



Instituto de Química

"ESTUDO DA REAÇÃO ENTRE ÍONS DE $Mn(II)$ E
ÍONS AZOTETO EM SOLUÇÃO AQUOSA"

Luiz Manoel Aleixo

Tese de Mestrado

Orientador: Prof. Dr. Oswaldo E.S. Godinho

CAMPINAS

1975

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

"A verdade às vezes pode parecer paradoxal, mas nenhuma forma de ensino pode substituí-la."

Lao Tsé

Aos meus pais, à Odila e ao Alexandre

AGRADEÇO

Ao Prof. Dr. Oswaldo E. S. Godinho pela sábia e segura orientação.

Ao Prof. Dr. Aécio Pereira Chagas pelas sugestões dadas ao estudo de propagação de erros.

Ao Prof. Dr. Douglas Waner Franco, do laboratório de Química Analítica do Departamento de Química da F.F.C.L. de Ribeirão Preto, pelo estímulo que sempre nos deu.

Aos colegas e amigos do Instituto de Química da Unicamp, que direta ou indiretamente contribuíram na elaboração deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Giuseppe Cilento, Diretor do Instituto de Química e ao Prof. Dr. Jayr de Paiva Campello, Diretor Associado do Instituto de Química pelas facilidades concedidas para a realização deste trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pela bolsa de estudos a nós concedida.

À FINEP (Financiadora de Estudos e Projetos), pelo auxílio financeiro.

ÍNDICE

	página
I - INTRODUÇÃO	1
II - DISCUSSÃO DE ALGUNS MÉTODOS EMPREGADOS NA DETERMI- NAÇÃO DA CONSTATANTE DE FORMAÇÃO DE COMPLEXOS DO TIPO MX	4
II.a.-Método de McConnell e Davidson	4
II.b -Método do Indicador Colorimétrico	6
II.c -O método de deslocamento do Indicador Colorimé- trico para a determinação da constante de forma ção de complexos do tipo MX, nos casos em que X é ânion de um ácido fraco.....	7
III - ESTUDO DA ESPÉCIE CuN_3^+	10
III.a-Determinação da constante de formação da espé- cie CuN_3^+	10
III.b-Conclusão	16
IV - ESTUDO DA ESPÉCIE MnN_3^+	19
IV.a -Determinação da constante de formação da espé- cie MnN_3^+	21
IV.b -Estudo da espécie MnN_3^+ empregando-se a espécie CoN_3^+ como complexo auxiliar	26
IV.c -Determinação da constante de formação da espé- cie MnN_3^+ usando CoN_3^+ como complexo auxiliar ...	31
IV.d -Determinação da constante de formação do comple xo MnN_3^+ pelo método de deslocamento usado por Yatsimirekii	37
IV.e -Conclusão	38

V - ESTUDO DE PROPAGAÇÃO DE ERROS DOS MÉTODOS EMPREGADOS NAS DETERMINAÇÕES DAS CONSTANTES DE FORMAÇÃO DOS COMPLEXOS CuN_3^+ e MnN_3^+	43
V.a -Estudo de propagação de erros na determinação da constante de formação do complexo CuN_3^+ empregando-se o método de McConnell e Davidson	44
V.b -Estudo de propagação de erros na determinação da constante de formação do complexo MnN_3^+ empregando-se CuN_3^+ como complexo auxiliar	51
V.c -Conclusão	55
VI - DETALHES EXPERIMENTAIS	56
VII- SUMÁRIO	60
VIII-BIBLIOGRAFIA	64

I - INTRODUÇÃO

Trabalhos envolvendo a preparação e estudo das propriedades físicas de azoteto complexos de metais de transição tem aparecido na literatura (1, 2, 3). Trabalhos de outra natureza, isto é, tratando do estudo das reações entre íons metálicos e íons azoteto em solução aquosa também são encontrados. Alguns destes trabalhos que cuidam do estudo da formação de azido complexos em solução aquosa necessitam ser citados^(4 - 13).

Os trabalhos que tratam da determinação das constantes de formação dos monoazido complexos da série que vai do Mn(II) ao Zn(II) em solução aquosa são de particular interesse para o presente estudo.

Assim, têm-se as determinações das constantes de formação dos monoazido complexos de Co (II)⁽⁴⁾, Ni (II)⁽⁴⁾ e Cu (II)^(7, 9, 13), por via espectrofotométrica, de Zn (II)⁽⁵⁾, Ni (II)⁽⁶⁾ e Cu (II)⁽¹⁰⁾ por via potenciométrica.

Quanto à reação entre Mn(II) e azoteto convém citar o isolamento do composto $[N(C_2H_5)_4]_2Mn(N_3)_4$, por Beck e colaboradores em 1967⁽¹⁾.

Entretanto, trabalhos tratando do estudo da reação entre Mn(II) e azoteto em solução aquosa não são encontrados na literatura.

O nosso objetivo é estudar a espécie MnN_3^+ em solução aquosa e determinar a sua constante de formação, para comparar com os valores das constantes de outros monoazido complexos análogos.

Os monoazido complexos de Co(II) e Cu(II) são discutidos em mais detalhes, uma vez que foram por nós usados como complexos auxiliares para o estudo da espécie MnN_3^+ .

Saini e Ostacoli⁽⁷⁾ em 1958 estudaram a formação da espécie CuN_3^+ em baixa força iônica, pelo método espectrofotométrico de Mc Connell e Davidson⁽⁸⁾, adaptado às condições do sistema, no qual o ligante azoteto forma o ácido fraco HN_3 .

Em 1960 El-Shmy e Nassar⁽⁹⁾, também fizeram estudos sobre a formação da espécie CuN_3^+ mas sem efetuar controle de força iônica.

Maggio e colaboradores⁽¹⁰⁾, estudaram a espécie CuN_3^+ por via potenciométrica, em força iônica 1,0 e 3,0, onde determinaram a sua constante de estabilidade.

Senise e Neves fizeram um estudo polarográfico⁽¹¹⁾ da reação cobre (II) - azoteto, e um estudo de solubilidade⁽¹²⁾, onde as espécies CuN_3^+ , $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{N}_3)_3^-$ e $\text{Cu}(\text{N}_3)_4^{2-}$ foram caracterizadas e suas constantes de formação determinadas, em baixa força iônica.

E. de Oliveira⁽¹³⁾ determinou as constantes de formação das quatro espécies do sistema Cu(II) - azoteto em força iônica 4,0, por via espectrofotométrica.

O método escolhido para o estudo do complexo MnN_3^+ foi um método espectrofotométrico de deslocamento, em virtude desse complexo não apresentar banda de absorção na região do visível e ultra violeta. No emprego desse método, optamos inicialmente pelo uso do complexo CuN_3^+ como complexo auxiliar.

Em razão disto, fêz-se em primeiro lugar um estudo para a determinação da constante de formação do complexo CuN_3^+ nas condições de força iônica e temperatura fixadas para o estudo da espécie MnN_3^+ . O método empregado para a determinação da constante de formação do complexo CuN_3^+ foi o método espectrofotométrico de Mc Connell e Davidson adaptado para nossas condições experimentais.

O método de deslocamento usado na determinação da constante de formação do complexo MnN_3^+ , onde usou-se a espécie CuN_3^+ como complexo auxiliar, foi por nós proposto baseado no método de deslocamento usado por Yatsimirskii⁽¹⁴⁾ e no de Mc Connell e Davidson⁽⁸⁾.

Empregou-se a seguir esse mesmo método para se determinar a constante de formação do complexo MnN_3^+ , usando-se a espécie CoN_3^+ como complexo auxiliar, com o objetivo de se confirmar o valor obtido quando do uso da espécie CuN_3^+ como complexo auxiliar.

Ainda usando-se o complexo CoN_3^+ como complexo auxiliar, visando eliminar qualquer dúvida quanto ao método proposto, determinamos também a constante de formação do complexo MnN_3^+ pelo método do indicador colorimétrico usado por Yatsimirskii⁽¹⁴⁾.

Finalmente, foi feito um estudo de propagação de erros dos métodos empregados, no sentido de se avaliar as precisões possíveis de se esperar com os métodos empregados.

II - DISCUSSÃO DE ALGUNS MÉTODOS EMPREGADOS NA DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE FORMAÇÃO DE COMPLEXOS DO TIPO MX

II.a. - Método de Mc Connell e Davidson

Um dos métodos espectrofotométricos utilizados na determinação da constante de formação de complexos do tipo MX é o introduzido por Mc Connell e Davidson⁽⁸⁾ em 1950.

No caso particular em que o ligante X é ânion de um ácido fraco HX, onde se inclui o ligante azoteto, emprega-se uma modificação do método de Mc Connell e Davidson.

Essa modificação, discutida por Senise e Godinho⁽¹⁵⁾, apresenta a seguinte equação, usada quando apenas a espécie MX absorve:

$$\frac{C_M \cdot C_X}{A(1 + [H^+]/K_{HX})} = \frac{C_M}{\epsilon(1 + [H^+]/K_{HX})} + \frac{1}{\epsilon K} \quad (1)$$

em que :

C_M = concentração molar total de M

C_X = concentração molar total de X

A = absorvância devido a espécie MX

ϵ = absorvividade molar da espécie MX

$[H^+]$ = concentração molar de íons H^+

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

K = constante de formação do complexo MX

Para o emprego desse método, mede-se a absorvância de uma série de soluções em que se mantém constante a concentração de X com diferentes concentrações de M. A concentração de íons H^+ é obtida medindo-se o pH de cada uma delas.

Tomando-se num gráfico $\frac{C_M \cdot C_X}{A(1 + [H^+]/K_{HX})}$ em função de

$\frac{C_M}{(1 + [H^+]/K_{HX})}$ (equação 1), obtém-se uma reta cujo coeficiente

te angular $m = \frac{1}{\epsilon}$ e cujo coeficiente linear $i = \frac{1}{\epsilon K}$. Conclui-se daqui que $K = \frac{m}{i}$, ou seja, a constante é então determinada pela relação entre o coeficiente angular e o coeficiente linear da reta e a absorvidade molar é determinada pelo inverso do coeficiente angular.

Como a equação (1) envolve aproximações que podem afetar o valor da constante de formação do complexo, dependendo das condições, pode-se, se necessário, usar a seguinte equação:

$$\frac{(C_M - x) C_X}{A(1 + [H^+]/K_{HX})} = \frac{C_M - x}{\epsilon(1 + [H^+]/K_{HX})} + \frac{1}{\epsilon K} \quad (2)$$

onde x é a concentração molar da espécie MX. Essa equação não envolve nenhuma aproximação.

Para a utilização da equação (2), determina-se primeiro o valor de $\frac{1}{\epsilon}$ (coeficiente angular) pela equação (1), calculando-se a partir daí um primeiro valor de x, que é então substituído na equação (2) onde um novo valor de $\frac{1}{\epsilon}$ é recalculado. Dessa maneira, o valor de $\frac{1}{\epsilon}$ é recalculado até que não mais varie significativamente em relação ao valor obtido no cálculo imediatamente anterior.

Deve-se ressaltar que nas determinações de constantes de formação de complexos não se pode trabalhar em pH muito alto para evitar a hidrólise do cátion.

Por outro lado, nos casos em que o complexante é ânion de um ácido fraco, não é conveniente trabalhar em acidez elevada. Um inconveniente de se trabalhar em alta acidez é que os erros de medida de pH afetam tanto mais o valor de K quanto mais baixo o pH em que se trabalha.

Dessa maneira, deve-se escolher com cuidado a região de pH onde se pretende trabalhar, de tal modo que nenhum desses

inconvenientes possam afetar os valores de ϵ e K do complexo estudado.

II.b. - Método do indicador colorimétrico

Esse método de deslocamento, que foi usado por Yatsimirskii⁽¹⁴⁾ na determinação da constante de formação do complexo $MnSCN^+$, consiste em se investigar espectrofotometricamente o deslocamento do equilíbrio de um complexo auxiliar, causado pela introdução no sistema do íon metálico a ser estudado.

No emprego deste método, fazem-se pares de soluções, onde cada par tem iguais concentrações analíticas de M e X , sendo que uma das soluções contém uma concentração conhecida do íon metálico M' em estudo. Mede-se então a absorbância de cada solução e para cada par, obtém-se uma diferença de absorbância ΔA , que permite calcular a concentração do complexo $M'X$ e determinar a sua constante de formação.

A constante de formação do complexo $M'X$ é calculada pela equação:

$$K_{M'X} = \frac{[M'X]}{C_{M'}(C_X - [MX] - [M'X])} \quad (3)$$

onde:

$[M'X]$ = concentração molar do complexo $M'X$ cuja constante se quer determinar

$C_{M'}$ = concentração molar total do metal M'

$[MX]$ = concentração molar do complexo auxiliar MX

$K_{M'X}$ = constante de formação do complexo $M'X$

A concentração molar do complexo auxiliar MX pode ser determinada pela fórmula:

$$MX = \frac{A \cdot V}{\epsilon} \quad (4)$$

A concentração do complexo $M'X$ em estudo é calculada pela equação:

$$[M'X] = \frac{\Delta A}{\epsilon} \left(\frac{\epsilon \cdot C_X}{A'} - \frac{(C_M + C_X)}{C_M} + 1 \right) \quad (5)$$

em que:

C_M = concentração molar total de M

C_X = concentração molar total de X

A' = absorvância devido a espécie MX em uma certa força iônica

A'' = absorvância devido a espécie MX em mesma força iônica, mas com o metal M' em estudo presente na solução

$\Delta A = (A'' - A')$, diferença de absorvância entre as duas soluções

II.c - O método de deslocamento do indicador colorimétrico para a determinação da constante de formação de complexos do tipo MX, nos casos em que X é ânion de um ácido fraco

Nesse caso particular é possível empregar a equação (3), que toma a forma:

$$K'_{M'X} = \frac{[M'X]}{C_{M'}(C_X - [MX] - [M'X])} \quad (6)$$

A equação (6) conduz à constante de formação do complexo $M'X$ uma vez que $K_{M'X} = K'_{M'X}(1 + [H^+]/K_{HX})$, em que $[H^+]$ é a concentração de íons H^+ de um dado par de soluções e K_{HX} é a constante de dissociação do ácido fraco HX.

Para usar-se a equação (6) é necessário fazer pares de soluções, com iguais concentrações analíticas de M e de X, sendo que uma delas conteria uma concentração conhecida de M' ,

além do qual as duas soluções devem ter o mesmo pH.

No nosso caso, o pH das duas soluções deve estar dentro de $\pm 0,02$ unidades, o que é muito difícil do ponto de vista experimental, pois muitas soluções são perdidas nas tentativas de acertar o pH.

