}^{-} = 4,997 \cdot 10^{-3} M$; $pH = 4,91$; $1 + [H^+] / K_{HN_3} = 1,338$

λ (nm)	A	$\epsilon \cdot 10^{-2}$	$A/\epsilon \cdot 10^4$	$[N_3^-] \cdot 10^3 M$	$[NdN_3^{+2} \cdot xH_2O] \cdot 10^4 M$	$\beta_{NdN^{+2} \cdot xH_2O} M^{-1}$
280	0,229	2,28	10,044	2,356	8,403	3,8
285	0,244	2,46	9,919	2,326	8,929	4,0
287	0,246	2,46	10,000	2,345	8,594	3,9
290	0,251	2,50	10,040	2,355	8,420	3,8
292	0,251	2,51	10,000	2,345	8,594	3,9
295	0,245	2,44	10,041	2,355	8,419	3,8
300	0,224	2,23	10,045	2,356	8,402	3,8

$\bar{\beta} = 3,8 M^{-1}$

Desvio padrão = 0,1

TABELA 21

$C_{Nd^{+3}} = 9,486 \cdot 10^{-2} M$; $C_{Co^{+2}} = 9,015 \cdot 10^{-2} M$; $C_{N_3^-} = 4,997 \cdot 10^{-3} M$; $pH = 4,89$; $1 + |H^+| / K_{HN_3} = 1,354$

λ (nm)	A	$\times 10^{-2}$	A/e . 10^4	$[N_3^-] \cdot 10^3 M$	$[NdN_3^{+2} \cdot xH_2O] \times 10^4 M$	$\beta_{NdN_3^{+2} \cdot xH_2O} M^{-1}$
280	0,256	2,28	11,228	2,228	8,575	4,1
285	0,274	2,46	11,138	2,210	8,909	4,2
287	0,277	2,46	11,260	2,235	8,448	4,0
290	0,282	2,50	11,280	2,239	8,374	3,9
292	0,282	2,51	11,235	2,230	8,541	4,0
295	0,276	2,44	11,311	2,245	8,262	3,9
300	0,252	2,23	11,300	2,243	8,300	3,9

$\bar{\beta} = 4,0 M^{-1}$

Desvio padrão = 0,1

2.3.2 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

O valor de $3,8 \pm 0,6 \text{ M}^{-1}$ encontrado para a constante de estabilidade estequiométrica, representa a média aritmética dos valores médios calculados para cada solução nos sete comprimentos de onda analisados.

Os valores dessa constante determinados por El-Ezaby e Abdel-Aziz⁽⁵⁾ diferem consideravelmente do valor encontrado neste trabalho de tese. Os referidos autores trabalhando a temperatura de 25°C e força iônica 2,0M, determinaram a constante por dois métodos diferentes e obtiveram os seguintes resultados:

$C_{\text{N}_3^-}$	$C_{\text{Nd}^{+3}}$	MÉTODO DE SCOTT $\beta \times 10^{-2}$	MÉTODO DE DILUIÇÃO $\beta \times 10^{-2}$
(0,32-2,2)M	(5,70-8,90) 10^{-2} M	50,1 \pm 0,5	49,9 + 1,6

Como pode ser observado na tabela acima, as concentrações de N_3^- usadas são bem maiores que as concentrações de Nd(III) e, portanto, a possibilidade de formação de complexos com vários grupos ligados ao átomo central é muito grande. Além disso, os referidos autores utilizaram uma banda de absorção da própria espécie, $\text{NdN}_3^{+2} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, estudada para a determinação da sua constante de formação. Como as bandas apresentadas por essas espécies são constituídas por picos agudos, uma determinação da constante através da utilização desses picos, é mais sujeita a erros.

Uma comparação entre o valor determinado no presente trabalho e os valores determinados pelos pesquisadores acima mencionados, não deve ser feita com rigor, uma vez que constantes de estabilidade estequiométrica são devem ser comparadas quando determinadas nas mesmas condições de temperatura e força iônica. No entanto, a discordância entre esses valores, é bastante grande para ser atribuída unicamente à diferença de força iônica. Por outro lado, o nosso valor concorda razoavelmente bem, com o valor obtido por Abdel-Aziz em outro trabalho⁽⁶⁾ para o complexo Sm N_3^{+2} . Nesse trabalho, os valores da constante de estabilidade do complexo acima referido, determinados por dois métodos diferentes e em força iônica 2,0M e a 25°C, foram respectivamente $1,86 \pm 0,13$ e $1,67 \pm 0,02$.

3. ESTUDO DA ESPÉCIE $\text{ErN}_3^{+2} \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Em continuação ao estudo das espécies formadas entre íons lantâní dios e íons azoteto, investigamos a formação da espécie $\text{ErN}_3^{+2} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ em solução aquosa, bem como determinamos sua constante de estabilidade estequiométrica.

O método empregado nesse estudo, foi o mesmo utilizado no estudo da espécie $\text{NdN}_3^{+2} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ou seja, um método de deslocamento baseado no uso do complexo $\text{CoN}_3^+ \cdot x\text{H}_2\text{O}$ como complexo auxiliar. A concentração da espécie $\text{CoN}_3^+ \cdot x\text{H}_2\text{O}$ foi determinada espectrofotometricamente, como no caso do estudo de $\text{NdN}_3^{+2} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Esse método de deslocamento foi usado por parecer mais conveniente pelas razões que veremos a seguir.

Verificamos que o poder de absorção de radiação de uma solução aquosa de perclorato de érbio é praticamente nulo na região do espectro compreendida entre os comprimentos de onda de 280nm a 300nm, como pode ser observado na figura 6. Uma banda aparece entre os comprimentos de onda de 250nm e 265nm com um pico máximo em 255nm. Observamos que essa banda é de estrutura muito fina e, portanto, não é conveniente ao estudo de determinação de constantes de estabilidade.

3.1 DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE ESTABILIDADE ESTEQUIOMÉTRICA DA ESPÉCIE $\text{ErN}_3^{+2} \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Na figura 7, temos o espectro de absorção de uma solução contendo íons azoteto e íons érbio. A absorção de radiação entre os comprimentos