Por essa razão, resolvemos fazer uma modificação no método do indicador colorimétrico, onde não é necessário ajustar o pH da solução, mas apenas medi-lo dentro da exatidão necessária.

Assim, partindo-se da equação (2) e considerando-se $[m] \cong C_m - [mx]$, podemos calcular o termo C_X :

$$C_X = \frac{A(1 + [H^+]/K_{HX})}{\epsilon [m]} \left(\frac{[m]}{(1 + [H^+]/K_{HX})} + \frac{1}{K} \right) \quad (7)$$

O significado do termo C_X na equação (7) é:

$$C_X = [mx] + [HX] + [X] \quad (8)$$

Por outro lado, temos C'_X , a concentração analítica do ligante X que é conhecida e é dado por:

$$C'_X = [mx] + [m'X] + [HX] + [X] \quad (9)$$

Subtraindo-se a equação (8) da equação (9), tem-se:

$$C'_X - C_X = [m'X] \quad (10)$$

Pela equação (8) é possível calcular a soma:

$$[X] + [HX] = C_X - [mx] \quad (11)$$

uma vez que pela equação (4) $mx = \frac{A}{\epsilon}$.

Como a concentração analítica do metal M' é conhecida, considerando-se $C_{M'} \cong [m']$, calcula-se K' :

$$K' = \frac{[m'X]}{[m']([X] + [HX])} \quad (12)$$

onde $K_{m'X}$ é obtido pela equação:

$$K_{m'X} = K'(1 + [H^+]/K_{HX}) \quad (13)$$

A utilização das equações (7) e (13) para a determi

nação da constante de formação da espécie $M'X$, apresenta a vantagem experimental de não ser necessário fazer pares de soluções, que tenham o mesmo pH, bastando apenas medir-se a absorvância e o pH de cada solução para se calcular o valor de $K_{M'X}$.

III - ESTUDO DA ESPÉCIE CuN_3^+

O nosso objetivo era realizar a determinação da constante de formação da espécie MnN_3^+ , por um método espectrofotométrico de deslocamento, em força iônica 1,0 e a 25°C. Por essa razão, necessitávamos conhecer a constante de formação e a absortividade molar da espécie CuN_3^+ nestas condições de força iônica e temperatura, uma vez que essa espécie foi um dos complexos auxiliares empregados.

Assim sendo, determinamos a constante de formação do complexo CuN_3^+ pelo método de Mc Connell e Davidson⁽⁸⁾, empregando-se as equações (1) e (2), em força iônica 1,0 e a 25°C.

Na figura 1 tem-se o espectro de absorção de uma solução contendo Cu(II) e azoteto, em pH 5,12 e força iônica 1,0, sendo $[\text{Cu}^{2+}] > [\text{N}_3^-]$, onde se observa um máximo em 368 nm, que atribui-se à espécie CuN_3^+ . Como soluções de perclorato de cobre e azoteto de sódio praticamente não absorvem nessa região, usamos como branco uma solução 1M de perclorato de sódio.

Como se pode ver, a região de 350 - 440 nm é bastante favorável ao estudo da espécie CuN_3^+ , uma vez que está próxima do máximo de absorção.

Saini e Ostacoli⁽⁷⁾ caracterizaram claramente a formação do complexo 1:1 do sistema Cu(II) - azoteto, atribuindo a espécie mais simples CuN_3^+ como a única presente, com $[\text{Cu}^{2+}] > [\text{N}_3^-]$, sendo pouco provável a formação de complexos polinucleares em soluções diluídas.

III.a - Determinação da constante de formação da espécie CuN_3^+

Para a determinação da constante de formação da espécie CuN_3^+ , em força iônica 1,0 e temperatura de 25°C, usamos o

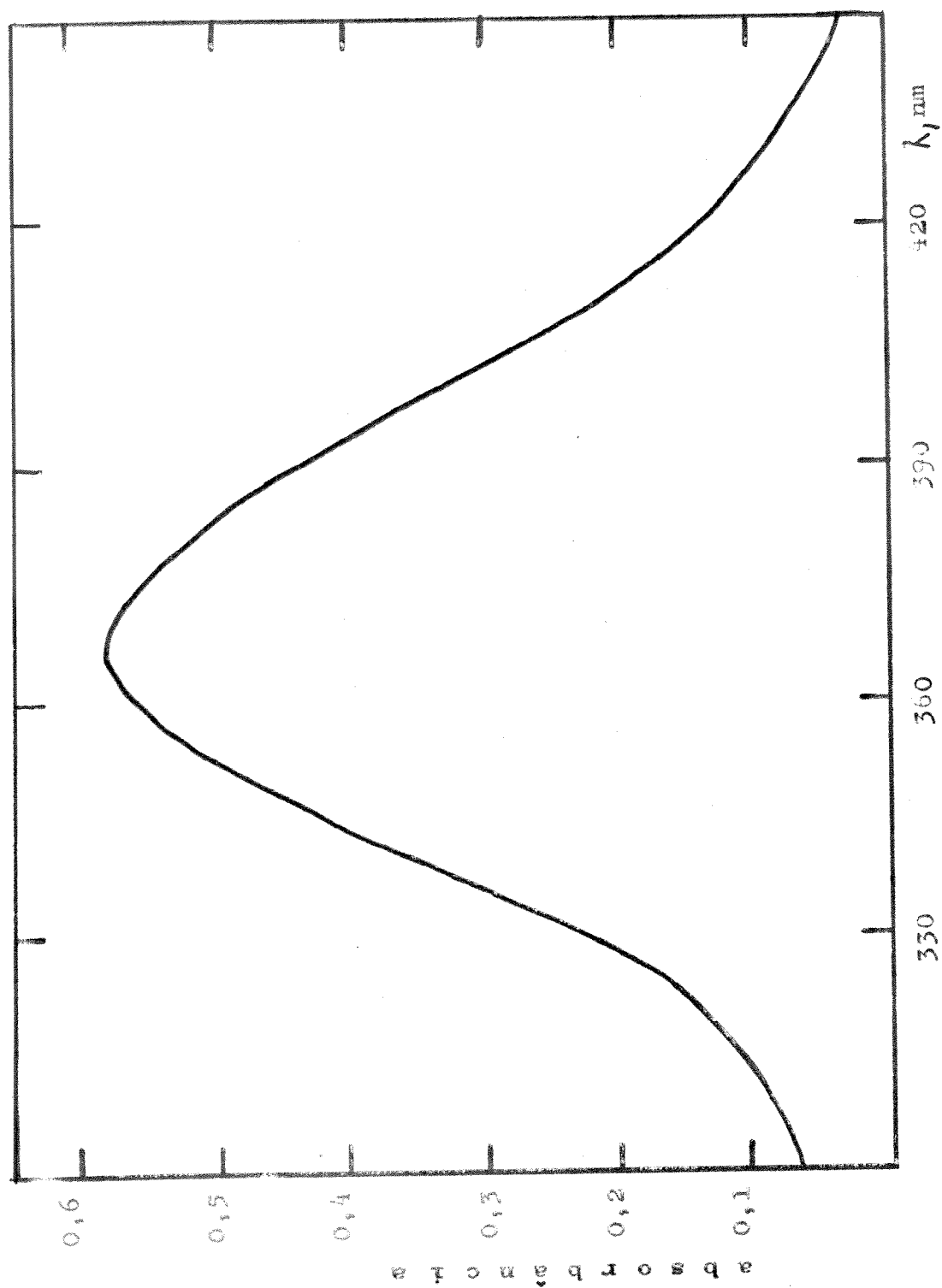


Figura 1 - Espectro de absorção de solução contendo $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ e NaN_3
 $C_{\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2} = 13,24 \cdot 10^{-3}$
 $C_{\text{NaN}_3} = 5,060 \cdot 10^{-4}$
 $\text{pH} = 5,12$
força iônica = 1,0

método no qual se emprega a equação (1) em primeira aproximação e a seguir a equação (2).

No nosso caso particular, a equação (1) se torna:

$$\frac{C_{Cu^{2+}}}{A(1 + [H^+]/K_{HN_3})} = \frac{C_{Cu^{2+}}}{\epsilon(1 + [H^+]/K_{HN_3})} + \frac{1}{\epsilon K}$$

Na utilização desse método, preparamos uma série de soluções contendo a mesma concentração de azoteto e concentrações variáveis de perclorato de cobre, mantendo-se a temperatura a $25 \pm 1^\circ C$.

A absorvância foi medida em vários comprimentos de onda na região visível do espectro contra um branco de perclorato de sódio 1M. Também foi medido o pH de cada solução, de onde se calculou a concentração de íons H^+ .

Na tabela 1 são mostrados os dados experimentais para se calcular ϵ e K.

$$\text{Tomando-se } \frac{C_{Cu^{2+}}}{A(1 + [H^+]/K_{HN_3})} \text{ em função de } \frac{C_{Cu^{2+}}}{(1 + [H^+]/K_{HN_3})}$$

obtém-se uma reta que é empregada na determinação da constante de formação K e absorvidade molar ϵ da espécie CuN_3^+ em um dado comprimento de onda. A figura 2 mostra as retas que se obtém em alguns comprimentos de onda.

$$\text{Na tabela 2 são mostrados os valores de } \frac{C_{Cu^{2+}}}{A(1 + [H^+]/K_{HN_3})}$$

$$\text{é } \frac{C_{Cu^{2+}}}{(1 + [H^+]/K_{HN_3})} \text{ para cada solução em vários comprimentos de}$$

onda utilizados. Os valores de ϵ e K obtidos em todos os casos não foram determinados por via gráfica, mas calculados a partir das equações das retas, aplicando-se o método das médias aos dados experimentais.

O valor da constante de dissociação do ácido azotí-

TABELA 1

Dados Experimentais

$C_{Cu^{2+}} \cdot 10^3$	pH	a b s o r v a n c i a s								
λ		350	360	365	370	375	380	390	400 nm	
2,648	5,33	0,195	0,228	0,235	0,237	0,230	0,217	0,178	0,134	
4,237	5,29	0,270	0,317	0,328	0,330	0,320	0,302	0,248	0,186	
5,296	5,24	0,307	0,362	0,374	0,375	0,365	0,344	0,282	0,210	
6,885	5,23	0,359	0,420	0,433	0,434	0,423	0,298	0,325	0,243	
7,944	5,19	0,382	0,449	0,463	0,465	0,451	0,425	0,347	0,259	
9,533	5,14	0,411	0,484	0,498	0,499	0,486	0,458	0,376	0,280	
10,592	5,09	0,425	0,498	0,514	0,517	0,502	0,472	0,386	0,388	
13,240	5,12	0,478	0,558	0,574	0,577	0,559	0,527	0,432	0,322	

$$C_{N_3^-} = 5,060 \cdot 10^{-4}$$

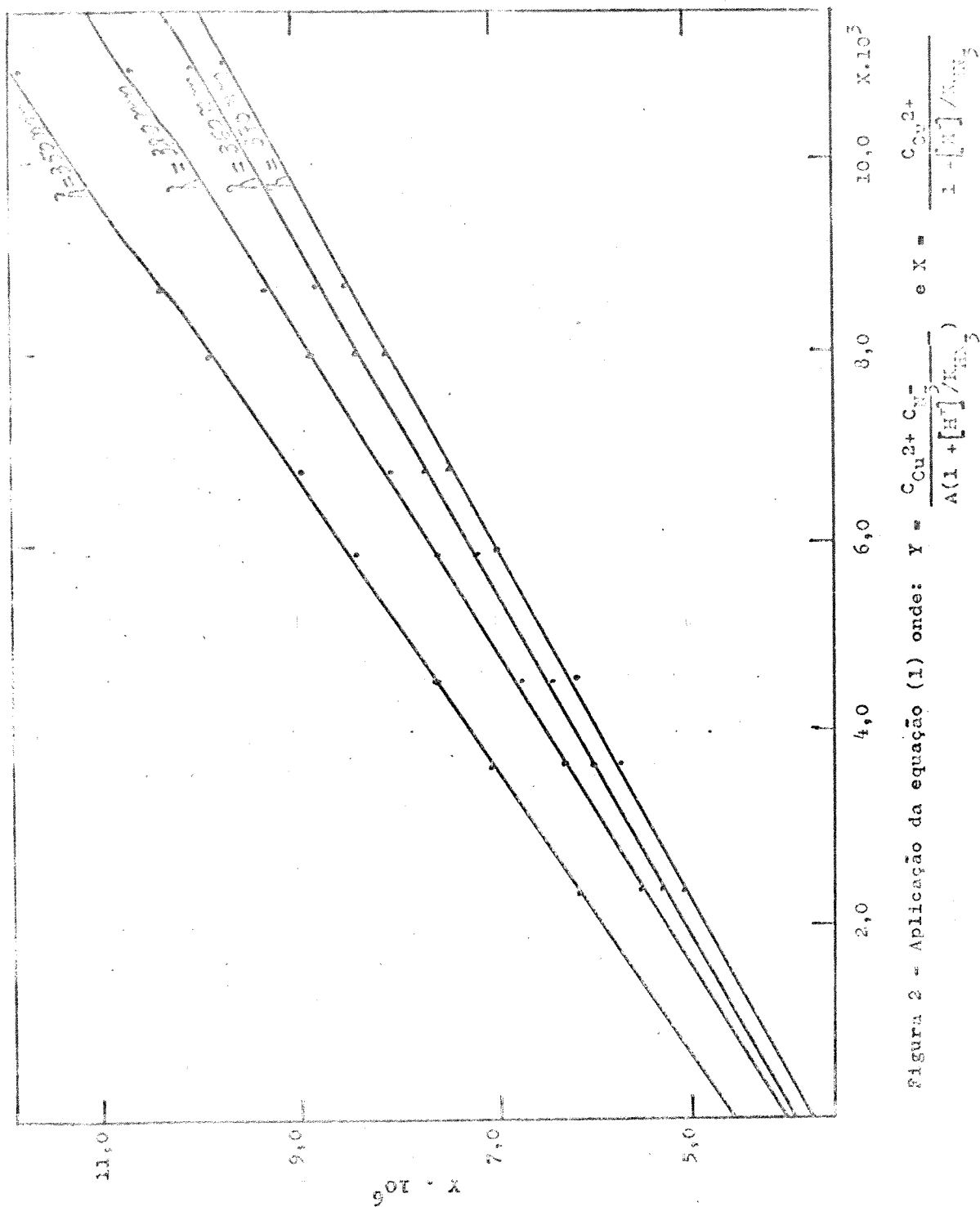


Figura 2 - Aplicação da equação (1) onde: $y = \frac{C_{Cu^{2+}} + C_{Cu^{2+}}}{A(1 + [H^+]/K_{H_2O})}$ e $x = \frac{C_{Cu^{2+}}}{1 - [H^+]/K_{H_2O}}$

TABELA 2

Determinação da constante de formação da espécie CuN_3^+

Aplicação da equação (1)

$C_{\text{Cu}^{2+}} \cdot 10^3$	$X \cdot 10^3$	$Y \cdot 10^6$									
		350	360	365	370	37	380	390	400	nm	
2,648	2,345	6,085	5,204	5,049	5,007	5,159	5,468	6,666	8,855		
4,237	3,713	6,958	6,927	5,728	5,693	5,871	6,221	7,576	10,101		
5,296	4,558	7,513	6,371	6,167	6,150	6,319	6,705	8,179	10,983		
6,885	5,925	8,351	7,138	6,924	6,908	7,088	7,533	9,225	12,338		
7,944	6,744	8,933	7,600	7,370	7,339	7,566	8,029	9,834	13,176		
9,533	7,951	9,789	8,312	8,079	8,062	8,278	8,784	10,700	14,369		
10,592	8,654	10,303	8,793	8,519	8,470	8,723	9,277	11,344	15,205		
13,240	10,951	11,592	9,930	9,654	9,603	9,913	10,515	12,827	17,209		
$\bar{C} \cdot 10^{-3}$		1,52	1,78	1,82	1,83	1,77	1,66	1,36	1,00		
K		147	148	149	149	150	151	153	154		

$$X = \frac{C_{\text{Cu}^{2+}}}{1 + [\text{H}^+]/K_{\text{HN}_3}} \quad Y = \frac{C_{\text{Cu}^{2+}} C_{\text{N}_3^-}}{A(1 + [\text{H}^+]/K_{\text{HN}_3})}$$

drico, K_{HN_3} , empregado nos cálculos, foi retirado da literatura (10).

Os valores da absortividade molar e constante de formação obtidos empregando-se a equação (1), como já expusemos, envolvem aproximações. Por essa razão utilizamos os valores de ϵ obtidos para calcular os valores de $[\text{CuN}_3^+]$ em cada solução, uma vez que $[\text{CuN}_3^+] = \frac{A}{\epsilon}$, e a seguir foram substituídos na equação (2). A equação (2) nesse caso se torna:

$$\frac{(C_{\text{Cu}^{2+}} - [\text{CuN}_3^+])C_{\text{N}_3^-}}{A(1 + [\text{H}^+]/K_{\text{HN}_3})} = \frac{C_{\text{Cu}^{2+}} - [\text{CuN}_3^+]}{\epsilon(1 + [\text{H}^+]/K_{\text{HN}_3})} + \frac{1}{\epsilon K}$$

Na tabela 3 são mostrados os valores de

$$\frac{(C_{\text{Cu}^{2+}} - [\text{CuN}_3^+])C_{\text{N}_3^-}}{A(1 + [\text{H}^+]/K_{\text{HN}_3})} \text{ e } \frac{C_{\text{Cu}^{2+}} - [\text{CuN}_3^+]}{(1 + [\text{H}^+]/K_{\text{HN}_3})} \text{ em cada comprimen-}$$

to de onda e os novos valores de ϵ e K obtidos.

Com os valores de ϵ obtidos nesse segundo cálculo, recalculamos os valores de $[\text{CuN}_3^+]$, substituímos na equação (2) e recalculamos ϵ . Entretanto, como a diferença entre o terceiro e o segundo cálculo não foi significativa, consideramos os valores obtidos no segundo cálculo como satisfatórios.

III.b - Conclusão

O método de Mc Connell e Davidson⁽⁸⁾, no qual se usa a equação (1) e a seguir, se necessário a equação (2), empregado na determinação da constante de formação do complexo CuN_3^+ , foi bem discutido na determinação da constante de formação do complexo CoN_3^+ (15). Nesse estudo esse método foi considerado ser bastante conveniente para a determinação da constante de estabilidade de complexos ou pares iônicos do tipo $\text{M}(\text{N}_3)^{(n-1)}$, por ser dos mais simples do ponto de vista experi

TABELLA 3

Aplicação da equação (2)

$$X = \frac{C_{Cu^{2+}} - [CuH^+]}{1 + [H^+]/K_{HN}} \cdot 10^3$$

$$K_{\text{medio}} = 161 + 3^{(1)}$$

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

(1) Desvio padrão

IV - ESTUDO DA ESPÉCIE MnN_3^+

Ao adicionar-se azoteto de sódio a uma solução de perclorato de manganês, não se observa nenhuma modificação de cor. Medidas espectrofotométricas na região do visível e ultra-violeta do espectro não revelam nenhuma banda de absorção. Assim, essa região se torna desfavorável para a determinação da constante de formação do complexo MnN_3^+ por um método espectrofotométrico direto.

Dessa maneira, para se determinar a constante de formação da espécie MnN_3^+ é necessário usar um método indireto, baseado na diminuição de absorbância de um complexo auxiliar.

Como já expusemos, o complexo auxiliar que escolhemos inicialmente foi o complexo CuN_3^+ , que estudamos pelo método de Mc Connell e Davidson⁽⁸⁾. Esse complexo pode ser usado no estudo do complexo MnN_3^+ , pois absorve no visível com máximo em 368 nm.

No sentido de detectar a formação da espécie MnN_3^+ , fizemos medidas espectrofotométricas na região do visível. Dessa forma, ao adicionarmos íons Mn(II) a uma solução contendo íons Cu(II) e azoteto, observamos um abaixamento da absorbância devido ao deslocamento do equilíbrio:



que atribuímos à formação da espécie MnN_3^+ , devido às condições de concentrações utilizadas ($C_{\text{Mn}^{2+}} > C_{\text{N}_3^-}$).

Na figura 3 tem-se o espectro de absorção de uma solução contendo íons Cu^{2+} e N_3^- , sendo $C_{\text{Cu}^{2+}} > C_{\text{N}_3^-}$ e um espectro de absorção de uma solução de mesma concentração de Cu(II) e azoteto que a anterior, porém agora estando presente íons Mn(II) .

mental e não envolver nenhuma aproximação.

O valor de K (ou β_1) por nós obtido para a espécie CuN_3^+ de $(1,61 \pm 3) \cdot 10^2$ não apresenta uma concordância satisfatória com o valor de $1,08 \cdot 10^2$, obtido por Maggio⁽¹⁰⁾ por via potenciométrica.

No entanto, os valores de ϵ e K por nós obtidos nos diversos comprimentos de onda foram concordantes com os obtidos por Oliveira e Neves⁽¹⁶⁾, que determinaram ao mesmo tempo que nós a constante de formação do complexo CuN_3^+ , pelo mesmo método que empregamos e nas mesmas condições de força iônica e temperatura.

Dessa maneira, verificamos que há concordância entre os valores obtidos da constante de formação da espécie CuN_3^+ , quando se trabalha com o mesmo método, e a discordância em relação ao valor obtido por via potenciométrica pode ser atribuída à diferença dos métodos empregados.

Assim sendo, os valores de ϵ e K da espécie CuN_3^+ que empregamos no estudo da espécie MnN_3^+ por métodos de deslocamento, foram os obtidos pelo método em que se usa primeiro a equação (1) e em seguida a equação (2).

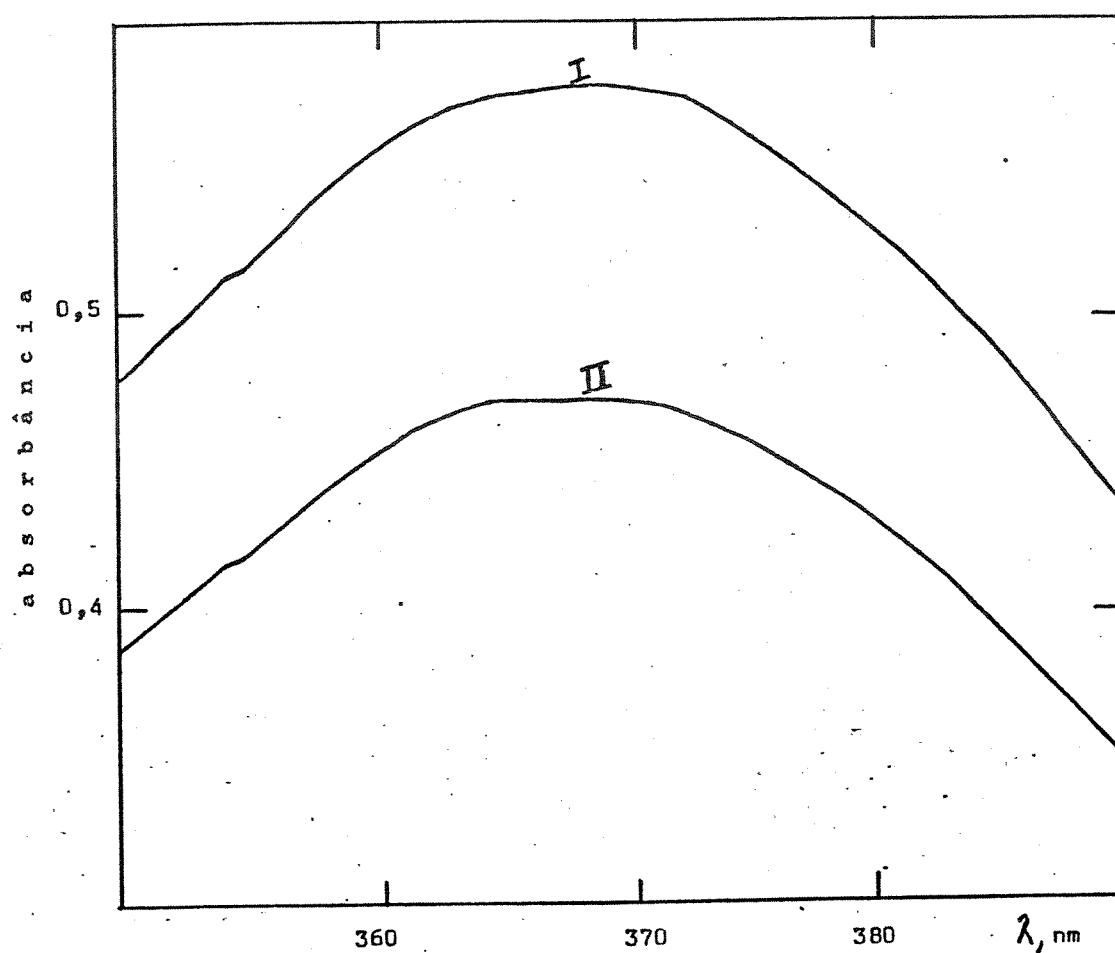


Figura 3 - Espectros de absorção

	$C_{Cu(ClO_4)_2}$	C_{NaN_3}	$C_{Mn(ClO_4)_2}$
I	$1,324 \cdot 10^{-2} m$	$5,060 \cdot 10^{-4} m$	-
II	$1,324 \cdot 10^{-2} m$	$5,060 \cdot 10^{-4} m$	$1,472 \cdot 10^{-1} m$
		pH = 5,12	$\mu = 1,0$

O PH de ambas as soluções foi ajustado para um mesmo valor.

IV.a - Determinação da constante de formação da espécie MnN_3^+

Para a determinação da constante de formação do complexo MnN_3^+ , empregamos as equações (7) a (13).

A equação (7) nesse caso particular se torna:

$$C_{N_3^-} = \frac{A(1 + [H^+]/K_{HN_3})}{\epsilon [Cu^{2+}]} \left(\frac{[Cu^{2+}]}{(1 + [H^+]/K_{HN_3})} + \frac{1}{K} \right)$$

Como pode-se ver, a equação (7) é na verdade a equação (2) escrita de outra forma, e para que possamos empregá-la a fim de calcular o termo $C_{N_3^-}$, é necessário que ela seja válida para concentrações variáveis de íons azoteto.

Por essa razão, preparamos uma série de soluções de concentração analítica constante de íons Cu(II), variando-se a concentração analítica de íons N_3^- .

Na tabela 4 têm-se os dados e os valores referentes à constante de formação do complexo CuN_3^+ , para soluções de concentração variável de íons N_3^- . Esses valores foram calculados individualmente para cada solução no comprimento de onda de 370 nm. Como podemos verificar, eles são concordantes dentro dos erros experimentais.

Esses resultados permitem-nos empregar com maior segurança a equação (2), transformada na equação (7), para os cálculos da constante de formação do complexo MnN_3^+ . A validade da equação (2) verificada dessa maneira indica também que a lei de Beer é obedecida para essas soluções.

A equação (10) em nosso caso se torna:

$$C_{N_3^-}^0 - C_{N_3^-} = [MnN_3^+]$$

TABELA 4

Verificação da validade da equação (2) para concentrações analíticas variáveis de N_3^-

$C_{N_3^-} \cdot 10^4$	pH	A, 370 nm	$[CuN_3^+] \cdot 10^4$	$1 + [H^+]/K_{HN_3}$	K
2,024	5,15	0,231	1,290	1,195	160
3,036	5,10	0,345	1,927	1,219	162
4,048	5,16	0,467	2,609	1,190	166
5,060	5,23	0,578	3,229	1,162	159
6,072	5,21	0,688	3,843	1,166	156
$C_{Cu^{2+}} = 1,324 \cdot 10^{-2}$			$\epsilon, 370 \text{ nm} = 1,79 \cdot 10^3$		

A equação (11) fica:

$$[N_3^-] + [HN_3] = C_{N_3^-} - [CuN_3^+]$$

onde a concentração do complexo CuN_3^+ é calculada pela fórmula:

$$[CuN_3^+] = \frac{A}{\epsilon}, \text{ num dado comprimento de onda.}$$

A equação (12) fica:

$$K' = \frac{[MnN_3^+]}{[Mn^{2+}]([N_3^-] + [HN_3])}$$

A equação (13) se torna:

$$K_{MnN_3^+} = K'(1 + [H^+]/K_{HN_3})$$

No emprego desse método, preparamos diversas soluções, contendo concentrações conhecidas de íons Cu^{2+} , Mn^{2+} , e N_3^- , onde medimos o pH e a absorbância de cada uma delas.

Na tabela 5 são mostrados os dados experimentais relativos às medidas de absorbância e pH, bem como as concentrações dos reagentes utilizados, referentes à determinação da constante de formação do complexo MnN_3^+ .