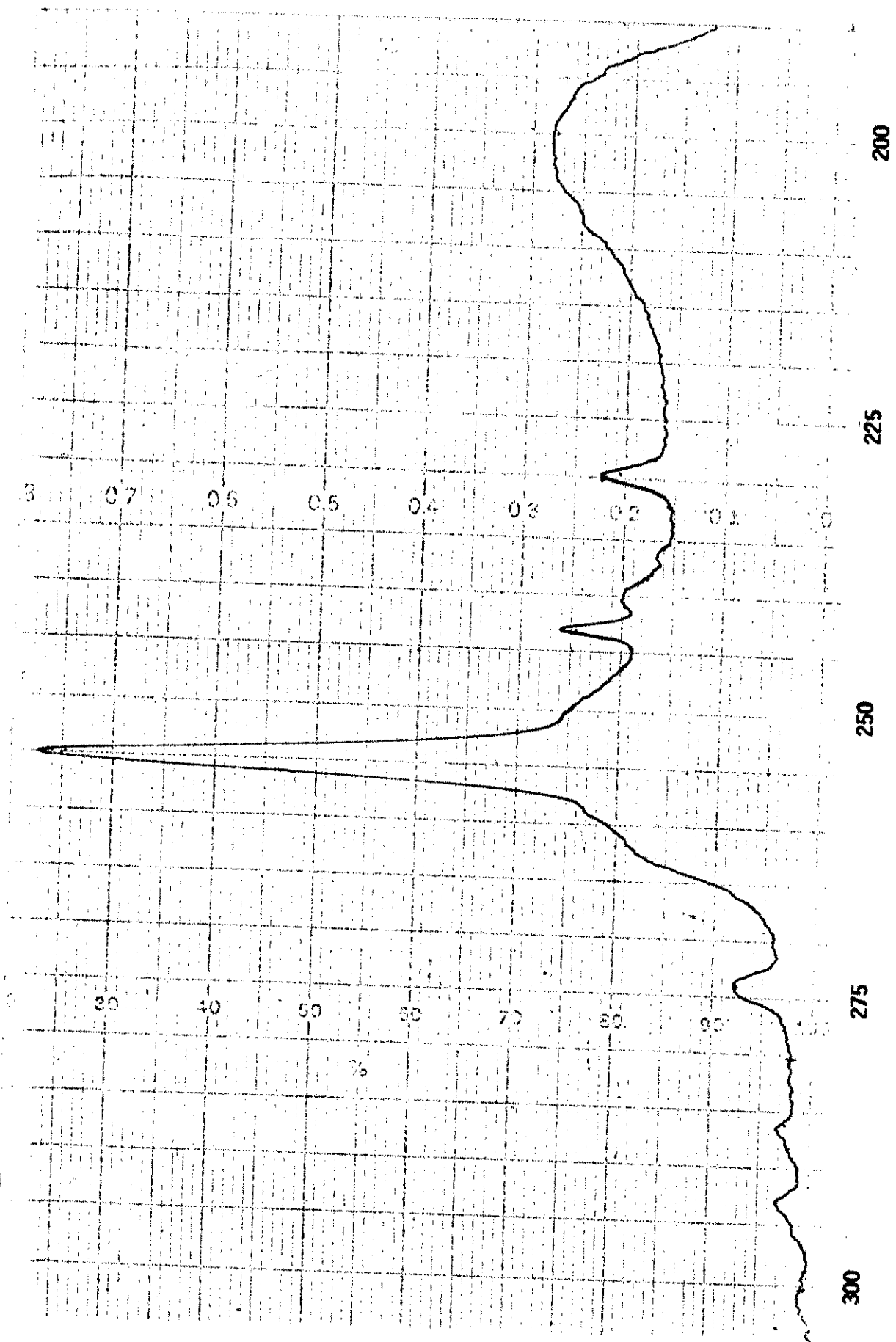


Figura 6 - Espectro de absorção de solução contendo íons Er(III) e ClO₄⁻ na região do ultravioleta.

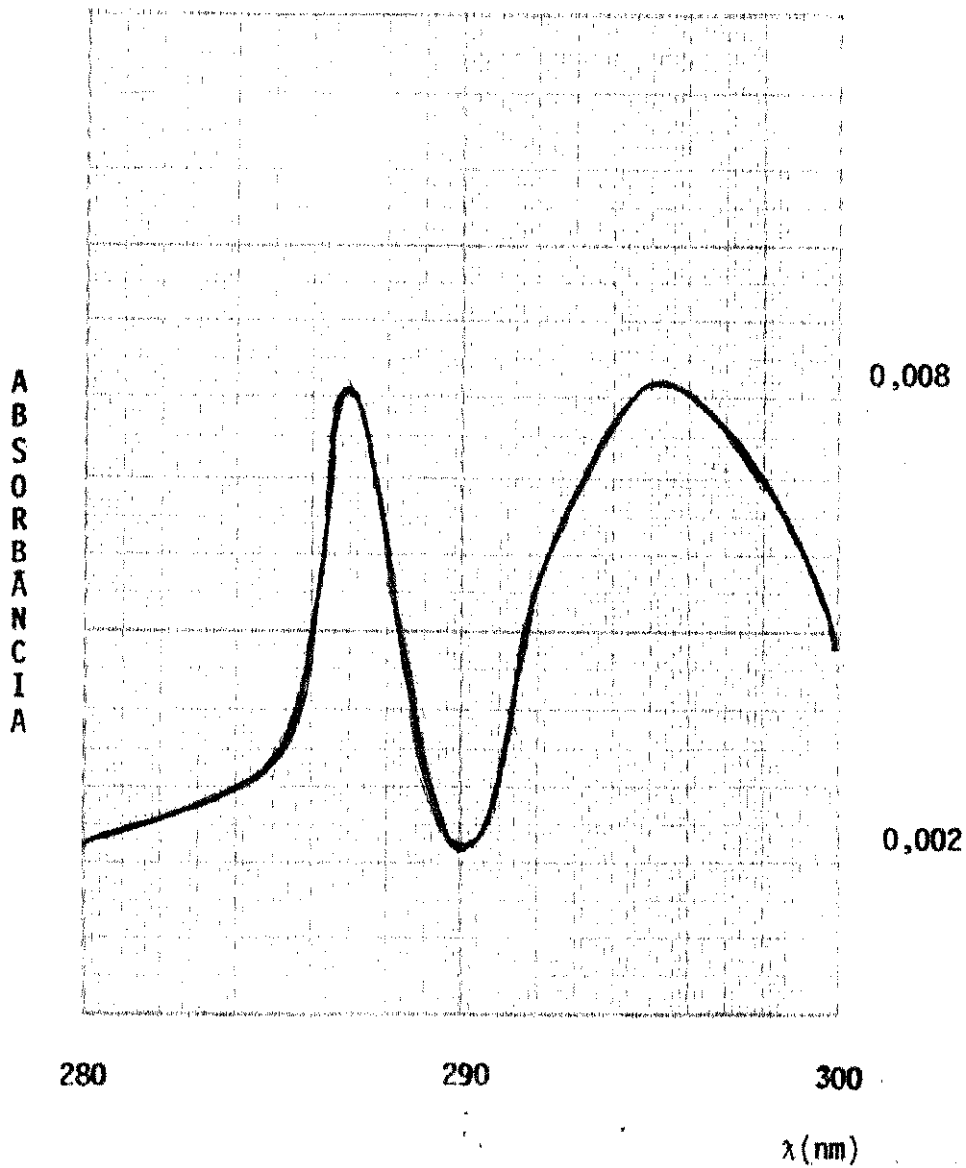


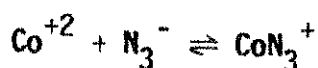
Figura 7 - Espectro de absorção de solução contendo íons Er(III) e N₃⁻ na região do ultravioleta.

de onda de 280nm a 300nm é praticamente nula e, portanto, essa região do espectro é bastante favorável para ser estudada através do método espectro-fotométrico de deslocamento, usando-se como complexo auxiliar a espécie $\text{CoN}_3^+ \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

3.1.1 PARTE EXPERIMENTAL

O estudo experimental da espécie ErN_3^{+2} em solução aquosa, foi realizado do mesmo modo que o estudo da espécie NdN_3^{+2} . Nas diversas soluções preparadas, mantivemos constante a concentração de íons azoteto, variando a concentração dos íons metálicos **Co(II)** e **Er(III)**. A força iônica dessas soluções foi mantida constante e o ajuste para o valor **1,0M** foi feito com solução de perclorato de sódio. Em todas as soluções, a concentração dos íons metálicos foi mantida bem maior que a concentração dos íons azotetos a fim de evitar-se a formação de outras espécies além das espécies do tipo **1.1**.

A diminuição do valor de **absorbância** observada ao adicionarmos uma solução contendo íons **Er(III)** a uma solução de íons **Co(II)** e N_3^- foi atribuída à formação da espécie $\text{ErN}_3^{+2} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ uma vez que esta espécie praticamente não absorve radiação na região analisada. A diminuição do valor de **absorbância** é devido ao deslocamento do equilíbrio:



Este fato pode ser observado na figura 8. O espectro de absorção I é apresentado por uma solução aquosa de íons Co(II) e íons N_3^- , enquanto que o espectro II é referente a uma solução de igual concentração em íons Co(II) e N_3^- que a anterior, porém estando presentes íons Er(III) . A força iônica das soluções foi ajustada para o valor 1,0M e ambas as soluções apresentaram um mesmo valor de pH.