Na tabela 6 têm-se os dados que se referem aos cálculos da constante de formação do complexo MnN_3^+ , onde empregamos as equações (7) a (13). Obtivemos, dessa maneira, o valor de $4,6 \pm 0,2$ para a constante de estabilidade do complexo MnN_3^+ .

As medidas de absorbância foram feitas nos comprimentos de onda de 350, 360, 365, 370, 375, 380 e 390 nm, sendo o valor da constante de formação obtido uma média dos valores obtidos nesses comprimentos de onda.

Como é visto, tomamos o cuidado de variar tanto as concentrações analíticas de Cu^{2+} como de Mn^{2+} , pois poderia ocorrer que para uma concentração constante de Cu^{2+} , por exemplo, obtivéssemos valores concordantes mas que poderiam estar afetados por algum erro sistemático.

TABELA 5

Determinação da constante de formação da espécie MnN_3^+

Dados experimentais

$C_{\text{Cu}^{2+}} \cdot 10^3$	$C_{\text{Mn}^{2+}} \cdot 10^2$	pH	$\lambda =$	$1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HN}_3}}$	a b s o r b â n c i a s						
					350	360	365	370	375	380	390 nm
2,648	14,72	5,37		1,117	0,137	0,163	0,167	0,166	0,160	0,152	0,1230
4,237	14,72	5,26		1,151	0,199	0,234	0,241	0,240	0,234	0,220	0,179
5,296	7,360	5,21		1,169	0,255	0,312	0,322	0,322	0,313	0,296	0,243
5,296	11,04	5,29		1,141	0,246	0,289	0,298	0,298	0,289	0,272	0,222
5,296	14,72	5,19		1,177	0,231	0,272	0,279	0,277	0,270	0,255	0,207
5,296	18,40	5,18		1,181	0,217	0,256	0,262	0,262	0,254	0,240	0,196
5,296	22,08	5,15		1,195	0,208	0,240	0,250	0,249	0,243	0,228	0,187
5,296	25,76	5,24		1,158	0,196	0,231	0,237	0,235	0,228	0,215	0,177
7,944	14,72	5,29		1,141	0,306	0,359	0,370	0,370	0,358	0,337	0,275
9,533	14,72	5,21		1,170	0,337	0,394	0,406	0,404	0,392	0,370	0,301
13,24	14,72	5,09		1,223	0,390	0,458	0,471	0,471	0,457	0,429	0,352
13,24	22,08	5,12		1,209	0,360	0,425	0,438	0,436	0,424	0,398	0,324
13,24	25,76	5,07		1,234	0,347	0,404	0,418	0,418	0,406	0,382	0,312
15,89	14,72	4,97		1,294	0,422	0,498	0,510	0,511	0,498	0,468	0,384

$$C_{\text{N}_3^-} = 5,060 \cdot 10^{-4}$$

TABELA 6

Determinação da constante de formação do complexo MnN_3^+

Aplicação das equações (7) a (13)

$C_{\text{Mn}^{2+}} \cdot 10^2$	350		360		365		370		375		380		390 nm	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
14,72	16,36	2,502	15,80	2,544	15,81	2,543	16,16	2,517	16,31	2,506	15,93	2,534	16,30	2,507
14,72	13,88	2,333	13,74	2,342	13,54	2,355	13,85	2,335	13,57	2,353	13,57	2,353	13,74	2,342
7,360	7,300	2,540	7,250	2,543	6,960	2,560	7,100	2,552	6,900	2,564	6,630	2,580	6,470	2,589
11,04	10,95	2,300	11,07	2,293	10,83	2,307	11,00	2,297	10,88	2,304	10,83	2,307	10,90	2,303
14,72	12,94	2,211	12,76	2,222	12,72	2,224	13,13	2,200	12,86	2,216	12,69	2,226	12,96	2,210
18,40	15,78	2,022	15,53	2,037	15,53	2,037	15,71	2,026	15,64	2,030	15,51	2,036	15,51	2,038
22,08	16,45	2,015	16,96	1,985	16,43	2,016	16,70	2,000	16,40	2,018	16,45	2,015	16,35	2,021
25,76	19,04	1,837	18,84	1,849	18,82	1,850	19,21	1,827	19,11	1,833	19,02	1,838	18,82	1,850
14,72	11,15	1,886	11,09	1,889	10,88	1,898	11,02	1,892	11,01	1,893	10,96	1,898	11,04	1,891
14,72	10,22	1,770	10,30	1,767	10,06	1,778	10,43	1,761	10,32	1,766	10,16	1,773	10,35	1,765
14,74	9,000	1,536	8,900	1,539	8,760	1,544	8,910	1,539	8,810	1,542	8,850	1,541	8,700	1,547
22,08	12,37	1,400	12,09	1,410	11,86	1,419	12,21	1,405	12,02	1,412	12,07	1,410	12,23	1,405
25,76	13,50	1,375	13,72	1,367	13,38	1,379	13,52	1,374	13,38	1,379	13,34	1,381	13,39	1,379
14,72	7,570	1,463	7,260	1,474	7,270	1,474	7,360	1,471	7,050	1,481	7,060	1,481	6,920	1,486

$$K \text{ médio} = 4,6 \pm 0,2 \quad A = [\text{MnN}_3^+] \cdot 10^5 \quad B = ([\text{N}_3^-] + [\text{HN}_3]) \cdot 10^4$$

IV.b - Estudo da espécie MnN_3^+ , empregando-se a espécie CoN_3^+ como complexo auxiliar

Com o objetivo de se obter uma confirmação do valor da constante de formação do complexo MnN_3^+ obtido pelo método por nós proposto, no sistema onde utilizamos a espécie CuN_3^+ como complexo auxiliar, resolvemos determiná-la empregando-se outro sistema, onde usamos o complexo CoN_3^+ como complexo auxiliar.

O complexo CoN_3^+ foi escolhido para esse propósito, visto que foi estudado pelo mesmo método empregado no estudo do complexo CuN_3^+ , em força iônica 1,0 e a 25°C (4, 15).

Esse complexo absorve no ultra-violeta, com um máximo em 290 nm, região essa do espectro onde a espécie MnN_3^+ não apresenta banda de absorção, sendo adequado ao estudo do complexo MnN_3^+ por um método espectrofotométrico de deslocamento.

Inicialmente, utilizando-se os dados obtidos para o complexo CoN_3^+ (4, 15), recalculamos os valores da absortividade molar e constante de formação do complexo CoN_3^+ .

O motivo para esse recálculo é que no referido estudo, foi usado o valor de $4,37 \cdot 10^{-5}$ para a constante de dissociação do ácido azotídrico a 25°C e força iônica 1,0. Esse valor que difere do valor usado neste trabalho, foi obtido por conversão, do valor obtido a 22°C (17) para 25°C , pelo emprego da equação de Vant'Hoff (18). O valor de $3,64 \cdot 10^{-5}$ (10) usado nesse trabalho se refere a um dado experimental já determinado em força iônica 1,0 e temperatura de 25°C .

A equação empregada para o recálculo é a equação (1),

que nesse caso se torna:

$$\frac{C_{Co^{2+}} C_{N_3^-}}{A(1 + [H^+]/K_{HN_3})} = \frac{C_{Co^{2+}}}{\epsilon(1 + [H^+]/K_{HN_3})} + \frac{1}{\epsilon K}$$

Na tabela 7 são mostrados os dados experimentais, que retiramos da literatura (4, 15), para recalcular os valores de ϵ e K do complexo CoN_3^+ .

Na tabela 8 são mostrados os valores de

$\frac{C_{Co^{2+}} C_{N_3^-}}{A(1 + [H^+]/K_{HN_3})}$ e $\frac{C_{Co^{2+}}}{(1 + [H^+]/K_{HN_3})}$ para cada solução, nos comprimentos de onda de 280, 285, 287, 290, 293, 295, 297 e 300 nm. Os valores de ϵ e K obtidos foram calculados a partir das equações das retas, aplicando-se o método das médias aos resultados experimentais.

Da mesma maneira que para o estudo da espécie CuN_3^+ , os valores da absorvidade molar e constante de formação obtidos empregando-se a equação (1) envolvem aproximações. Por isso, usamos a seguir a equação (2) que se torna:

$$\frac{(C_{Co^{2+}} - [CoN_3^+]) C_{N_3^-}}{A(1 + [H^+]/K_{HN_3})} = \frac{C_{Co^{2+}} - [CoN_3^+]}{\epsilon(1 + [H^+]/K_{HN_3})} + \frac{1}{\epsilon K}$$

Os valores de CoN_3^+ são obtidos a partir dos valores de ϵ calculados pela equação (1), através da relação: $[CoN_3^+] = \frac{A}{\epsilon}$. Os valores obtidos no segundo cálculo foram considerados satisfatórios, visto que as diferenças dos valores entre o segundo e o terceiro cálculo não foram significativas.

Na tabela 9, são mostrados os valores de

$\frac{(C_{Co^{2+}} - [CoN_3^+]) C_{N_3^-}}{A(1 + [H^+]/K_{HN_3})}$ e $\frac{C_{Co^{2+}} - [CoN_3^+]}{(1 + [H^+]/K_{HN_3})}$ em cada comprimento de onda usado e os novos valores de ϵ e K obtidos.

A fim de se fazer uma verificação do valor da constante de formação do complexo CoN_3^+ , preparamos algumas solu-

TABELA 7

Determinação da constante de formação da espécie CoN_3^+

Dados experimentais

a b s o r b â n c i a s										
$\text{Co}^{2+} \cdot 10^2$	pH	$\lambda =$	280	285	287	290	293	295	297	300 nm
2,330	4,96		0,103	0,109	0,112	0,113	0,111	0,109	0,106	0,099
6,990	4,88		0,251	0,269	0,273	0,276	0,274	0,269	0,261	0,245
9,320	4,85		0,310	0,332	0,337	0,343	0,339	0,332	0,321	0,302
13,98	4,82		0,405	0,431	0,437	0,444	0,441	0,430	0,428	0,390
16,31	4,85		0,454	0,483	0,493	0,498	0,496	0,483	0,469	0,441
18,64	4,84		0,483	0,518	0,524	0,534	0,527	0,518	0,501	0,471

$$C_{\text{N}_3^-} = 4,976 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

TABELA 8

Determinação da constante de formação da espécie CoN_3^+
 Aplicação da equação (1)

		$Y \cdot 10^5$									
$\text{Co}^{2+} \cdot 10^2$	$X \cdot 10^2$	280	285	287	290	293	295	297	300	300	300
2,330	1,790	8,648	8,172	7,953	7,882	7,953	8,172	8,243	8,995		
6,990	5,128	10,17	9,486	9,347	9,245	9,313	9,486	9,624	10,42		
9,320	6,720	10,79	10,07	9,922	9,749	9,864	10,07	10,27	11,07		
13,98	9,880	12,14	11,41	11,25	11,07	11,15	11,43	11,62	12,61		
16,31	11,76	12,89	12,12	11,87	11,75	11,80	12,12	12,32	13,27		
18,64	13,33	13,72	12,81	12,66	12,42	12,59	12,81	13,09	14,08		
$\xi \cdot 10^{-2}$		2,33	2,48	2,49	2,55	2,54	2,47	2,40	2,25		
K		5,42	5,45	5,53	5,46	5,44	5,47	5,45	5,45		

TABELA 9

Determinação da constante de formação da espécie CoN_3^+

Aplicação da equação (2)															
280		285		287		290		293		295		297		300 nm	
X	Y	X	Y	X	Y	X	Y	X	Y	X	Y	X	Y	X	Y
1,756	8,433	1,756	8,016	1,755	7,798	1,756	7,753	1,756	7,802	1,756	8,016	1,756	8,243	1,756	8,826
5,040	10,01	5,048	9,338	5,048	9,201	5,049	9,103	5,049	9,169	5,048	9,338	5,048	9,624	5,048	10,25
6,624	10,63	6,622	9,925	6,622	9,778	6,622	9,607	6,623	9,722	6,623	9,927	6,623	10,27	6,623	10,91
9,660	11,99	9,760	11,27	9,760	11,11	9,760	10,94	9,760	11,01	9,760	11,29	9,760	11,62	9,760	12,45
11,62	12,74	11,62	11,97	11,61	11,72	11,61	11,60	11,61	11,65	11,61	11,96	11,61	12,32	11,61	13,10
13,18	13,58	13,18	12,66	13,18	12,52	13,18	12,28	13,18	12,44	13,18	12,66	13,18	13,09	13,18	13,92
$6 \cdot 10^2$	2,30	2,45		2,46		2,52		2,51		2,45		2,38			2,23
K	5,60	5,61		5,71		5,63		5,59		5,62		5,62			5,62

$$K \text{ médio} = 5,63 \pm 0,03$$

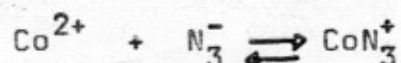
$$K_{\text{HN}_3} = 3,64 \cdot 10^{-5}$$

$$X = \frac{(C_{\text{Co}^{2+}} - [\text{CoN}_3^+])10^2}{1 + [\text{H}^+]/K_{\text{HN}_3}} \quad Y = \frac{(C_{\text{Co}^{2+}} - [\text{CoN}_3^+])C_{\text{N}_3^-} \cdot 10^5}{A(1 + [\text{H}^+]/K_{\text{HN}_3})}$$

ções, mantendo-se constante a concentração de íons N_3^- e variando-se a concentração de íons Co(II) , onde mediu-se o pH e a absorbância de cada uma delas.

Na tabela 10 são mostrados os dados experimentais e os valores de K obtidos, calculados individualmente para cada solução, onde se usaram os valores de ϵ da tabela 9 e a equação (2). Verifica-se que esses resultados são concordantes dentro dos erros experimentais.

Com o objetivo de se confirmar a formação da espécie MnN_3^+ , fizemos medidas espectrofotométricas da espécie CoN_3^+ na região de 280-300 nm, onde o complexo MnN_3^+ não apresenta absorção. Dessa forma, adicionamos íons Mn(II) a uma solução contendo íons Co(II) e N_3^- . Observamos então um abaixamento da absorbância devido ao deslocamento do equilíbrio:



Atribuímos aqui à formação da espécie MnN_3^+ esse abaixamento da absorbância, como quando do mesmo estudo com a espécie CuN_3^+ empregada como complexo auxiliar.

Na figura 4 tem-se o espectro de absorção de uma solução contendo Co^{2+} e N_3^- , sendo que $C_{\text{Co}^{2+}} > C_{\text{N}_3^-}$, e um espectro de absorção de uma solução de mesma concentração de íons Co(II) e azoteto que a anterior, porém agora com a presença de íons Mn(II) . O pH e a força iônica de ambas as soluções foram ajustados para um mesmo valor e $C_{\text{Mn}^{2+}} > C_{\text{N}_3^-}$.

IV.c - Determinação da constante de formação da espécie MnN_3^+ usando CoN_3^+ como complexo auxiliar

Empregamos aqui o mesmo método usado na determinação da constante de formação do complexo MnN_3^+ , pelo sistema

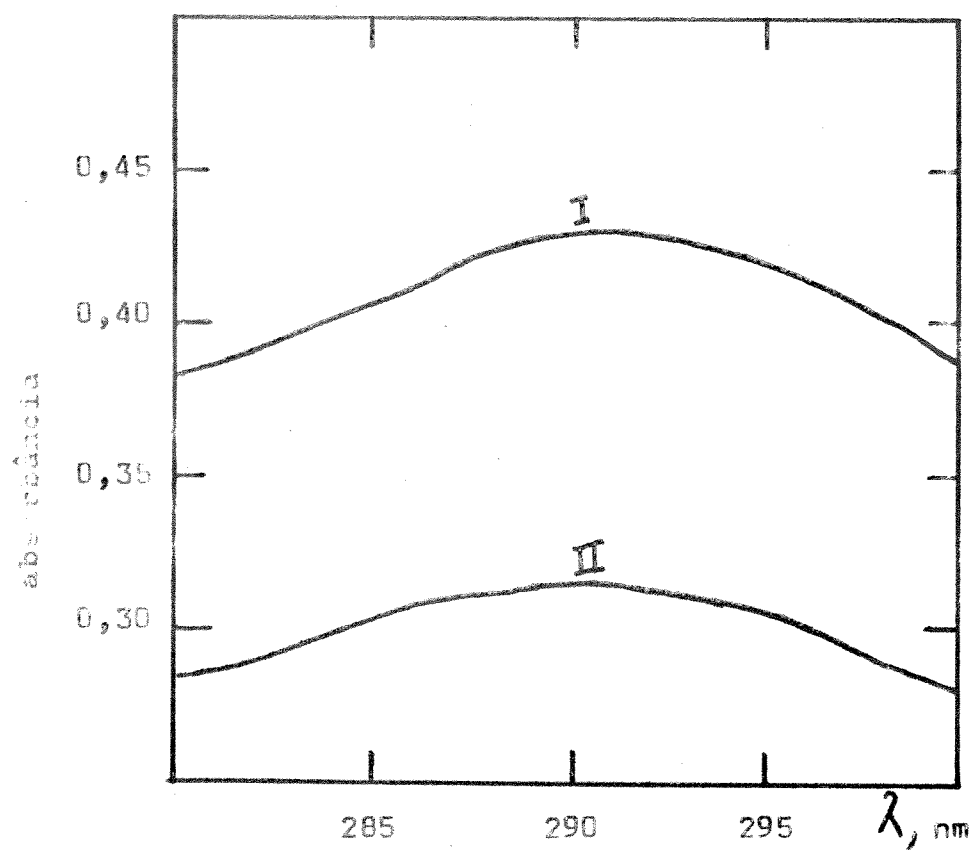
TABELA 10

Verificação do valor de K da espécie CoN_3^+ empregando-se a equação (2)

$C_{\text{Co}^{2+}} 10^2$	$C_{\text{N}_3^-} 10^3$	pH	A, 290 nm	$1 + [\text{H}^+] / K_{\text{HN}_3}$	$[\text{CoN}_3^+] 10^4$	K
4,615	5,000	5,15	0,224	1,195	8,889	5,70
6,923	5,000	5,13	0,305	1,203	12,10	5,65
9,230	5,000	5,10	0,377	1,218	14,96	5,72
11,54	5,000	5,06	0,431	1,239	17,10	5,67
13,85	4,962	4,91	0,453	1,338	17,98	5,56
16,15	5,000	5,00	0,521	1,275	20,67	5,64

$$\epsilon_{\text{CoN}_3^+}, 290 \text{ nm} = 2,52 \cdot 10^2$$

Figura 4



	$C_{Co(ClO_4)_2}$	C_{NaN_3}	$C_{Mn(ClO_4)_2}$
I	$11,54 \cdot 10^{-2} m$	$5,000 \cdot 10^{-3} m$	-
II	$11,54 \cdot 10^{-2} m$	$5,000 \cdot 10^{-3} m$	$15,89 \cdot 10^{-2} m$
pH = 5,06 $\mu = 1,0$			

onde usamos a espécie CoN_3^+ como complexo auxiliar.

Assim sendo, a equação (7) nesse caso se torna:

$$C_{\text{N}_3^-} = \frac{A(1 + [\text{H}^+]/K_{\text{HN}_3})}{\epsilon [\text{Co}^{2+}]} \left(\frac{C_{\text{Co}^{2+}}}{(1 + [\text{H}^+]/K_{\text{HN}_3})} + \frac{1}{K} \right)$$

A equação (10) fica:

$$C_{\text{N}_3^-}' - C_{\text{N}_3^-} = [\text{MnN}_3^+]$$

A equação (11) fica:

$$[\text{N}_3^-] + [\text{HN}_3] = C_{\text{N}_3^-} - [\text{CoN}_3^+]$$

onde a concentração do complexo CoN_3^+ é calculada pela fórmula:

$$C_{\text{CoN}_3^+} = \frac{A}{\epsilon}, \text{ num dado comprimento de onda.}$$

A equação (12) se torna:

$$K' = \frac{[\text{MnN}_3^+]}{[\text{Mn}^{2+}]([\text{N}_3^-] + [\text{HN}_3])}$$

A equação (13) fica:

$$K_{\text{MnN}_3^+} = K'(1 + [\text{H}^+]/K_{\text{HN}_3})$$

No emprego desse método, preparamos diversas soluções contendo concentrações conhecidas de íons Co^{2+} , Mn^{2+} e N_3^- , onde medimos o pH e a absorbância de cada uma delas.

Na tabela 11 são mostrados os dados experimentais referentes às medidas de absorbância e pH, bem como a concentração dos reagentes utilizados, referentes à determinação da constante de formação do complexo MnN_3^+ .

Na tabela 12, apresentamos os resultados referentes aos cálculos da constante de formação do complexo MnN_3^+ nos comprimentos de onda de 285, 287, 290, 293, 295, 297 e 300 nm, em força iônica 1,0 e temperatura de 25°C.

Obtivemos o valor de $4,2 \pm 0,3$ para a constante de estabilidade do complexo MnN_3^+ , valor esse que é uma média dos valores obtidos nos seis comprimentos de onda utilizados.

TABELA II

Determinação da constante de formação da espécie MnN_3^+ empregando-se CoN_3^+ como complexo auxiliar - Dados experimentais

$C_{\text{Co}^{2+}} \cdot 10^2$	$C_{\text{Mn}^{2+}} \cdot 10^2$	$C_{\text{N}_3^{-}} \cdot 10^3$	pH	$1 + [\text{H}^+]/K_{\text{HN}_3}$	a b s o r v â n c i a s					
					285	287	290	293	295	300 nm
4,615	18,71	5,000	5,19	1,177	0,146	0,149	0,151	0,150	0,147	0,143
9,230	9,353	5,000	5,02	1,262	0,286	0,291	0,295	0,294	0,288	0,264
9,230	12,47	4,962	4,97	1,294	0,264	0,270	0,276	0,274	0,268	0,244
9,230	15,59	5,000	5,06	1,239	0,263	0,267	0,271	0,270	0,264	0,243
9,230	18,71	4,962	4,96	1,302	0,248	0,249	0,254	0,252	0,247	0,225
9,230	21,82	4,962	4,92	1,330	0,235	0,238	0,240	0,240	0,234	0,212
9,230	24,94	5,000	5,10	1,218	0,236	0,238	0,241	0,240	0,235	0,215
11,54	15,59	5,000	5,05	1,245	0,304	0,310	0,315	0,314	0,308	0,282
11,54	18,71	5,000	5,04	1,251	0,290	0,293	0,298	0,297	0,292	0,266
13,85	9,353	5,000	5,05	1,245	0,388	0,395	0,402	0,401	0,392	0,360
13,85	15,59	4,962	4,91	1,338	0,335	0,340	0,345	0,343	0,335	0,308
13,85	18,71	4,962	4,90	1,346	0,328	0,332	0,335	0,333	0,328	0,299
13,85	21,82	4,962	4,92	1,330	0,308	0,312	0,317	0,314	0,307	0,281
16,15	18,71	5,000	4,98	1,288	0,361	0,367	0,373	0,371	0,363	0,332
18,46	12,47	5,000	5,31	1,135	0,461	0,468	0,478	0,476	0,468	0,428

TABELA 12

Determinação da constante de formação da espécie MnN_3^+ empregando-se CoN_3^+ como complexo auxiliar - Aplicação das equações (7) a (13)

$C_{\text{Mn}^{2+}} \cdot 10^2$	285		287		290		293		295		297		300 nm	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
18,71	16,72	2,732	16,20	2,775	16,52	2,749	16,64	2,739	16,44	2,756	16,82	2,724	16,62	2,740
9,353	9,660	2,868	9,140	2,905	9,480	2,881	9,530	2,877	9,320	2,892	9,210	2,900	9,000	2,915
12,47	11,72	2,713	11,04	2,762	11,07	2,760	11,25	2,747	11,07	2,760	11,07	2,760	11,04	2,762
15,59	13,43	2,585	13,02	2,614	13,35	2,591	13,35	2,591	13,22	2,600	12,95	2,619	12,78	2,631
18,71	13,90	2,561	13,90	2,561	14,03	2,559	14,19	2,540	13,97	2,556	14,08	2,548	13,94	2,558
21,82	15,25	2,479	14,98	2,498	15,48	2,462	15,37	2,470	15,34	2,472	15,50	2,460	15,48	2,462
24,94	17,59	2,279	17,46	2,288	17,80	2,264	17,83	2,262	17,66	2,274	17,66	2,274	17,49	2,286
15,59	13,61	2,394	13,05	2,437	13,28	2,422	13,28	2,422	13,05	2,437	13,14	2,431	12,82	2,452
18,71	15,15	2,302	14,99	2,319	15,18	2,300	14,18	2,300	15,85	2,322	15,04	2,309	14,83	2,323
9,353	8,620	2,556	8,070	2,590	8,290	2,576	8,290	2,576	8,130	2,586	8,050	2,591	7,710	2,612
15,59	12,28	2,368	11,90	2,392	12,20	2,373	12,31	2,366	12,22	2,372	12,09	2,380	11,81	2,398
18,71	12,93	2,331	12,68	2,347	13,18	2,308	13,29	2,315	12,88	2,334	13,01	2,326	12,79	2,340
21,82	15,43	2,162	15,16	2,180	15,40	2,165	15,59	2,159	15,49	2,159	15,46	2,161	15,27	2,173
18,71	14,24	2,104	13,82	2,129	14,06	2,114	14,14	2,118	14,00	2,118	13,68	2,137	13,78	2,131
12,47	10,45	2,075	10,05	2,096	10,11	2,093	10,16	2,110	9,780	2,110	9,780	2,110	9,700	2,121

$$A = \frac{[\text{MnN}_3^+]}{[\text{Mn}^{2+}]} \cdot 10^4, B = ([\text{N}_3^-] + [\text{HN}_3]) \cdot 10^3$$

$$\bar{x} \text{ médio} = 4,2 \pm 0,3$$

IV.d - Determinação da constante de formação do complexo

MnN_3^+ pelo método de deslocamento usado por Yatsimirskii

Com o objetivo de se eliminar possíveis dúvidas quanto à validade do método que propusemos para a determinação da constante de formação do complexo MnN_3^+ , resolvemos determiná-la usando o método do indicador colorimétrico usado por Yatsimirskii⁽¹⁴⁾, com o emprego da espécie CoN_3^+ como complexo auxiliar.

Nesse método, usa-se a equação (6), que em nosso caso se torna:

$$K'_{MnN_3^+} = \frac{[MnN_3^+]}{[Mn^{2+}](C_{N_3^-} - [CoN_3^+] - [MnN_3^+])}$$

A concentração do complexo auxiliar CoN_3^+ é obtida pela equação (4) que fica sendo: $[CoN_3^+] = \frac{A}{\epsilon}$, uma vez que o valor de ϵ é conhecido nos comprimentos de onda utilizados, e o valor da absorvância é medido nesses comprimentos de onda.

A concentração do complexo MnN_3^+ em estudo é calculada através da equação (5), que se torna:

$$[MnN_3^+] = \frac{\Delta A}{\epsilon} \left(\frac{\epsilon \cdot C_{N_3^-}}{A'} - \left(\frac{C_{Co^{2+}}}{C_{Co^{2+}}} + \frac{C_{N_3^-}}{3} \right) + 1 \right)$$

Conhecendo-se o valor de $K'_{MnN_3^+}$, chega-se ao valor da constante de formação do complexo MnN_3^+ , uma vez que:

$$K = K'(1 + [H^+]/K_{HN_3})$$

Na aplicação desse método, preparamos diversos pares de soluções, com iguais concentrações analíticas de Co^{2+} e N_3^- , sendo que uma das soluções de cada par continha uma concentração conhecida de Mn^{2+} .

Mediu-se então a absorvância e o pH de diversos pa

res de soluções assim preparados, sendo que as mesmas deviam apresentar o pH ajustado para um mesmo valor dentro de $\pm 0,02$ unidades, em um dado par.

Na tabela 13 estão os dados experimentais, onde se encontram as absorbâncias e pH dos diversos pares de soluções empregados, bem como a concentração dos reagentes utilizados.

Na tabela 14 são mostrados os resultados dos cálculos referentes à constante de formação do complexo MnN_3^+ , nos comprimentos de onda de 287, 290, 293, 295, 297 e 300 nm, obtidos pelo emprego das equações (5) e (6).

O valor da constante de formação do complexo MnN_3^+ , determinado por esse método é de $4,2 \pm 0,3$, e se refere a um valor médio dos obtidos nos comprimentos de onda utilizados.

IV.e - Conclusão

A constante de formação do complexo MnN_3^+ foi determinada empregando-se dois sistemas e dois métodos.

Com o sistema onde usamos o complexo CuN_3^+ como complexo auxiliar, obtivemos um valor de $4,6 \pm 0,2$, pelo método que propusemos.

Pelo emprego do sistema onde se utilizou o complexo CoN_3^+ como complexo auxiliar, obtivemos um valor de $4,2 \pm 0,3$ pelo método por nós proposto e um valor de $4,2 \pm 0,2$, pelo método de deslocamento usado por Yatsimirskii.