As medidas de absorbância e pH da série de soluções analisadas foram feitas a temperatura de $25 \pm 1^\circ\text{C}$ e a região do espectro estudada foi a do ultravioleta em sete comprimentos de onda no intervalo de 280nm a 300 nm. As absorbâncias foram medidas usando-se um branco contendo todos os reagentes das soluções de medidas, exceto solução de íons Co(II) e solução de íons Er(III) . Os valores de pH foram medidos calibrando-se o eletrodo de vidro com solução de ácido perclórico de concentração conhecida e de força iônica 1,0M.

Os dados experimentais obtidos das medidas de absorbância e pH, são mostrados na tabela 22.

3.1.2 DISCUSSÃO DAS EQUAÇÕES UTILIZADAS NA DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE ESTABILIDADE ESTEQUIOMÉTRICA DA ESPÉCIE $\text{ErN}_3^{+2} \cdot x\text{H}_2\text{O}$

O método utilizado para a determinação da constante de estabilidade estequiométrica da espécie $\text{ErN}_3^{+2} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ foi o já ante

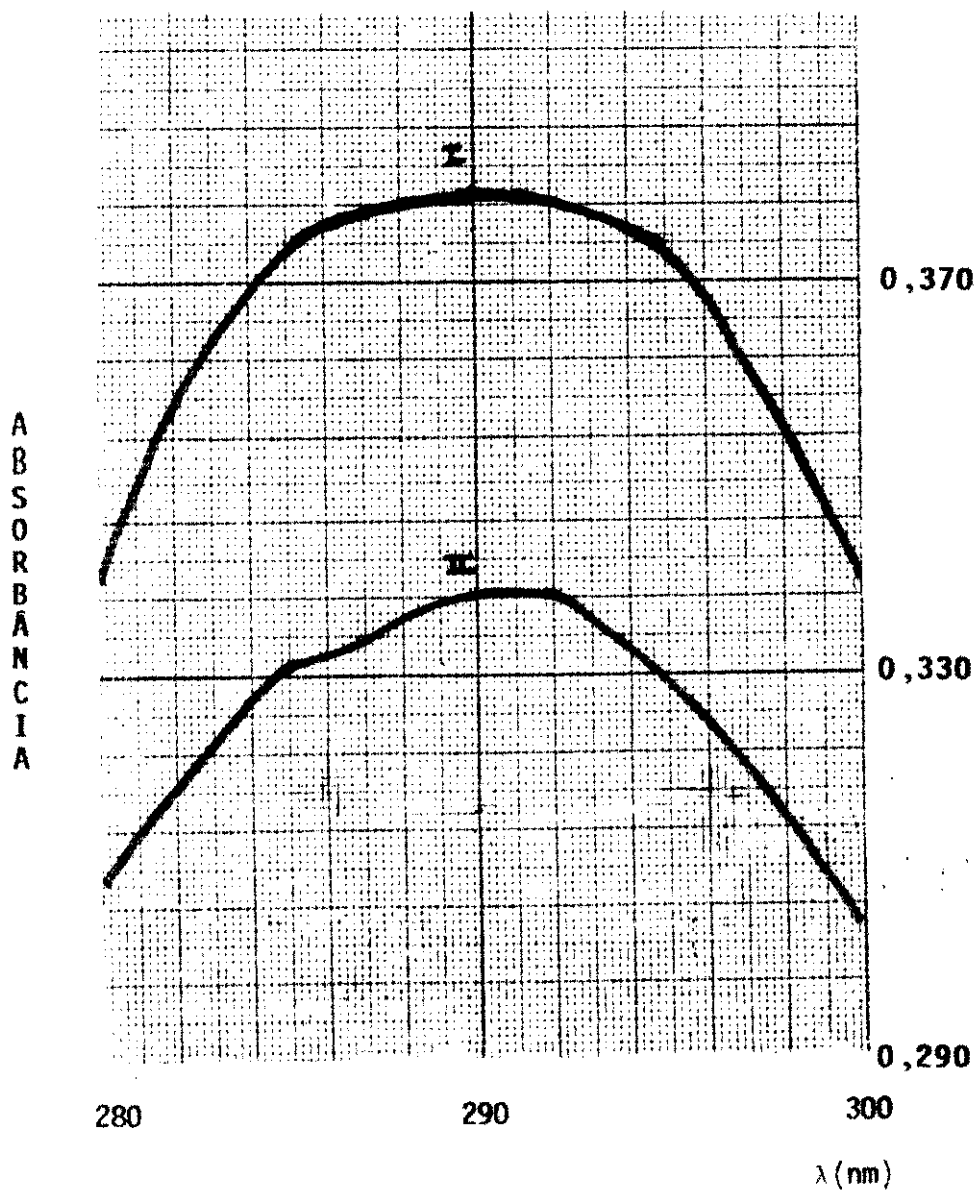


Figura 8 - Espectros de absorção na região do ultravioleta.

Espectro I - $C_{\text{Co}^{+2}} = 10,847 \cdot 10^{-2} \text{M}$; $C_{\text{N}_3^-} = 4,984 \cdot 10^{-3} \text{M}$
 $\text{pH} = 4,87$; $\mu = 1,0\text{M}$

Espectro II - $C_{\text{Co}^{+2}} = 10,847 \cdot 10^{-2} \text{M}$; $C_{\text{N}_3^-} = 4,984 \cdot 10^{-3} \text{M}$
 $C_{\text{Er}^{+3}} = 7,402 \cdot 10^{-2} \text{M}$
 $\text{pH} = 4,87$; $\mu = 1,0\text{M}$

riormente discutido, ou seja, o método do indicador colorimétrico adaptado aos casos onde o ligante é ânion de um ácido fraco⁽⁷⁾.

As equações empregadas para esse fim, foram as equações (III), (V), (XIV), (XV) e (XVI) que no caso específico estudado, tornam-se:

$$[\text{CoN}_3^+] = A/\epsilon \quad (\text{III})$$

$$\beta \text{ErN}_3^{+2} = \frac{[\text{ErN}_3^{+2}]}{[\text{Er}^{+3}] [\text{N}_3^-]} \quad (\text{IVb})$$

$$[\text{Er}^{+3}] = C_{\text{Er}}^{+3} \quad (\text{Vb})$$

$$[\text{N}_3^-] = \frac{[\text{CoN}_3^+]}{\beta \text{CoN}_3^+ (C_{\text{Co}}^{+2} - [\text{CoN}_3^+])} \quad (\text{XIVb})$$

$$[\text{ErN}_3^{+2}] = C_{\text{N}_3^-} - ([\text{N}_3^-] (1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HN}_3}})) - [\text{CoN}_3^+] \quad (\text{XVb})$$