Considerando-se os erros experimentais envolvidos, verificamos que há uma boa concordância entre os valores da constante de formação do complexo MnN_3^+ obtidos pelo emprego de dois sistemas diferentes.

Comparando-se agora os resultados obtidos pelos dois

TABELA 13

Determinação da constante de formação da espécie MnN_3^+ empregando-se CoN_3^+ como complexo auxiliar - método de Yatsimirskii

Dados experimentais

			287		290		293		295		297		300 nm	
$C_{\text{Co}} \cdot 10^2$	$C_{\text{Mn}} \cdot 10^2$	$C_{\text{N}_3} \cdot 10^3$	pH	$1 + \frac{[\text{H}]}{K_{\text{HN}_3}}$	A'	A''	A'	A''	A'	A''	A'	A''	A'	A''
4,615	6,235	5,000	5,15	1,195	0,218	0,187	0,224	0,190	0,223	0,190	0,220	0,187	0,215	0,182
6,923	9,353	5,000	5,13	1,203	0,298	0,243	0,305	0,247	0,304	0,246	0,300	0,242	0,292	0,235
9,230	15,59	5,000	5,08	1,229	0,370	0,267	0,377	0,271	0,376	0,270	0,370	0,264	0,359	0,258
9,230	24,94	5,000	5,10	1,218	0,370	0,238	0,377	0,241	0,376	0,240	0,370	0,235	0,359	0,228
11,54	15,59	5,000	5,06	1,239	0,421	0,310	0,431	0,315	0,429	0,314	0,422	0,308	0,411	0,398
11,54	18,71	5,000	5,06	1,239	0,421	0,293	0,431	0,298	0,429	0,297	0,422	0,292	0,411	0,282
13,85	15,59	4,962	4,91	1,338	0,446	0,340	0,453	0,345	0,451	0,343	0,444	0,335	0,431	0,326
13,85	18,71	4,962	4,91	1,338	0,446	0,332	0,453	0,335	0,451	0,333	0,444	0,328	0,431	0,317
13,85	21,82	4,962	4,91	1,338	0,446	0,312	0,453	0,317	0,451	0,314	0,444	0,307	0,431	0,298
16,15	18,71	5,000	5,00	1,275	0,511	0,367	0,521	0,373	0,520	0,371	0,510	0,362	0,498	0,355

TABELA 14

Determinação da constante de formação da espécie MnN_3^+ empregando-se

CoN_3^+ como complexo auxiliar - método de Yatsimirskii

Aplicação das equações (5) e (6)

$C_{\text{Mn}} \cdot 10^2$	287		290		293		295		297		300		nm
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	
6,235	6,974	3,544	7,433	3,502	7,257	3,518	7,355	3,501	7,524	3,481	7,072	3,520	4,0
9,353	9,066	3,107	9,343	3,086	9,373	3,083	9,496	3,061	9,588	3,052	9,742	3,028	4,0
15,59	13,69	2,547	13,83	2,542	13,87	2,539	14,09	2,513	13,83	2,531	14,13	2,496	4,3
24,94	17,55	2,280	17,74	2,270	17,79	2,266	17,94	2,246	17,95	2,245	18,17	2,218	3,9
15,59	12,87	2,455	13,26	2,424	13,21	2,429	13,30	2,412	13,54	2,391	13,54	2,380	4,4
18,71	14,98	2,313	15,20	2,298	15,16	2,302	15,17	2,290	15,45	2,268	15,56	2,261	4,4
15,59	11,65	2,418	11,69	2,424	11,75	2,422	12,04	2,390	11,94	2,395	11,93	2,386	4,2
18,71	12,53	2,362	12,77	2,356	12,83	2,354	12,81	2,341	12,97	2,330	13,01	2,318	3,9
21,82	14,73	2,223	14,72	2,233	14,90	2,222	15,13	2,195	15,13	2,194	15,18	2,182	4,2
18,71	13,91	2,120	14,02	2,118	14,14	2,110	14,32	2,089	14,17	2,088	14,49	2,060	4,6

$$A = [\text{MnN}_3^+] \cdot 10^4$$

$$B = (C_{\text{N}_3^-} - [\text{MnN}_3^+] - [\text{CoN}_3^+]) \cdot 10^3$$

$$K \text{ médio} = 4,2 \pm 0,2$$

métodos empregados no sistema onde a espécie CoN_3^+ foi o complexo auxiliar, verificamos que há uma grande concordância entre os valores obtidos para a constante de formação do complexo MnN_3^+ . Isso nos assegura que o método que propusemos é um método de deslocamento tão adequado quanto o empregado por Yatsimirskii⁽¹⁴⁾.

Com os valores que obtivemos para as constantes de estabilidade dos pares iônicos CuN_3^+ e MnN_3^+ , mais os valores de outros pares análogos^(4, 5), podemos evidenciar a seguinte ordem de estabilidade dos pares $\text{M}(\text{N}_3)^{(n-1)+}$:



Esta ordem indica que a regra de Irving e Williams⁽¹⁹⁾ é seguida para o ligante azoteto.

Na tabela 15 são mostrados os valores das constantes de estabilidade dos complexos usados para evidenciar essa ordem. A comparação das constantes de estabilidade em força iônica diferente é justificada, uma vez que é pouco provável que haja inversão da ordem dos valores variando-se a força iônica.

De acordo com a ordem de Irving e Williams⁽¹⁹⁾, o valor da constante de estabilidade da espécie FeN_3^+ , que é o único ainda não determinado nessa série, deve estar situado entre os valores das constantes de formação das espécies MnN_3^+ e CoN_3^+ , ou seja, entre 4,6 e 5,6, conforme pode-se verificar na tabela 15.

TABELA 15

Constantes de formação de espécies $M(N_3)^{(n-1)+}$

Espécie	Força iônica em que foi feita a determinação	K
MnN_3^+	1,0	4,6
CoN_3^+	1,0	5,63
NiN_3^+	1,0	6,9
CuN_3^+	1,0	161
ZnN_3^+	2,0	6,50

V - ESTUDO DE PROPAGACÃO DE ERROS DOS MÉTODOS EMPREGADOS NAS
DETERMINAÇÕES DAS CONSTANTES DE FORMAÇÃO DOS COMPLEXOS
 CuN_3^+ e MnN_3^+

Esse estudo foi feito com o objetivo de se verificar a precisão possível de se obter na determinação das constantes de formação das espécies CuN_3^+ e MnN_3^+ com os métodos empregados.

O outro objetivo desse estudo foi o de se obter uma estimativa do desvio padrão das absortividades molares ϵ , o que não é possível de ser conseguido pelo emprego da equação (2).

Para se chegar na expressão geral usada no estudo de propagação de erros, consideremos inicialmente Z uma função de A e B (20, 21).

$$Z = Z(A, B) \quad (14)$$

Os erros em A e B são:

$$E_A = A - A_0 \quad E_B = B - B_0 \quad (15)$$

Pode-se assumir que os erros E_A em A e E_B em B são estimativas dos desvios padrões ΔA em A e ΔB em B . A_0 e B_0 são os valores considerados verdadeiros de A e B . Z deve ser aproximadamente uma função linear de A e B na região onde seus valores variam. O desvio padrão em Z é:

$$\Delta Z = C_A \Delta A + C_B \Delta B \quad (16)$$

onde os coeficientes C_A e C_B são dados por:

$$C_A = \frac{\partial Z}{\partial A} \quad C_B = \frac{\partial Z}{\partial B} \quad (17)$$

As derivadas parciais são obtidas para $A = A_0$ e para $B = B_0$.

Da equação (16):

$$\Delta Z^2 = C_A^2 \Delta A^2 + C_B^2 \Delta B^2 + 2C_A C_B \Delta A \Delta B \quad (18)$$

Pode-se a média desta equação para pares de valores de A e B tomados de suas respectivas distribuições. Desde que A e B são assumidos como sendo independentes, o valor médio de $\Delta A \Delta B$ tende para zero. Então:

$$(\Delta Z)^2 = C_A^2 (\Delta A)^2 + C_B^2 (\Delta B)^2 \quad (19)$$

Pode-se agora estabelecer uma regra geral: se Z é uma função conhecida de A, B, C, ... sendo o desvio padrão em A ΔA , e assim por diante, então o desvio padrão ΔZ em Z é, dado por:

$$(\Delta Z)^2 = (\Delta Z_A)^2 + (\Delta Z_B)^2 + (\Delta Z_C)^2 + \dots \quad (20)$$

onde:

$$\Delta Z_A = \left(\frac{\partial Z}{\partial A} \right) \Delta A, \text{ e assim por diante.}$$

V.a - Estudo de propagação de erros na determinação da constante de formação do complexo CuN_3^+ empregando-se o método de Mc Connell e Davidson

Foi feito um estudo de propagação de erros utilizando-se a equação (2), que empregamos na determinação da constante de formação do complexo CuN_3^+ . Para isso, consideramos o valor da constante K uma função das concentrações de Cu^{2+} e N_3^- , do pH e da absorbância.

$$K = K(C_{\text{Cu}^{2+}}, C_{\text{N}_3^-}, \text{pH}, A)$$

Assim, da equação (20):

$$(\Delta K)^2 = (\Delta K_A)^2 + (\Delta K_B)^2 + (\Delta K_C)^2 + (\Delta K_D)^2$$

E, da equação (21)

$$K_A = \left(\frac{\partial K}{\partial A} \right) \Delta A \quad (21a)$$

$$K_B = \left(\frac{\partial K}{\partial C_{\text{N}_3^-}} \right) \Delta C_{\text{N}_3^-} \quad (21b)$$

$$K_C = \left(\frac{\partial K}{\partial C_{Cu^{2+}}} \right) \Delta C_{Cu^{2+}} \quad (21c)$$

$$K_D = \left(\frac{\partial K}{\partial pH} \right) \Delta pH \quad (21d)$$

Pela equação (2) podemos calcular as derivadas parciais que contém as derivadas parciais ∂K nas equações 21a, 21b, 21c e 21d. Isto pode ser feito através de um incremento finito (ΔX) em cada uma das variáveis independentes, ou seja, vamos considerar que $\frac{\partial K}{\partial A} \cong \frac{\Delta K}{\Delta A}$, por exemplo. Em todos os casos, por simplicidade, usamos um incremento de 1%.

Dessa maneira obtém o valor de ∂K fazendo-se a diferença entre o valor de K considerado verdadeiro e o valor de K obtido pela introdução de 1% de incremento em cada variável considerada. O valor de K é sempre calculado pela equação (2).

ΔA , $\Delta C_{Cu^{2+}}$, $\Delta C_{N_3^-}$ e ΔpH são as diferenças entre os valores de A, $C_{Cu^{2+}}$, $C_{N_3^-}$ e pH que sofreram uma perturbação de 1% e os valores dessas mesmas grandezas considerados verdadeiros e que são os obtidos experimentalmente.

Os valores de ΔA , $\Delta C_{Cu^{2+}}$, $\Delta C_{N_3^-}$ e ΔpH , usados nos cálculos de ΔK_A , ΔK_B , ΔK_C e ΔK_D , são os erros cometidos experimentalmente e que nós admitimos como sendo uma estimativa do desvio padrão dessas grandezas.

Para se recalcular o valor de K pela introdução do incremento de 1% nos valores dos quais K é uma função, a equação (2) adquiriu a forma:

$$\frac{1}{K} = \frac{\epsilon(C_{Cu^{2+}} - [CuN_3^+])C_{N_3^-}}{A(1 + [H^+]/K_{HN_3})} - \frac{(C_{Cu^{2+}} - [CuN_3^+])}{1 + [H^+]/K_{HN_3}}$$

$$\text{Fazendo-se } M = \frac{\epsilon(C_{Cu^{2+}} - [CuN_3^+])C_{N_3^-}}{A(1 + [H^+]/K_{HN_3})} \text{ e}$$

$$N = \frac{C_{Cu^{2+}} - [CuN_3^+]}{1 + [H^+]/K_{HN_3}}, \text{ o valor de K é obtido pela relação:}$$

$$K = \frac{1}{M - N}.$$

Na tabela 16 estão os valores de $K_{CuN_3^+}$ obtidos com a introdução de incrementos de 1% nos valores de A , $C_{Cu^{2+}}$, $C_{N_3^-}$ e pH , empregando-se uma solução cujos dados estão na tabela 1. Os valores de A , $C_{Cu^{2+}}$, $C_{N_3^-}$ e pH correspondentes a essa solução são também mostrados na tabela 16.

Admitimos uma estimativa de 0,5% nas medidas de absorvância (ΔA), baseado em medidas experimentais.

Para concentrações ($\Delta C_{Cu^{2+}}$, $\Delta C_{N_3^-}$), admitimos uma estimativa do desvio padrão de 0,6%, levando-se em conta padronizações e diluições.

Nas medidas de pH , a estimativa do desvio padrão admitida (ΔpH), foi de $\pm 0,02$ unidades, baseado em medidas experimentais.

O valor da constante de formação do complexo CuN_3^+ considerado verdadeiro ($K_{CuN_3^+}^0$) é o obtido experimentalmente, como pode-se ver na tabela 3, que é $1,61 \cdot 10^2$. Os valores de ϵ em cada comprimento de onda utilizado também retiramos da tabela 3.

Na tabela 17 são mostrados os resultados dos cálculos para se obter o desvio padrão ΔK pelo estudo de propagação de erros.

Dessa forma, encontramos pelo estudo de propagação de erros um desvio padrão ΔK igual a ± 4 , enquanto que o desvio padrão obtido experimentalmente foi de ± 3 , conforme podemos ver na tabela 3.

Fizemos a seguir o cálculo do desvio padrão da atividade molar do complexo CuN_3^+ , pelo estudo de propagação de erros, da mesma maneira que o cálculo feito para a constante de formação desse mesmo complexo.