TABELA 22

DADOS EXPERIMENTAIS DE ABSORBÂNCIA E PH DE SOLUÇÕES DE ÍONS Co(II) , Er(III) E N_3^-

$C_{\text{Er}^{+3}} \cdot 10^2 \text{M}$	$C_{\text{Co}^{+2}} \cdot 10^2 \text{M}$	$C_{\text{N}_3^-} \cdot 10^3 \text{M}$	pH	A B S O R B Â N C I A						
				280 nm	285 nm	287 nm	290 nm	292 nm	295 nm	300 nm
4,935	2,552	4,984	5,00	0,101	0,107	0,108	0,110	0,110	0,107	0,098
4,935	3,190	4,984	5,03	0,124	0,133	0,133	0,136	0,137	0,133	0,121
4,935	7,018	4,984	4,93	0,234	0,250	0,252	0,256	0,257	0,250	0,228
5,757	3,190	4,984	4,99	0,121	0,130	0,130	0,132	0,132	0,129	0,118
5,757	4,466	4,984	4,99	0,160	0,172	0,173	0,177	0,176	0,173	0,158
6,579	3,828	4,984	5,03	0,139	0,150	0,151	0,154	0,154	0,149	0,137
7,402	4,466	4,984	4,99	0,158	0,170	0,171	0,174	0,174	0,169	0,154
7,402	5,104	4,984	4,99	0,176	0,189	0,189	0,194	0,195	0,189	0,172
7,402	10,847	4,984	4,87	0,309	0,331	0,333	0,338	0,338	0,330	0,302
8,224	5,104	4,984	4,99	0,172	0,185	0,186	0,189	0,189	0,184	0,168
8,224	5,742	4,984	5,03	0,190	0,203	0,204	0,207	0,208	0,202	0,186
8,224	6,380	4,984	5,03	0,207	0,222	0,224	0,228	0,228	0,223	0,203
9,047	6,380	4,984	4,94	0,196	0,211	0,213	0,218	0,218	0,212	0,194
10,692	6,380	4,984	4,95	0,196	0,210	0,212	0,216	0,217	0,210	0,193
10,692	7,018	4,984	4,90	0,206	0,222	0,225	0,229	0,230	0,222	0,205

3.2 RESULTADOS

A tabela 22 apresenta os resultados experimentais obtidos pelas medidas de **absorbância** e **pH**. Nas tabelas 23 a 37 são mostrados os resultados referentes aos cálculos da constante de estabilidade estequiométrica da espécie $\text{ErN}_3^{+2} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, empregando-se as equações acima mencionadas.

3.2.1 APLICAÇÃO DAS EQUAÇÕES (III) (IVB), (VB), (XIVB) E (XVB), PARA DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE ESTABILIDADE ESTEQUIOMÉTRICA DA ESPÉCIE $\text{ErN}_3^{+2} \cdot x\text{H}_2\text{O}$

TABELA 23

$C_{Er^{+3}} = 4,935 \cdot 10^{-2} M$; $C_{Co^{+2}} = 2,552 \cdot 10^{-2} M$; $C_{N_3^-} = 4,984 \cdot 10^{-3} M$; $pH = 5,00$; $1 + [H^+] / K_{HN_3} = 1,275$

λ (nm)	A	$\epsilon \cdot 10^{-2}$	$A/\epsilon \cdot 10^4$	$[N_3^-] \cdot 10^3 M$	$[ErN_3^{+2} \cdot xH_2O] \cdot 10^4 M$	$\beta_{ErN_3^{+2}} \cdot xH_2O M^{-1}$
280	0,100	2,28	4,386	3,090	6,057	4,0
285	0,107	2,46	4,350	3,064	6,424	4,2
287	0,108	2,46	4,390	3,092	6,027	3,9
290	0,110	2,50	4,400	3,100	5,915	3,9
292	0,110	2,51	4,382	3,087	6,099	4,0
295	0,107	2,44	4,385	3,089	6,070	4,0
300	0,098	2,23	4,395	3,096	5,971	3,9

$\bar{\epsilon} = 4,0 M^{-1}$

Desvio padrão = 0,1

TABELA 24

$C_{Er}^{+3} = 4,935 \cdot 10^{-2} M$; $C_{Co}^{+2} = 3,190 \cdot 10^{-2} M$; $C_{N_3^-} = 4,984 \cdot 10^{-3} M$; $pH = 5,03$; $1 + [H^+] / K_{HN_3} = 1,256$

λ (nm)	A	$\epsilon \times 10^{-2}$	$A/\epsilon \cdot 10^4$	$[N_3^-] \cdot 10^3 M$	$[ErN_3^{+2} \cdot xH_2O] \cdot 10^4 M$	$\beta_{ErN_3^{+2}} \cdot xH_2O M^{-1}$
280	0,124	2,28	5,439	3,065	5,905	3,9
285	0,133	2,46	5,407	3,046	6,175	4,1
287	0,133	2,46	5,407	3,046	6,175	4,1
290	0,136	2,50	5,440	3,065	5,904	3,9
292	0,137	2,51	5,458	3,076	5,747	3,8
295	0,133	2,44	5,451	3,072	5,805	3,8
300	0,121	2,23	5,460	3,077	5,733	3,8

$\bar{\beta} = 3,9 M^{-1}$

Desvio padrão = 0,1

TABELA 25

$C_{Er}^{+3} = 4,935 \cdot 10^{-2} M$; $C_{Co}^{+2} = 7,018 \cdot 10^{-2} M$; $C_{N_3}^{-} = 4,984 \cdot 10^{-3} M$; $pH = 4,93$; $1 + [H^+] / K_{HN_3} = 1,323$

λ (nm)	A	$\epsilon \cdot 10^{-2}$	A/e $\cdot 10^4$	$[N_3^-] \cdot 10^3 M$	$[ErN_3^{+2} \cdot xH_2O] \cdot 10^4 M$	$\beta_{ErN_3^{+2} \cdot xH_2O} M^{-1}$
280	0,234	2,28	10,263	2,622	4,888	3,8
285	0,251	2,46	10,203	2,607	5,146	4,0
287	0,252	2,46	10,244	2,617	4,973	3,9
290	0,256	2,50	10,240	2,616	4,990	3,9
292	0,257	2,51	10,239	2,616	4,991	3,9
295	0,250	2,44	10,246	2,618	4,958	3,8
300	0,228	2,23	10,224	2,612	5,059	3,9

$\beta = 3,9 M^{-1}$

Desvio padrão = 0,1

TABELA 26

$C_{Er}^{+3} = 5,757 \cdot 10^{-2} M$; $C_{Co}^{+2} = 3,190 \cdot 10^{-2} M$; $C_{N_3}^{-} = 4,984 \cdot 10^{-3} M$; $pH = 4,99$; $1 + [H^+] / K_{HN_3} = 1,281$

λ (nm)	A	$\epsilon \cdot 10^{-2}$	A/ $\epsilon \cdot 10^4$	$[N_3^-] \cdot 10^3 M$	$[ErN_3^{+2} \cdot xH_2O] \cdot 10^4 M$	$\beta_{ErN_3^{+2} \cdot xH_2O M^{-1}}$
280	0,121	2,28	5,307	2,989	6,244	3,6
285	0,130	2,46	5,285	2,976	6,432	3,8
287	0,130	2,46	5,285	2,976	6,432	3,8
290	0,132	2,50	5,280	2,974	6,463	3,8
292	0,132	2,51	5,259	2,962	6,638	3,9
295	0,129	2,44	5,287	2,978	6,405	3,7
300	0,118	2,23	5,291	2,980	6,375	3,7

$\bar{\epsilon} = 3,8 M^{-1}$

Desvio padrão = 0,1

TABELA 27

$C_{Er}^{+3} = 5,757 \cdot 10^{-2} M$; $C_{Co}^{+2} = 4,466 \cdot 10^{-2} M$; $C_{N_3^-} = 4,984 \cdot 10^{-3} M$; $pH = 4,99$; $1 + [H^+] / K_{HN_3} = 1,281$

λ (nm)	A.	$\times 10^{-2}$	A/e . 10^4	$[N_3^-] \cdot 10^3 M$	$[ErN_3^{+2} \cdot xH_2O] \cdot 10^4 M$	$\beta_{ErN_3^{+2} \cdot xH_2O} M^{-1}$
280	0,160	2,28	7,018	2,821	6,685	4,1
285	0,173	2,46	7,033	2,827	6,593	4,1
287	0,173	2,46	7,033	2,827	6,593	4,1
290	0,177	2,50	7,080	2,846	6,303	3,8
292	0,176	2,51	7,012	2,848	6,729	4,1
295	0,173	2,44	7,090	2,850	6,212	3,8
300	0,158	2,23	7,085	2,848	6,272	3,8

$\bar{\nu} = 4,0 M^{-1}$

Desvio padrão = 0,2

TABELA 28

$C_{Er}^{+3} = 6,579 \cdot 10^{-2} M$; $C_{Co}^{+2} = 3,828 \cdot 10^{-2} M$; $C_{N_3}^{-} = 4,984 \cdot 10^{-3} M$; $pH = 5,03$; $1 + [H^+] / K_{HN_3} = 1,256$

λ (nm)	A	$\epsilon \cdot 10^{-2}$	$A/\epsilon \cdot 10^4$	$[N_3^-] \cdot 10^3 M$	$[ErN_3^{+2} \cdot xH_2O] \cdot 10^4 M$	$\beta_{ErN_3^{+2} \cdot xH_2O} M^{-1}$
280	0,139	2,28	6,096	2,859	7,835	4,2
285	0,150	2,46	6,098	2,860	7,820	4,2
287	0,151	2,46	6,138	2,879	7,542	4,0
290	0,154	2,50	6,160	2,890	7,382	3,9
292	0,154	2,51	6,135	2,878	7,557	4,0
295	0,149	2,44	6,107	2,864	7,761	4,1
300	0,137	2,23	6,143	2,881	7,512	4,0

$\bar{\beta} = 4,1 M^{-1}$

Desvio padrão = 0,1

TABELA 29

$C_{Er}^{+3} = 7,402 \cdot 10^{-2} M$; $C_{Co}^{+2} = 4,466 \cdot 10^{-2} M$; $C_{N_3^-} = 4,984 \cdot 10^{-3} M$; $pH = 4,99$; $T + [H^+] / K_{HN_3} = 1,281$

λ (nm)	A	$\epsilon \times 10^{-2}$	A/ $\epsilon \cdot 10^4$	$[N_3^-] \cdot 10^3 M$	$[ErN_3^{+2} \cdot xH_2O] \cdot 10^4 M$	$8ErN_3^{+2} \cdot xH_2O M^{-1}$
280	0,158	2,28	6,930	2,785	7,234	3,5
285	0,170	2,46	6,911	2,777	7,356	3,6
287	0,171	2,46	6,951	2,793	7,111	3,4
290	0,174	2,50	6,960	2,797	7,050	3,4
292	0,174	2,51	6,960	2,797	7,050	3,4
295	0,169	2,44	6,926	2,783	7,264	3,5
300	0,154	2,23	6,906	2,775	7,386	3,6

$\epsilon = 3,5M^{-1}$

Desvio padrão = 0,1

TABELA 30

$C_{Fe^{+3}} = 7,402 \cdot 10^{-2}$; $C_{Co^{+2}} = 5,104 \cdot 10^{-2} M$; $C_{N_3^-} = 4,984 \cdot 10^{-3} M$; $pH = 4,99$; $I + [H^+] / K_{HM_3} = 1,281$

λ (nm)	A	$\epsilon \cdot 10^{-2}$	$A/\epsilon \cdot 10^4$	$[N_3^-] \cdot 10^3 M$	$[FeN_3^{+2} \cdot xH_2O] \cdot 10^4 M$	$\beta_{FeN_3^{+2} \cdot xH_2O} M^{-1}$
280	0,176	2,28	7,719	2,713	7,367	3,7
285	0,189	2,46	7,683	2,700	7,570	3,8
287	0,189	2,46	7,683	2,700	7,570	3,8
290	0,194	2,50	7,760	2,728	7,134	3,5
292	0,195	2,51	7,769	2,731	7,087	3,5
295	0,189	2,44	7,746	2,723	7,212	3,6
300	0,172	2,23	7,713	2,711	7,399	3,7

$\bar{\epsilon} = 3,7 \cdot 10^{-2} M$

Desvio padrão = 0,1

TABELA 31

$C_{Er}^{+3} = 7,402 \cdot 10^{-2} M$; $C_{Co}^{+2} = 10,847 \cdot 10^{-2} M$; $C_{N_3}^{-} = 4,984 \cdot 10^{-3} M$; $pH = 4,87$; $1 + [H^+] / K_{HN_3} = 1,371$

λ (nm)	A	$\epsilon \cdot 10^{-2}$	A/e $\cdot 10^4$	$[N_3^-] \cdot 10^3 M$	$[ErN_3^{+2} \cdot xH_2O] \cdot 10^4 M$	$\beta_{ErN_3^{+2} \cdot xH_2O} M^{-1}$
280	0,309	2,28	13,553	2,235	5,645	3,4
285	0,331	2,46	13,455	2,219	5,963	3,6
287	0,333	2,46	13,537	2,233	5,689	3,4
290	0,338	2,50	13,520	2,230	5,747	3,5
292	0,338	2,51	13,466	2,221	5,924	3,6
295	0,330	2,44	13,525	2,231	5,728	3,5
300	0,302	2,23	13,543	2,233	5,683	3,4

$\bar{\epsilon} = 3,5 M^{-1}$

Desvio padrão = 0,1

TABELA 32

$C_{Er}^{+3} = 8,224 \cdot 10^{-2} M$; $C_{Co}^{+2} = 5,104 \cdot 10^{-2} M$; $C_{N_3^-} = 4,984 \cdot 10^{-3} M$; $pH = 4,99$; $1 + [H^+] / K_{HN_3} = 1,281$

λ (nm)	A	$\epsilon \cdot 10^{-2}$	A/ $\epsilon \cdot 10^4$	$[N_3^-] \cdot 10^3 M$	$[ErN_3^{+2} \cdot xH_2O] \cdot 10^4 M$	$\beta_{ErN_3^{+2} \cdot xH_2O} M^{-1}$
280	0,172	2,28	7,544	2,651	8,337	3,8
285	0,185	2,46	7,520	2,642	8,476	3,9
287	0,186	2,46	7,561	2,657	8,243	3,8
290	0,189	2,50	7,560	2,656	8,257	3,8
292	0,189	2,51	7,530	2,646	8,415	3,9
295	0,184	2,44	7,541	2,650	8,353	3,8
300	0,168	2,23	7,534	2,647	8,398	3,9

$\bar{\nu} = 3,8 M^{-1}$

Desvio padrão = 0,1

TABELA 33

$C_{Er}^{+3} = 8,224 \cdot 10^{-2} M$; $C_{Co}^{+2} = 5,742 \cdot 10^{-2} M$; $C_{N_3}^{-} = 4,984 \cdot 10^{-3} M$; $pH = 5,03$; $1 + [H^+] / K_{HN_3} = 1,256$

λ (nm)	A	$\epsilon \cdot 10^{-2}$	A/ $\epsilon \cdot 10^4$	$[N_3^-] \cdot 10^3 M$	$[ErN_3^{+2} \cdot xH_2O] \cdot 10^4 M$	$\beta_{ErN_3^{+2} \cdot xH_2O} M^{-1}$
280	0,190	2,28	8,333	2,602	8,826	4,1
285	0,203	2,46	8,252	2,576	9,193	4,3
287	0,204	2,46	8,293	2,589	9,029	4,2
290	0,207	2,50	8,280	2,585	9,092	4,3
292	0,208	2,51	8,287	2,587	9,060	4,3
295	0,202	2,44	8,279	2,585	9,093	4,3
300	0,186	2,23	8,341	2,604	8,793	4,1