TABELA 16

Estudo de propagação de erros na determinação da constante de formação do complexo CuN_3^+ empregando-se a equação (2)

	350	360	365	370	375	380	390	400 nm
Absorbância	0,359	0,420	0,433	0,434	0,423	0,398	0,325	0,243
Incremento em A	M 7,967 N 3,836	M 6,821 N 3,285	M 6,611 N 3,208	M 6,601 N 3,192	M 6,764 N 3,300	M 7,185 N 3,502	M 8,807 N 4,292	M 11,785 N 5,806
"	" $\text{C}_{\text{N}_3^-}$ 8,140	" 3,837	" 6,952	" 3,283	" 6,746	" 3,211	" 6,732	" 3,194
"	" $\text{C}_{\text{Cu}^{2+}}$ 8,143	" 3,877	" 6,959	" 3,320	" 6,749	" 3,244	" 6,735	" 3,227
"	" PH 8,180	" 3,895	" 6,991	" 3,335	" 6,779	" 3,259	" 6,770	" 3,244

	162	163	165	164	167	167	167	170
Incremento em A	162	163	165	164	167	167	167	170
"	" $\text{C}_{\text{N}_3^-}$ 156	" 157	" 159	" 158	" 161	" 160	" 160	" 164
"	" $\text{C}_{\text{Cu}^{2+}}$ 157	" 158	" 160	" 159	" 162	" 162	" 162	" 166
"	" PH 157	" 157	" 160	" 158	" 161	" 161	" 161	" 165

$$\text{C}_{\text{Cu}^{2+}} = 6,885 \cdot 10^{-3} \quad \text{PH} = 5,23 \quad \text{M} = \frac{\text{C}_{\text{Cu}^{2+}} - [\text{CuN}_3^+]}{A(1 + [\text{H}^+]/K_{\text{HN}_3})} \quad \text{N} = \frac{\text{C}_{\text{Cu}^{2+}} - [\text{CuN}_3^+]}{1 + [\text{H}^+]/K_{\text{HN}_3}}$$

$$\text{C}_{\text{N}_3^-} = 5,060 \cdot 10^{-4} \quad K_{\text{HN}_3} = 3,64 \cdot 10^{-5}$$

TABELA 17

Estudo de propagação de erros na determinação da constante de formação do complexo CuN_3^+ utilizando-se a equação (2)

	350	360	365	370	375	380	390	400 nm
incremento em A								
ΔK	1	2	4	3	6	6	6	9
ΔA	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,003	0,002
ΔA	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001
ΔK_A	0,5	1,0	2,0	1,5	3,0	3,0	4,0	4,5
incremento em $\text{C}_{\text{N}_3^-}$								
ΔK	5	4	2	3	0	1	1	3
$\Delta \text{C}_{\text{N}_3^-}^{10^{-4}}$	0,051	0,051	0,051	0,051	0,051	0,051	0,051	0,051
$\Delta \text{C}_{\text{N}_3^-}^{10^{-4}}$	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030
ΔK_B	2,9	2,4	1,2	1,8	0,0	0,6	0,6	1,8
incremento em $\text{C}_{\text{Cu}^{2+}}$								
ΔK	4	3	1	2	1	1	1	5
$\Delta \text{C}_{\text{Cu}^{2+}}^{10^{-3}}$	0,069	0,069	0,069	0,069	0,069	0,069	0,069	0,069
$\Delta \text{C}_{\text{Cu}^{2+}}^{10^{-3}}$	0,041	0,041	0,041	0,041	0,041	0,041	0,041	0,041
ΔK_C	2,4	1,8	0,6	1,2	0,6	0,6	0,6	3,0
incremento em pH								
ΔK	4	4	1	3	0	0	0	4
ΔpH	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
ΔpH	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
ΔK_D	1,6	1,6	0,4	1,2	0,0	0,0	0,0	1,6
ΔK	4,1	3,5	2,4	2,9	3,0	3,1	4,1	5,9

$$\Delta K_{\text{médio}} = \pm 4$$

A avaliação do desvio padrão da absortividade molar do complexo CuN_3^+ , conforme já afirmamos, não pode ser feita só pelo emprego da equação (2).

Nesse cálculo há necessidade de se usar primeiro a equação (1) e a seguir a equação (2). Nesse caso a equação (1) toma a forma:

$$\frac{\epsilon' C_{\text{Cu}^{2+}} C_{\text{N}_3^-}}{A(1 + [\text{H}^+]/K_{\text{HN}_3})} = \frac{C_{\text{Cu}^{2+}}}{1 + [\text{H}^+]/K_{\text{HN}_3}} + \frac{1}{K}$$

Fazendo-se $M' = \frac{C_{\text{Cu}^{2+}} C_{\text{N}_3^-}}{A(1 + [\text{H}^+]/K_{\text{HN}_3})}$ e $N' = \frac{C_{\text{Cu}^{2+}}}{1 + [\text{H}^+]/K_{\text{HN}_3}} + \frac{1}{K}$, obtém-se em primeira aproximação a absortividade molar ϵ' , pela relação $\epsilon' = \frac{N'}{M'}$.

O valor refinado da absortividade molar obtém-se empregando-se a seguir a equação (2), onde teremos:

$$M = \frac{(C_{\text{Cu}^{2+}} - [\text{CuN}_3^+]) C_{\text{N}_3^-}}{A(1 + [\text{H}^+]/K_{\text{HN}_3})} \text{ e } N = \frac{C_{\text{Cu}^{2+}} - [\text{CuN}_3^+]}{1 + [\text{H}^+]/K_{\text{HN}_3}} + \frac{1}{K} \text{ e a ab}$$

sortividade molar é obtida pela relação: $\epsilon = \frac{N}{M}$.

Do mesmo modo que para K, consideramos ϵ uma função de A, $C_{\text{N}_3^-}$, $C_{\text{Cu}^{2+}}$ e pH.

$$\epsilon = (A, C_{\text{N}_3^-}, C_{\text{Cu}^{2+}}, \text{pH})$$

Na tabela 18 estão os valores de ϵ obtidos para cada incremento de 1% introduzido, assim como os dados necessários ao cálculo do desvio padrão $\Delta\epsilon$.

O valor considerado verdadeiro para a absortividade molar em 370 nm e que foi usado nos cálculos de $\Delta\epsilon$ é igual a $1,70 \cdot 10^3$. Este valor é o valor obtido experimentalmente e foi retirado da tabela 3.

Consideramos que o valor do desvio padrão para a ab

TABELA 18

Estudo de propagação de erros na determinação da absortividade molar da espécie CuN_3^+ empregando-se a equação (2)

A	pH	$1 + [\text{H}^+]/K_{\text{HN}_3}$	M'	N'	$\epsilon \cdot 10^3$	M	N	$\epsilon \cdot 10^3$
incremento em A	0,438	5,23	1,162	6,845	12,636	1,85	2,368	6,609
incremento em $\text{C}_{\text{N}_3^-}$	0,434	5,28	1,162	6,978	12,636	1,81	2,398	6,735
incremento em $\text{C}_{\text{Cu}^{2+}}$	0,434	5,23	1,162	6,977	12,696	1,82	2,385	6,738
incremento em pH	0,434	5,28	1,144	7,017	12,729	1,81	2,398	6,772

$\Delta \epsilon \cdot 10^{-3}$	ΔA	$\Delta \text{C}_{\text{N}_3^-}$	...	ΔA	$\Delta \text{C}_{\text{N}_3^-}$	...	$(\Delta \epsilon, \Delta \text{C}_{\text{N}_3^-}) \cdot 10^{-3}$
incremento em A	0,02	0,004		0,002			0,010
incremento em $\text{C}_{\text{N}_3^-}$	0,01	0,051	10^{-4}	0,030	10^{-4}		0,006
incremento em $\text{C}_{\text{Cu}^{2+}}$	0,00	0,069	10^{-3}	0,041	10^{-3}		0,000
incremento em pH	0,01	0,05		0,02			0,004

$\lambda = 370 \text{ nm}$ $\epsilon^\circ_{370 \text{ nm}} = 1,79 \cdot 10^3$ $\text{C}_{\text{Cu}^{2+}} = 6,885 \cdot 10^{-3}$ $\text{C}_{\text{N}_3^-} = 5,060 \cdot 10^{-4}$ $K_{\text{CuN}_3^+} = 1,61 \cdot 10^2$

$$M' = \frac{\text{C}_{\text{Cu}^{2+}} + \frac{\text{C}_{\text{N}_3^-}}{A(1 + [\text{H}^+]/K_{\text{HN}_3})}}{1 + [\text{H}^+]/K_{\text{HN}_3}} + \frac{1}{K}$$

$$M = \frac{(\text{C}_{\text{Cu}^{2+}} - [\text{CuN}_3^+]) \text{C}_{\text{N}_3^-}}{A(1 + [\text{H}^+]/K_{\text{HN}_3})} + \frac{1}{K}$$

$$N = \frac{\text{C}_{\text{Cu}^{2+}}}{1 + [\text{H}^+]/K_{\text{HN}_3}} + \frac{1}{K}$$

sortividade molar, $\Delta\epsilon = 0,01 \cdot 10^3$, obtido pelo estudo de propagação de erros em 370 nm, seja aproximadamente igual ao valor do desvio padrão da absortividade molar da espécie CuN_3^+ em cada comprimento de onda utilizado na tabela 3.

V.h. - Estudo de propagação de erros na determinação da constante de formação do complexo MnN_3^+ empregando-se CuN_3^+ como complexo auxiliar

Fizemos esse estudo empregando o método no qual se utilizam as equações (4) a (17). Procedemos para o cálculo do desvio padrão ΔK da constante de formação do complexo MnN_3^+ de maneira análoga ao cálculo do desvio padrão ΔK do complexo CuN_3^+ , empregando-se as equações (20) e (21).

Assim sendo, consideramos a constante de formação da espécie MnN_3^+ uma função da absorbância, do pH, das concentrações de Cu^{2+} , Mn^{2+} , N_3^- , da absortividade molar e da constante de formação K do complexo CuN_3^+ , uma vez que erros nesses valores afetarão a constante de formação da espécie MnN_3^+ .

$$K_{\text{MnN}_3^+} = K_{\text{MnN}_3^+}(A, \text{pH}, C_{\text{Cu}^{2+}}, C_{\text{Mn}^{2+}}, C_{\text{N}_3^-}, \epsilon, K_{\text{CuN}_3^+})$$

Na tabela 19 estão os dados necessários aos cálculos referentes à propagação de erros na constante de formação do complexo MnN_3^+ . Esses cálculos referem-se a uma solução empregada na determinação da constante de formação do complexo MnN_3^+ , cujos dados experimentais se encontram na tabela 5.

Os valores de absorbância e da absortividade molar da espécie CuN_3^+ usados, são os do comprimento de onda de 370 nm.

Consideramos como desvio padrão da constante de for

TABELA 19

Estudo de propagação de erros na determinação da constante de formação da espécie Mn^{2+} , empregando-se CuN_3^+ como complexo auxiliar

	$[\text{CuN}_3^+]10^4$	$\text{CuN}_3^- \cdot 10^4$	$([\text{N}_3^-] + [\text{MnN}_3])10^4$	$[\text{MnN}_3^+] \cdot 10^4$	K
incremento em A	1,352	3,709	2,357	1,351	5
incremento em pH	1,340	3,642	2,302	1,418	4,8
incremento em Cu^{2+}	1,340	3,651	2,311	1,409	4,8
incremento em Cu^{2+}	1,340	3,675	2,335	1,385	4,6
incremento em N_3^-	1,340	3,675	2,335	1,436	4,8
incremento em $\text{K}_{\text{CuN}_3^+}$	1,340	3,663	2,322	1,397	4,7
incremento em $\xi_{\text{CuN}_3^+}$	1,326	3,650	2,324	1,410	4,7

	ΔK	$\Delta A, \Delta \text{CuN}_3^-, \dots$	$\Delta A, \Delta \text{N}_3^-, \dots$	$\Delta K_A, \Delta K_B, \dots$
incremento em A	0,1	0,002	0,001	0,05
incremento em pH	0,2	0,05	0,02	0,08
incremento em Cu^{2+}	0,2	$0,042 \cdot 10^{-3}$	$0,026 \cdot 10^{-3}$	0,12
incremento em Mn^{2+}	0,0	$0,015 \cdot 10^{-1}$	$0,09 \cdot 10^{-2}$	0,0
incremento em N_3^-	0,2	$0,051 \cdot 10^{-4}$	$0,030 \cdot 10^{-4}$	0,12
incremento em $\text{K}_{\text{CuN}_3^+}$	0,1	2	4	0,2
incremento em $\xi_{\text{CuN}_3^+}$	0,1	$0,02 \cdot 10^3$	$0,01 \cdot 10^3$	0,05

$K_{\text{MnN}_3^+} = 4,6$
 $\Delta K = \pm 0,3$

$$\xi = 370 \text{ nm}, \text{CuN}_3^{2+} = 1,472 \cdot 10^{-1}, \text{Cu}^{2+} = 4,237 \cdot 10^{-3}, \text{CuN}_3^- = 5,060 \cdot 10^{-4}, A = 0,270 \quad \text{pH} = 5,26$$

mação do complexo CuN_3^+ o valor de ± 4 , que é o desvio padrão ΔK calculado pelo estudo de propagação de erros, conforme se vê na tabela 17. Admitmos, da mesma maneira, como desvio padrão de ϵ o valor de $\pm 0,01 \cdot 10^3$, que se encontra na tabela 18. Os demais desvios padrões estimados para os valores dos quais $K_{\text{MnN}_3^+}$ é uma função, são os mesmo considerados para o cálculo do desvio padrão ΔK da espécie CuN_3^+ .

Na tabela 20 encontram-se os resultados dos cálculos dos desvio padrão ΔK obtidos pelo estudo de propagação de erros para a espécie MnN_3^+ , empregando-se agora todas as soluções utilizadas na determinação da constante de formação do complexo MnN_3^+ , cujos dados estão na tabela 5. Os cálculos foram feitos na sequência que essas soluções foram usadas nas tabelas 5 e 6.

Empregamos nestes cálculos os mesmos valores de dA , $d\text{pH}$, $d^{\text{C}}_{\text{Cu}^{2+}}$, $d^{\text{C}}_{\text{Mn}^{2+}}$, $d^{\text{C}}_{\text{N}_3^-}$, $d\epsilon$, $d^{\text{K}}_{\text{CuN}_3^+}$ e ΔA , ΔpH , $\Delta^{\text{C}}_{\text{Cu}^{2+}}$, $\Delta^{\text{C}}_{\text{Mn}^{2+}}$, $\Delta^{\text{C}}_{\text{N}_3^-}$, $\Delta\epsilon$, $\Delta^{\text{K}}_{\text{CuN}_3^+}$, usados nos cálculos referentes à tabela 19.

Os valores de dK usados para cada solução, não foram agora obtidos pelo emprego do incremento de 1%, como sempre foi feito nos casos anteriores. Eles foram calculados em cada caso fazendo-se a diferença entre o valor de K considerado verdadeiro e os valores de K obtidos para cada solução em 370 nm, e que se encontram na tabela 6. O valor da constante de formação do complexo MnN_3^+ considerado verdadeiro igual a 4,6, é o K médio obtido com todos os dados da tabela 6.