$\bar{\epsilon} = 4,2 M^{-1}$

Desvio padrão = 0,1

TABELA 34

$C_{Er^{+3}} = 8,224 \cdot 10^{-2} M$; $C_{Co^{+2}} = 6,380 \cdot 10^{-2} M$; $C_{N_3^-} = 4,984 \cdot 10^{-3} M$; $pH = 5,03$; $1 + [H^+] / K_{HN_3} = 1,275$

λ (nm)	A	$\epsilon \cdot 10^{-2}$	$A/\epsilon \cdot 10^4$	$[N_3^-] \cdot 10^3 M$	$[ErN_3^{+2} \cdot xH_2O] \cdot 10^4 M$	$\beta_{ErN_3^{+2} \cdot xH_2O} M^{-1}$
280	0,207	2,28	9,079	2,551	8,236	3,9
285	0,223	2,46	9,065	2,547	8,301	4,0
287	0,224	2,46	9,106	2,558	8,120	3,9
290	0,228	2,50	9,120	2,562	8,055	3,8
292	0,228	2,51	9,084	2,552	8,218	3,9
295	0,223	2,44	9,139	2,568	7,957	3,8
300	0,203	2,23	9,103	2,557	8,135	3,9

$\bar{\epsilon} = 3,9 M^{-1}$

Desvio padrão = 0,1

TABELA 35

$C_{Er^{+3}} = 9,047 \cdot 10^{-2} M$; $C_{Co^{+2}} = 6,380 \cdot 10^{-2} M$; $C_{N_3^-} = 4,984 \cdot 10^{-3} M$; $pH = 4,94$; $1 + [H^+] / K_{HN_3} = 1,315$

λ (nm)	A	$\epsilon \cdot 10^{-2}$	A/e, 10^4	$[N_3^-] \cdot 10^3 M$	$[ErN_3^{+2} \cdot xH_2O] \cdot 10^4 M$	$\beta_{ErN_3^{+2} \cdot xH_2O} M^{-1}$
280	0,196	2,28	8,596	2,413	9,513	4,4
285	0,211	2,46	8,577	2,408	9,598	4,4
287	0,213	2,46	8,659	2,431	9,213	4,2
290	0,217	2,50	8,680	2,437	9,113	4,1
292	0,218	2,51	8,685	2,438	9,095	4,1
295	0,212	2,44	8,689	2,439	9,078	4,1
300	0,194	2,23	8,700	2,443	9,015	4,1

$\bar{\epsilon} = 4,2 M^{-1}$

Desvio padrão = 0,1

TABELA 36

$C_{Er}^{+3} = 10,692 \cdot 10^{-2} M$; $C_{Co}^{+2} = 6,380 \cdot 10^{-2} M$; $C_{N_3^-} = 4,984 \cdot 10^{-3} M$; $pH = 4,95$; $I + [H^+] / K_{HN_3} = 1,308$

λ (nm)	A	$\epsilon \cdot 10^{-2}$	$A/\epsilon \cdot 10^4$	$[N_3^-] \cdot 10^3 M$	$[ErN_3^{+2} \cdot xH_2O] \cdot 10^4 M$	$\beta_{ErN_3^{+2} \cdot xH_2O} M^{-1}$
280	0,196	2,28	8,596	2,413	9,682	3,8
285	0,210	2,46	8,537	2,396	9,963	3,9
287	0,212	2,46	8,617	2,419	9,582	3,7
290	0,215	2,50	8,640	2,425	9,481	3,7
292	0,217	2,51	8,645	2,427	9,450	3,6
295	0,210	2,44	8,607	2,416	9,632	3,7
300	0,193	2,23	8,654	2,429	9,415	3,6

$\bar{\nu} = 3,7 M^{-1}$

Desvio padrão = 0,1

TABELA 37

$C_{Er}^{+3} = 10,692 \cdot 10^{-2} M$; $C_{Co}^{+2} = 7,018 \cdot 10^{-2} M$; $C_{N_3}^{-} = 4,984 \cdot 10^{-3} M$; $pH = 4,90$; $1 + [H^+] / K_{HM_3} = 1,346$

λ (nm)	A	$\epsilon \cdot 10^{-2}$	$A/\epsilon \cdot 10^4$	$[N_3^-] \cdot 10^3 M$	$[ErN_3^{+2} \cdot xH_2O] \cdot 10^4 M$	$\beta_{ErN_3^{+2} \cdot xH_2O M^{-1}}$
280	0,206	2,28	9,035	2,304	9,793	4,0
285	0,222	2,46	9,024	2,301	9,845	4,0
287	0,225	2,46	9,146	2,333	9,292	3,7
290	0,229	2,50	9,160	2,337	9,224	3,7
292	0,230	2,51	9,163	2,337	9,221	3,7
295	0,222	2,44	9,098	2,321	9,501	3,8
300	0,204	2,23	9,148	2,333	9,290	3,7

$\bar{\beta} = 3,8 M^{-1}$

Desvio padrão = 0,1

3.2.2 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Encontrou-se um valor de $3,9 \pm 0,6M^{-1}$ para a constante de estabilidade estequiométrica da espécie $ErN_3^{+2} \cdot xH_2O$, através da média aritmética dos valores médios calculados para cada solução nos vários comprimentos de onda analisados.

Como o íon $Nd(III)$ tem maior raio iônico que o íon $Er(III)$, espera-se que para um mesmo ligante seus complexos formados, sejam, de um modo geral, menos estáveis. Os valores das constantes de formação de monoazotos complexos de $Nd(III)$ e $Er(III)$ determinados nesse trabalho e de $La(III)$ determinado por Stein⁽⁸⁾ são muito pequenos e além disso muito próximos, de modo a não permitir uma comparação a respeito da estabilidade dos complexos formados.

4. CÁLCULOS DAS CONSTANTES DE EQUILÍBRIO USANDO FÓRMULAS TEÓRICAS.

Dentre as várias equações que relacionam constantes de equilíbrio com parâmetros tais como, tamanho dos íons e constante dielétrica do solvente, convém citar aquela desenvolvida por Prue em 1969⁽²²⁾. Esta equação juntamente com outras discutidas nesse mesmo trabalho, foram utilizadas por Volpe⁽¹⁾ para estimar constantes de equilíbrio e variações de entalpia relativas à formação de vários complexos de íons Ln(III) em Dimetilacetamida.

Utilizamos a equação de Prue para avaliar o valor da constante de formação de monoazotetos complexos de íons Ln(III) em solução aquosa, tomando como ilustração o complexo LaN_3^{+2} . A equação já referida é a seguinte:

$$K = \bar{V} \exp b$$

onde temos:

K = constante de equilíbrio

$$\bar{V} = 4/3 \pi \text{La}^3$$

$$b = \frac{|z^+ z^-| e^2}{\epsilon a K T}$$

Os símbolos usados nas equações acima, têm o seguinte significado:

L = Número de Avogadro

Z^+ = Carga do cátion

Z^- = Carga do ânion

e = Carga do elétron

ϵ = Constante dielétrica do solvente

K = Constante de Boltzmann

T = Temperatura.

O significado de "a" será discutido a seguir.

Considera-se que há possibilidade de formação de dois tipos de pares iônicos: par iônico de esfera externa (ou separado por solvente) e par iônico de esfera interna (ou de contacto).

No caso de complexo de esfera interna, a distância "a" a ser considerada, seria apenas a soma dos raios dos íons envolvidos. Entretanto, no caso do par iônico de esfera externa, o diâmetro da molécula do solvente deve ser somado aos raios iônicos. Esse tipo de consideração foi feito por Choppin e colaboradores, quando estudaram a formação dos complexos LaIO_3^{+2} (2) e LaNO_3^{+2} (23) em solução aquosa.

4.1 RESULTADOS

Para fins de ilustração, calculamos a constante de formação do complexo LaN_3^{+2} usando a equação de Prue⁽²²⁾. Em um dos cálculos onde admitiu-se a formação de um complexo de esfera interna, o valor de "a" foi tomado como sendo a soma dos raios do cátion (1,15 Å) e do ânion (1,15 Å) retirados da literatura⁽²⁴⁾. Em outro cálculo, onde considerou-se a formação de um complexo de esfera externa, somou-se ao raio dos íons, o diâmetro da molécula de água (2,80 Å).

Os valores da constante de formação, obtidos considerando-se a formação de complexos de esfera externa, foi de $2,2 \cdot 10^4 \text{M}^{-1}$ e considerando-se complexos formados como sendo de esfera interna foi de $3,5 \cdot 10^2 \text{M}^{-1}$.

A fim de comparar-se esses valores com aqueles obtidos experimentalmente, seria necessário dispor-se de constantes termodinâmicas de equilíbrio em força iônica 1,0M, sendo bastante difícil a determinação da mesma a baixa força iônica, por esse método.

Por outro lado, a aplicação da equação de Debye-Huckel ou outras equações empíricas para calcular a constante termodinâmica a partir da constante estequiométrica em força iônica 1,0M, é bastante discutível⁽²⁵⁾.

Por essa razão, achamos difícil fazer-se qualquer conclusão a respeito da natureza dos complexos formados, utilizando apenas esse dado experimental, ou seja, apenas com a constante de estabilidade estequiométrica em força iônica 1,0M.

De acordo com a teoria de Choppin e colaboradores⁽²⁾ os pares iônicos Ln(III) e N_3^- deveriam formar complexos de esfera interna, uma vez que o pK_a do ácido azotídrico é da ordem de 5. Embora essa hipótese não possa ser comprovada com nossos dados, não a podemos desprezã-la. Bastaria para sua comprovação, que a relação entre a constante termodinâmica K^0 , e a constante estequiométrica em força iônica 1,0M, fosse da ordem de 10^2 , o que é uma hipótese plausível.

Portanto, para a confirmação ou negação da hipótese acima, um ou tro método de estudo deve ser escolhido ou então é necessário a determinação da constante de equilíbrio em força iônica mais baixa.

5. CONCLUSÃO

O estudo das espécies $NdN_3^{+2} \cdot xH_2O$ e $ErN_3^{+2} \cdot xH_2O$ em solução aquosa, nos conduziu a determinação das constantes de estabilidade estequiométrica dessas referidas espécies.

Sabe-se que, para um determinado ligante, os íons lantanídeos formam, geralmente, complexos menos estáveis que os íons dos metais de transição. Comparando-se os valores obtidos para as constantes de formação das espécies estudadas com os valores das constantes determinadas por outros pesquisadores para monoazotetos complexos de metais de transição, verificamos serem as espécies formadas com íons lantanídeos, as menos estáveis.

Os valores das constantes de formação para as espécies formadas com íons lantanídeos, não apresentam uma tendência simples de variação. Para íons lantanídeos mais leves, a primeira constante de formação aumenta uniformemente com o decréscimo do raio iônico, sobretudo se as interações entre o metal e ligante são eletrostáticas. Para íons lantanídeos mais pesados, as variações das constantes são bem mais complexas, dependendo do tipo de ligante⁽²⁶⁾.

Como o íon $Nd(III)$ tem maior raio iônico que o íon $Er(III)$ espera-se que, para um determinado ligante, seus complexos sejam menos estáveis, caso a estabilidade desses complexos varie de acordo com o tamanho do raio do íon metálico. Sendo assim, esses complexos deveriam apresentar menores valores para suas constantes de formação.

Levando-se em conta a proximidade e a incerteza dos valores das

constantes determinadas nesse trabalho de tese, para os casos dos monoazotetos complexos de **Nd(III)** e **Er(III)** e do valor obtido por Stein para o monoazoteto complexo de **La(III)**⁽⁸⁾, achamos não ser possível concluir-se a respeito do sentido de variação do valor da constante de estabilidade estequiométrica, em função do número atômico. Por outro lado, o número de íons lantanídeos estudados, por ser muito pequeno, não nos autoriza a fazer qualquer conclusão alusiva a essa variação.

Os trabalhos de Abdel-Aziz^(5,6) concluem que a ordem de estabilidade é a esperada, ou seja, com a diminuição do raio iônico, há um aumento na estabilidade dos complexos formados. Entretanto, como já vimos, e por razões que desconhecemos, os valores das constantes encontradas nos trabalhos acima referidos, são bastante discordantes dos dados por nós obtidos. O valor determinado por esse autor para a espécie **SmN₃⁺²**⁽⁶⁾, é bem mais concordante com nossos dados, porém, difere consideravelmente do valor encontrado pelo mesmo pesquisador, no trabalho anterior⁽⁵⁾.

Quanto ao tipo de complexos formados entre os íons **Nd(III)** e o ligante **N₃⁻** e entre os íons **Er(III)** e esse mesmo ligante, de acordo com o modelo de Choppin e Bertha, que leva em consideração a basicidade do ligante, os complexos **LnN₃⁺²** deveriam ser predominantemente de esfera interna⁽²⁾. Calculamos teoricamente, as constantes de estabilidade de complexos formados entre íons **Ln(III)** e íons **N₃⁻** utilizando as equações de Prue⁽²²⁾ primeiramente considerando os complexos como sendo de esfera externa e em seguida, como sendo de esfera interna. Como os nossos dados são constantes de estabilidade estequiométrica, válidas em força iônica 1,0M,

não os podemos comparar diretamente com os valores obtidos pela equação de Prue que se referem a constantes termodinâmicas. Por essa razão, a hipótese de Prue não pode ser comprovada com nossos dados.

6. DETALHES EXPERIMENTAIS

6.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

6.1.1 PERCLORATO DE SÓDIO

O reagente NaClO_4 (MERCK) foi purificado várias vezes por recristalização em água. Após filtração o sal foi dissolvido em água, preparando-se assim a solução estoque que foi padronizada por pesagem. Essa padronização foi feita pipetando-se 2,00 ml da solução estoque para um cadinho de porcelana, secando-se primeiramente com lâmpada infravermelho e posteriormente a peso constante em estufa a 120°C .

6.1.2 AZOTETO DE SÓDIO

O reagente NaN_3 (Carlo Erba) foi purificado para eliminar-se o ferro e hidróxido de sódio normalmente presentes em pequenas quantidades, dissolvendo-se o sal em água a 90°C até atingir-se a saturação. Após filtração da solução, adicionou-se igual volume de álcool etílico. Após resfriamento, a solução foi filtrada a vácuo, lavando-se o sal várias vezes com álcool etílico. A secagem do sal foi feita primeiramente em dessecador a vácuo com cloreto de cálcio e, posteriormente, em estufa a 110°C por algumas horas. A solução estoque preparada pela dissolução desse sal em água, foi padronizada tratando-se um volume conhecido da mesma com solu

ção padrão de ácido perclórico. Em seguida, a solução foi fervida para eliminação completa do ácido azotídrico e o excesso de ácido perclórico foi titulado com uma solução padrão de hidróxido de sódio.

6.1.3 PERCLORATO DE COBALTO

A solução preparada a partir do reagente (Carlo Erba) foi purificada recristalizando-se o sal por evaporação em água. Após filtração a vácuo, dissolveu-se o sal em água e a solução estoque assim obtida foi padronizada com solução padrão de EDTA, segundo procedimento descrito por Flaschka⁽²⁸⁾.