Obtivemos então um desvio padrão ΔK de $\pm 0,2$ pelos cálculos da tabela 19, e pelos cálculos da tabela 20, onde empregamos todas as soluções, um ΔK de $\pm 0,3$. O desvio padrão obtido experimentalmente foi de $\pm 0,2$, conforme mostra a ta

TABELA 20

Estudo de propagação de erros na determinação da constante de formação do complexo MnN_3^+ empregando-se a espécie CuN_3^+ como complexo auxiliar

ΔK para cada solução	0,3	0,3	0,2	0,4	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2
$\Delta A, \Delta pH, \dots$	$\Delta K_A, \Delta K_B, \Delta K_C, \dots$															
incremento em A	0,002	0,001	0,15	0,00	0,10	0,20	0,10	0,10	0,05	0,05	0,05	0,10	0,10	0,10	0,05	0,10
incremento em pH	0,05	0,02	0,12	0,00	0,08	0,16	0,08	0,08	0,04	0,04	0,04	0,08	0,08	0,08	0,04	0,08
incremento em $C_{Cu^{2+}}$	$0,042 \cdot 10^3$	$0,026 \cdot 10^3$	0,19	0,00	0,12	0,25	0,12	0,12	0,06	0,06	0,06	0,12	0,12	0,12	0,06	0,12
incremento em $C_{Mn^{2+}}$	0,0015	0,0009	0,18	0,00	0,12	0,24	0,12	0,12	0,06	0,06	0,06	0,12	0,12	0,12	0,06	0,12
incremento em $C_{N_3^-}$	$0,051 \cdot 10^4$	$0,030 \cdot 10^4$	0,18	0,00	0,12	0,24	0,12	0,12	0,06	0,06	0,06	0,12	0,12	0,12	0,06	0,12
incremento em $X_{CuN_3^+}$	2	4	0,60	0,00	0,40	0,80	0,40	0,40	0,20	0,20	0,20	0,40	0,40	0,40	0,20	0,40
incremento em CuN_3^+	$0,02 \cdot 10^3$	$0,01 \cdot 10^3$	0,15	0,00	0,10	0,20	0,10	0,10	0,05	0,05	0,05	0,10	0,10	0,10	0,05	0,10
ΔK para cada solução	0,7 0,0 0,5 1,0 0,5 0,5 0,2 0,2 0,2 0,2 0,5 0,5 0,5 0,2 0,2 0,5 0,5															

$$\Delta K_{\text{médio}} = \pm 0,4$$

bela 6.

Estudo análogo ao feito para a espécie CuN_3^+ foi feito para a espécie CoN_3^+ , onde pelo estudo de propagação de erros encontramos um ΔK de $\pm 0,1$, enquanto que o experimental, conforme tabela 9, é de $\pm 0,03$. Para a absortividade molar, em 290 nm encontramos um desvio padrão $\Delta \epsilon$ de $\pm 0,03 \cdot 10^2$.

Também fizemos um estudo análogo para a espécie MnN_3^+ , empregando-se o complexo CuN_3^+ como complexo auxiliar e obtivemos pelo estudo de propagação de erros um ΔK de $\pm 0,5$, enquanto que o encontrado experimentalmente foi de $\pm 0,3$.

V.c. - Conclusão

Os resultados obtidos pelo estudo de propagação de erros, dos desvios padrões das constantes de formação dos complexos estudados, quando comparados com os desvios padrões das constantes calculados experimentalmente, nos asseguram que a precisão obtida com os métodos empregados seja considerada boa em todos os casos, uma vez que os calculados experimentalmente estão dentro da ordem de grandeza dos calculados pela propagação de erros.

O estudo de propagação de erros também nos permitiu estimar o desvio padrão das absortividades molares das espécies CuN_3^+ e CoN_3^+ . Por outro lado, isso não era possível de ser feito com a aplicação da equação 2, uma vez que um único valor e não um valor médio é obtido para a absortividade molar em cada comprimento de onda.

VI - DETALHES EXPERIMENTAIS

VI.a - Perclorato de sódio

O perclorato de sódio foi preparado pelo tratamento de carbonato de sódio com ácido perclórico conforme indicação da literatura (22). A padronização foi feita pela passagem de 0,5 ml de perclorato de sódio através de uma resina catiônica (Dowex - WX8) e o ácido liberado foi titulado com solução padronizada de hidróxido de sódio. Assim obteve-se uma solução 8,016 M, de onde se pipetou quantidades convenientes para o acerto de força iônica das diversas soluções empregadas.

Foi comprovado com nitrato de prata a ausência de cloreto e com iodeto a ausência de oxidantes.

VI.b - Azoteto de sódio

Foi feita a purificação do azoteto de sódio, visando eliminar impurezas devido ao ferro e hidróxido de sódio, usualmente presentes em baixo teor.

Dissolveu-se então o sal em água, a cerca de 90°C, até atingir-se a saturação. Filtrou-se e a seguir adicionou-se igual volume de álcool etílico. O sal separado após resfriamento, foi recolhido por filtração e lavado em álcool etílico, deixando-se em dessecador a vácuo com cloreto de cálcio. A seguir, deixou-se a substância na estufa a 110°C, durante algumas horas. Preparou-se uma solução desse sal fazendo-se a sua padronização pelo tratamento de um volume conhecido da

mesma, com solução padrão de ácido perclórico. A solução a seguir foi fervida visando-se eliminar o ácido azotídrico e o excesso de ácido perclórico foi titulado com solução de hidróxido de sódio. Obteve-se então um título de 0,1012 M para a solução de azoteto de sódio.

VI.c - Perclorato de cobre

O perclorato de cobre foi preparado a partir da reação de óxido de cobre com ácido perclórico 20%, até o ponto em que ainda restava um pequeno resíduo de óxido de cobre sem se dissolver, sendo em seguida filtrado. O perclorato de cobre foi cristalizado por evaporação a água e após o resfriamento foi filtrado. O sal recolhido foi recristalizado dessa mesma maneira. Em seguida preparou-se uma solução com o perclorato obtido, cuja padronização foi feita com solução padrão de EDTA, segundo procedimento descrito por Flaschka⁽²³⁾. Dessa maneira obteve-se uma solução 0,05296 M em ions Cu^{2+} .

VI.d - Perclorato de manganês

O perclorato de manganês foi preparado a partir da reação de ácido perclórico 20% com carbonato de manganês, até o ponto em que restava um pequeno resíduo de carbonato que não se dissolveu. Após a filtração, foi feita a cristalização por evaporação a pressão reduzida, à temperatura de cerca de 30°C, em evaporador Flasch da Buchler Instrumentos. O sal recolhido por filtração foi em seguida recristalizado dessa mesma maneira.

Esse procedimento de cristalização é bem mais rápi

do do que o usualmente empregado, onde o perclorato de manganes é cristalizado em água, por evaporação em dessecador com sílica gel à pressão reduzida.

Com o perclorato obtido foi preparada uma solução estoque, que foi padronizada com EDTA, segundo indicação de Shwarzembach e Flaschka^(), obtendo-se um título de 0,7360 M.

VI.e - Perclorato de cobalto

Foi preparado pelo tratamento de carbonato de cobalto, isento de níquel, com ácido perclórico 20% até o ponto em que resta um pequeno resíduo de carbonato de cobalto sem dissolver, que é então filtrado. O perclorato de cobalto foi cristalizado por evaporação em água e recristalizado dessa mesma maneira, até ter-se uma solução que não absorvesse na região do ultra violeta. A padronização foi feita com EDTA⁽²³⁾. Obteve-se então uma solução 0,4615 M em íons de cobalto (II), a partir da qual foram feitas as diluições necessárias.

VI.f - ADRELHAGEM

VI.f.1 - Espectrofotômetro

As medidas de absorbância foram executadas em um espectrofotômetro Zeiss, modelo PMQ II, empregando-se cubas de sílica de 1,00 cm de espessura.

VI.f.2 - Potenciômetro

Para as medidas de pH foi usado um potenciômetro

"Metrohn", com um eletrodo de vidro combinato em um só conjunto, com um eletrodo de calomelano saturado de cloreto de sódio. Nos casos em que as medidas de pH foram usadas para se calcular a concentração de íons H^+ , o eletrodo de vidro foi calibrado com solução de ácido perclórico de concentração conhecida, com a mesma força iônica das soluções cujo pH se queria medir.

Em sequência a trabalhos anteriores, visando o conhecimento das constantes de estabilidade de monoazido complexos de metais de transição, da série que vai do Mn(II) ao Zn(II), procedeu-se a estudo cujos tópicos principais são os seguintes:

1) Inicialmente reestudamos a espécie CuN_3^+ , onde determinamos a sua constante de formação pelo método de Mc Connell e Davidson, em força iônica 1,0 e temperatura de 25°C, em razão dessa espécie ter sido escolhida como complexo auxiliar para o estudo da espécie MnN_3^+ , por um método espectrofotométrico de deslocamento, nessas mesmas condições.

2) Estudamos a seguir a formação da espécie MnN_3^+ , empregando-se a espécie CuN_3^+ como complexo auxiliar e determinamos a sua constante de formação por um método espectrofotométrico de deslocamento, que foi por nós proposto.

3) Estudo idêntico ao anterior foi feito usando-se a espécie CoN_3^+ como complexo auxiliar, com o objetivo de se confirmar o valor da constante de formação da espécie MnN_3^+ , obtido pelo emprego da espécie CuN_3^+ como complexo auxiliar, como um teste para o método utilizado.

4) Ainda usando-se a espécie CoN_3^+ como complexo auxiliar, determinamos a constante de formação do complexo MnN_3^+ empregando-se o "método do indicador colorimétrico" usado por Yatsimirskii, visando-se eliminar quaisquer dúvidas quanto ao emprego do método que propusemos.

5) Foi feito um estudo de propagação de erros dos métodos empregados, com o objetivo de se obter segurança quanto às precisões obtidas para os valores das constantes de for

mação das espécies estudadas. Além disso esse estudo nos permi
tiu avaliar o desvio padrão das absortividades molares das es
pécies CuN_3^+ e CoN_3^+ .

SUMMARY

The stability constants of the monoazide complexes of some transition metal ions in the series Mn(II) to Zn(II) have been determined by various authors. The present work is a sequel to this study, consisting of the following topics:

1 - The stability constant of the CuN_3^+ species was determined spectrophotometrically by the McConnell and Davidson method in ionic strength 1,0 and at 25°C. This procedure was necessary because the CuN_3^+ species was employed as the auxiliary complex in the study of the MnN_3^+ species under the above conditions of ionic strength and temperature.

2 - The stability constant of the MnN_3^+ species was determined spectrophotometrically, by a displacement method proposed by us, in ionic strength 1,0 at 25°C. This determination involves the utilization of the CuN_3^+ as auxiliary complex.

3 - The stability constant of the MnN_3^+ species was redetermined by the same method and under the same conditions of ionic strength and temperature by using the CoN_3^+ species as auxiliary complex. The objective of this determination was to eliminate some doubt with respect to the method proposed by us.

4 - The stability constant of the MnN_3^+ species was determined under the same conditions of ionic strength and temperature by the Yatsimirskii method with the objective of checking the validity of the method employed by us.

5 - A study of propagation of errors involved in the method employed by us was performed. One of the objectives of this study was to obtain assurance with respect to the precision obtained in our study. On the other hand, this study made possible the evaluation of the standard deviation of the molar absorptivities of the CuN_3^+ and CoN_3^+ species.

VIII - BIBLIOGRAFIA

- 1) W. BECK, W. FEHLHAMMER, P. POLLMANN, E. SHUIERER e K. FELDL, Chem. Ber., 100, 2335(1967)
- 2) H.H. SCHMIDTKE e D. GARTHOFF, J. Am. Chem. Soc., 89, 1317(1967)
- 3) K. BOWMAN e Z. DORI, Inorg. Chem., 9, 397(1970)
- 4) P. SENISE e O.E.S. GODINHO, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 3641 (1970)
- 5) E.F.A. NEVES e L.R. SANT'AGOSTINHO, Analytica Chim. Acta, 49, 591(1970)
- 6) F. MAGGIO, V. ROMANO e L. PELLERITO, J. Eletroanal. Chem., 15, 227(1967)
- 7) G. SAINI e G. OSTACOLI, J. Inorg. Nucl. Chem., 8, 346(1958)
- 8) H. McCONNELL e N. DAVIDSON, J. Am. Chem. Soc., 72, 966(1950)
- 9) H.K. EL SHAMY e N.F. NASSAR, J. Inorg. Nucl. Chem., 16, 124 (1960)
- 10) F. MAGGIO, V. ROMANO e L. PELLERITO, Ann. Chem. (Roma), 57, 191(1967)
- 11) P. SENISE e E.F.A. NEVES, Analytica Chim. Acta, 48, 177(1969)
- 12) P. SENISE e E.F.A. NEVES, J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 351(1971)
- 13) E. de OLIVEIRA, "Aproveitamento analítico da reação cobre (II)-azoteto, equilíbrios e dados termodinâmicos", tese orientada por E.F.A. NEVES, Instituto de Química, USP, 1974
- 14) K.B. YATSIMIRSKII e V.D. DORABLEVA, J. Inorg. Chem., (USSR), 339(1958)
- 15) O.E.S. GODINHO, "Estudos de reação de íons metálicos com íons azoteto em solução aquosa e seu aproveitamento analítico", Tese orientada por P. SENISE, F.F.C.L., U.S.P., São Paulo (1969)

- 16) E. de OLIVEIRA e E.F.A.NEVES, comunicação pessoal
- 17) E.A.BURNS e F.D.CHANG, J.Phys.Chem., 63, 1314(1959)
- 18) K.B.YATSIMIRSKII e V.P.VASIL'EV, "Instability constants of Complex Compounds," p.62, Pergamon Press, Oxford (1960)
- 19) H.IRVING e R.J.P.WILLIAMS, J.Chem.Soc., 3192(1953)
- 20) G.L.SQUIRES, "Practical Physics", p.36, Mc Graw-Hill, London (1968)
- 21) E.M.PUGH e G.H.WINSLOW, "The Analysis of Physical Measurements", p.119, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, (1966)
- 22) H.H.Willard e G.F.SMITH, J.Am.Chem.Soc., 44, 2816(1922)
- 23) H.A.FLASCHKA, "EDTA Titrations", 2a.Ed., p.66, Pergamon Press, Oxford (1964)
- 24) G.SHWARZENBACH e H.A.FLASCHKA, "Complexometric Titrations", 2a.Ed., p.234, Methuen & Co.Ltd., London(1969)
- 25) A.I.VOGEL, "Quantitative Inorganic Analysis", 3a.Ed., p.443, Longman, London, (1961)