6.1.4 PERCLORATO DE NEODÍMIO

A solução de perclorato de neodímio foi preparada a partir do óxido de neodímio (Sigma Chemical Company). O óxido foi tratado com ácido perclórico 20% até o ponto em que restou um resíduo sem se dissolver e em seguida procedeu-se a filtração da solução a qual foi diluída para um volume conhecido. A padronização da solução estoque foi efetuada com solução padrão de EDTA, de acordo com o procedimento descrito por Kolthoff e Elving⁽²⁹⁾. A solução de EDTA foi padronizada com óxido de ítrio (Fluka AG, Chemische Fabrick, CH 9470 Bucks SG) conforme o procedimento descrito pelos pesquisadores acima citados.

6.1.5 PERCLORATO DE ÉRBIO

A solução de perclorato de érbio foi preparada a partir do óxido de érbio (Koch-Light Laboratories Ltda. Coinbrook Bucks England). O óxido foi tratado com ácido perclórico 20% até o ponto em que restou um pequeno resíduo sem se dissolver, que foi então filtrado. A solução estoque foi padronizada com solução padrão de EDTA e ambas as soluções foram padronizadas conforme indicação de Kolthoff e Elving⁽²⁹⁾.

6.2 APARELHAGEM

6.2.1 ESPECTROFOTÔMETRO

As medidas de **absorbância** foram efetuadas empregando-se um Espectrofotômetro Zeiss, PMQ-II e eventualmente usou-se um Espectrofotômetro Zeiss, modelo DMR-21. Foram usadas para as medidas, celas de quartzo de 1,00cm de espessura.

6.2.2 POTENCIÔMETRO

As medidas de pH foram feitas utilizando-se um potenciômetro de Metrohm, modelo E-388, com eletrodo de vidro combinado em um mesmo conjunto com um eletrodo de calomelano saturado com cloreto de sódio (a solução de KCl do eletrodo foi substituída por solução por cloreto

de sódio a fim de evitar-se a precipitação de KClO_4). O eletrodo de vidro foi calibrado, como já descrito anteriormente, com solução de ácido perclórico de concentração conhecida e de força iônica igual a das soluções de medida, ou seja, 1,0M.

7. APÊNDICE

Teste de hipóteses:

$$\rho = \rho_0 = 0,95$$

$$z = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1+r}{1-r} \right) = 1,1513 \log \left(\frac{1+r}{1-r} \right)$$

$$\mu_z = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1+\rho_0}{1-\rho_0} \right) = 1,1513 \log \left(\frac{1+\rho_0}{1-\rho_0} \right)$$

$$\sigma_z = \frac{1}{\sqrt{N-3}}$$

$$z_{\text{calculado}} = \frac{z - \mu_z}{\sigma_z}$$

$$H_0 : \rho = 0,95$$

$$H_1 : \rho > 0,95$$

$$\alpha = 0,05$$

onde:

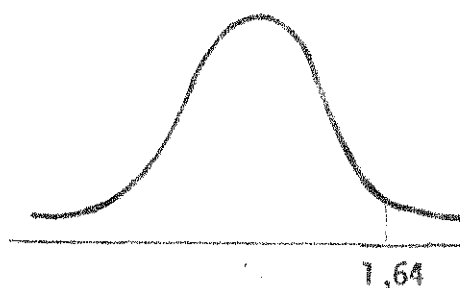
H_0 = hipótese nula

H_1 = hipótese alternativa

α = nível de significância

Efetuada os cálculos, encontramos:

$$z = 3,8; \mu_z = 1,83; \sigma_z = 0,71; z_{\text{calculado}} = 2,77$$



Sendo $z_{\text{calculado}} > z_{\text{tabelado}}$, rejeitamos H_0 , isto é, o resultado é significativo ao nível de $\alpha = 0,05$

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. VOLPE, Pedro Luiz O. - Estudo termodinâmico da interação de íons lantanídeos III e anions cloreto em N,N - Dimetilacetamida; tese de doutorado. Unicamp, 1978.
2. CHOPPIN, G.R. & BERTHA, L.S. - J. Inorg. Nucl. Chem; 35: 1309, 1973.
3. GUTMANN, V. et alii - Inorg. Nucl. Chem. Letters, 2: 133, 1966.
4. VICENTINI, G. & ARAÚJO, F.A. - An. Acad. Bras. Cienc. 4: 544, 1977.
5. M -S - EI-EZABY & ABDEL-AZIZ, I.E. - J. Inorg. Nucl. Chem., 37: 2013, 1975.
6. ABDEL-AZIZ, I.E. - Indian J. Chem. Sect A, 16A(3): 218, 1978.
7. ALEIXO, L.M. - Estudo da reação entre íons de Mn(II) e íons azoto em solução aquosa; tese de mestrado. Unicamp, 1975.
8. STEIN, E. - Estudo potenciométrico dos monoazotetos complexos de Co(II) e La(III) em solução aquosa; tese de mestrado. Unicamp, 1977.

-
9. ROSSOTTI, F.J.C. & ROSSOTTI, H.S. - The Determination of stability constants, MC-Graw. - Hill Book Company, Inc, p.17,1961.
 10. SKOOG, Douglas A. & WEST, Donald M. - Principles of instrumental analysis. New York. Holt, Rinehart e Winston, p.75, 1971.
 11. YATSIMIRSKII, K.B. & KORABLEVA, V.D. - J. Inorg. Chem., USSR, 3 (2): 139, 1958.
 12. SAINI, G. & OSTACOLI, G. - J. Inorg. Nucl. Chem., 8: 346, 1958.
 13. IRVING, H. & WILLIAMS, R.J.P. - Chem., Soc., 3192, 1953.
 14. SENISE, P. - J. Am. Chem. Soc., 81: 4196, 1959.
 15. GODINHO, O.E.S. - Estudo de reações de íons metálicos com íons azoteto em solução aquosa e seu aproveitamento analítico; tese de doutorado. F.F.C.L., U.S.P., São Paulo, 1969.
 16. NEVES, E.F.A. - Estudo sobre a reação entre íons azoteto e cations metálicos em meio aquoso; tese, F.F.C.L., U.S.P. São Paulo, 1965.
 17. MCCONNELL, H. & DAVIDSON, N. - J. Am. Chem. Soc., 72: 3164,1950.
 18. WILLIAMS, T. - J. Inorg. Nucl. Chem., 24: 1215, 1962.
-

-
19. MAGGIO, F. et alif - Ann. Chem., Roma, 57: 191, 1967.
 20. WINE, R. Lowell - Statistics for scientists & engineers, Prentice - Hall of India (Private)New Delhi, ps. 215 e 545, 1966.
 21. SPIEGEL, Murray R. - Estatística, Editora McGraw-Hill do Brasil, 10^a ed, 405, 1977.
 22. PRUE, J.E. - J. Chem. Ed. 46 (1): 12, 1969.
 23. CHOPPIN, G.R. & STRAZIK, M.F., Inorg. Chem., 4: 1250, 1965.
 24. PAULING, L. - The Nature of the chemical bond, 3^a ed., Cornell University Press, 1960.
 25. BUTTLER, J.N. - Ionic equilibrium a mathematical approach, Addison - Wesley Publishing Company, Reading, 1964.
 26. MOELLER, T. - M.T.P. - International Review of Science: Lanthanides e Actinides - Inorganic Chemistry, Series One, Baltimore, K.W. Bagnall 287, 1972.
 27. HARNED, H.S. & ONEM B.B. - The Physical Chemistry of electrolytic solution, Reinhold Publishing Corp., New York, N.Y.170, 1958.
-

-
28. SCHWARZENBACH, B. & FLASCHKA, H.A. - Complexometric titrations,
2^a ed., London, Methuen, 243, 1969.
29. KOLTHOFF, I.M. & ELVING, P.S. - Treatise on Analytical Chemistry,
New York, John Willey & Sons, 8, 57, 1963.
- ...
-